

СОДЕРЖАНИЕ

Том 57, номер 1, 2021

Физико-химические процессы на межфазных границах

Термодинамика и проблемы учета деформаций пористых адсорбентов <i>Ю. К. Товбин</i>	3
Адсорбция метана на микропористом углеродном адсорбенте из термохимически активированной древесины <i>А. А. Фомкин, Б. А. Дубовик, Н. В. Лимонов, А. А. Прибылов, А. Л. Пулин, И. Е. Меньщиков, А. В. Школин</i>	19
Термодинамика адсорбции на нанопористых кремнеземах с привитым метилсилоксаном и смачиваемость <i>Т. М. Рощина, Н. К. Шония</i>	25
Сорбция мезо-фенилпорфирин йодида на пленочных композитах полистирол/бентонит <i>О. В. Алексеева, А. Н. Родионова, С. А. Сырбу, Н. А. Багровская, А. В. Носков</i>	33
Выявление закономерностей сорбционного связывания ионов кадмия пектиновыми веществами из водных растворов <i>С. В. Алеева, О. В. Лепилова, С. А. Кокшаров</i>	41
Влияние последовательности нанесения модифицирующих компонентов на защитные свойства химического поглотителя аммиака <i>Е. А. Спиридонова, В. О. Ротко, В. В. Самонин, М. Л. Подвязников</i>	50

Наноразмерные и наноструктурированные материалы и покрытия

Окисление железа в смеси с поликарбонатом после пластического деформирования под высоким давлением <i>В. А. Жорин, М. Р. Киселев, В. В. Высоцкий, В. А. Котенев</i>	57
Исследование состава и структуры слоя твердого электролита, сформированного на поверхности электродного материала на основе нанокompозита SnO _x /Sn@MWCNTs <i>П. М. Корусенко, С. Н. Несов, В. В. Болотов, С. Н. Поворознюк, Е. О. Федоровская</i>	65
Емкостная деионизация воды с электродами из нанопористого активированного угля и катионо-анионообменной мембраной мозаичной структуры <i>Ю. М. Вольфович, А. А. Михалин, А. Ю. Рычагов, М. М. Кардаш</i>	74

Новые вещества, материалы и покрытия

Физико-химические и биоцидные свойства покрытий никель—олово и никель—олово—диоксид титана <i>А. В. Пянко, И. В. Макарова, Д. С. Харитонов, И. С. Макеева, Д. С. Сергиевич, А. А. Черник</i>	86
Радиационно-химическое восстановление ионов Cu ²⁺ в водном растворе <i>Г. Л. Быков, Б. Г. Ершов</i>	94
Исследование продуктов радиолиза системы “ТБФ—Изопар—HNO ₃ ” до и после регенерации карбонатами органических оснований <i>З. В. Дживанова, М. И. Кадыко, Ю. В. Никитина, А. В. Родин, Е. В. Белова</i>	99

Физико-химические проблемы защиты материалов

Проблемы гидродинамической коррозии в мультифазных трубопроводах <i>Г. Г. Исмайлов, Э. Х. Искендеров, Ф. Б. Исмайлова</i>	106
--	-----

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ
НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ**

УДК 541.12+536.77

**ТЕРМОДИНАМИКА И ПРОБЛЕМЫ УЧЕТА ДЕФОРМАЦИЙ
ПОРИСТЫХ АДСОРБЕНТОВ**

© 2021 г. Ю. К. Товбин*

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Ленинский пр., 31, Москва, 119991 Россия*

**e-mail: tovbinyk@mail.ru*

Поступила в редакцию 28.02.2020 г.

После доработки 01.03.2020 г.

Принята к публикации 06.03.2020 г.

Адсорбат может одновременно влиять на внешнюю и внутреннюю поверхность адсорбента, меняя объем образца с фиксированным количеством адсорбента. Этот процесс обсуждается с позиций механики сплошных сред, термодинамики и молекулярных моделей. Микроскопическая теория твердых тел выделяет внешние и внутренние деформации, что позволяет связать механические характеристики с адсорбционными. На основе модели решеточного газа сформулированы основы двухуровневых структурных моделей деформируемых пористых тел, которые обеспечивают самосогласованное описание изменения их объема и изотерм адсорбции как функции внешнего давления адсорбата при фиксированной температуре. Для простоты изложения схемы расчета принята соизмеримость размеров атомов твердого тела и компонентов мобильной фазы адсорбата. Молекулярный уровень отражает собственный объем молекул и их латеральное взаимодействие в квазихимическом приближении. Надмолекулярный уровень модели представлен в виде гранулы/зерна пористого материала с заданной функцией распределения связанных между собой пор разного типа и размера. Показана взаимосвязь внутренних деформаций и неравновесности состояния твердого тела. На примере модуля сжатия рассмотрена методика расчета локальных механических модулей с учетом внутренних и внешних деформаций, характеризующих механические свойства твердых тел. Методика учитывает влияние неравновесности адсорбента на изотермы и величину объема адсорбента. Предложенный подход может быть также применен к родственным системам, в которых поглощение высокодисперсными веществами активных мобильных растворов приводит к изменению их объема.

Ключевые слова: термодинамика твердого тела, механические модули, адсорбция, микроскопическая теория, модель решеточного газа, неинертные адсорбенты, деформация твердого тела

DOI: 10.31857/S0044185621010198

1. ВВЕДЕНИЕ

Внутри пористых адсорбентов затруднены прямые наблюдения и измерения всех характеристик, поэтому требуется разработка достаточно точной теории, обеспечивающей надежное моделирование свойств системы адсорбент–адсорбат. До настоящего времени моделирование ограничено ориентацией на адсорбционные свойства адсорбатов в предположении практической инертности адсорбента. Во многом это обусловлено отсутствием теории способной отразить характеристики адсорбента, связанные с процессом его формирования и изменения в ходе процесса адсорбции, в том числе и с его деформацией. Моделирование равновесных и динамических процессов распределения адсорбата в полидисперсных материалах (адсорбентах, абсорбентах, катализаторах, мембранах, композитах и т.д.),

обладающих широкой степенью неоднородности, вызванных пористой, зеренной и смешанной пористо-зеренной структурой реальных материалов [1–9], должно строиться на основе методов статистической термодинамики.

Ниже обсуждается подход на базе современной молекулярно-кинетической теории, описывающей трехагрегатные системы, включающую в себя уравнения состояния адсорбентов, и как частный случай, упругость твердых тел, а также их границ, совместно с описанием распределения мобильных фаз внутри адсорбента. Эта теория построена на базе дискретной модели решеточного газа (МРГ) [10–13]. Теория учитывает межмолекулярные взаимодействия соизмеримых по размеру компонентов и изменение средних длин связей между частицами плотной фазы в квазихимическом приближении (КХП), описывающем

прямые корреляций. Теория является единственной, которая гарантирует равноточное описание как самих трех агрегатных состояний, так и их границ раздела фаз. Это позволило сопоставить концепции механики и термодинамики при рассмотрении твердых тел и их границ [14, 15].

Напомним положения механики сплошных сред [16, 17], согласующиеся с термодинамикой [18]. “В исходном недеформированном теле расположение молекул отвечает его тепловому равновесию. При этом все его части находятся в механическом равновесии друг с другом. При деформировании тела расположение молекул меняется, и тело выводится из состояния исходного равновесия. При деформировании тела в нем возникают силы, стремящиеся вернуть его в первоначальное состояние равновесия. Эти внутренние силы, возникающие при его деформировании, называются внутренними напряжениями. Если тело не деформировано, то внутренние напряжения отсутствуют [16, 17]”.

В работе [14] показано, что этот исходный постулат механики приводит к исключению самого понятия о неравновесном состоянии твердого тела. (У Гиббса есть понятие о “пассивных силах”, которое исключает понятие о временах релаксации реальных систем [13], и этим исключается возможность учета эволюции системы.) Исключение понятия “внутренних” напряжений и, соответственно, деформаций твердого тела до внешней механической нагрузки, делает невозможным корректное описание любых внутренних деформаций в механике и термодинамике. Формально всегда подразумевается, что точкой отсчета напряжений и деформаций служит *равновесное недеформированное* состояние твердого тела [16–18]. Однако это не соответствует реальному состоянию твердых тел: в цитате выше речь идет только о достижении механического и теплового равновесия, тогда как химическое равновесие, связанное с полным выравниванием концентраций в твердых растворах, как правило, заморожено из-за очень больших времен релаксаций диффузионного перераспределения компонентов [13, 19–22]. В результате, отсутствие полного локального равновесия всегда порождает эффекты локальной деформации, т.к. по исходному определению “деформаций” они отсчитываются от равновесного недеформированного состояния системы.

Ключевой вывод работы [14] состоит в том, что основные положения равновесной термодинамики и механики взаимно исключают друг друга. Это следует из следующих положений:

1) основными рабочими понятиями механики являются напряжения ($\sigma_{k\omega}$) и деформации ($u_{k\omega}$), которые представляют собой избыточные величины по отношению к равновесному давлению (P_e) и

длинам связей (λ), соответственно, используемыми в термодинамике, и

2) в теории упругости формальное разложение свободной энергии F по степеням малости деформаций $u_{k\omega}$: $F = F_0 + \lambda_m u_{kk}^2/2 + \mu_m u_{k\omega}^2$, заменяют на выражение $F_{\text{упр}} = \mu_m (u_{k\omega} - \delta_{k\omega} u_{ll}/3)^2 + K_m u_{ll}^2/2$ [16], где F_0 – свободная энергия недеформированного тела. Величины λ_m и μ_m называют коэффициентами Ламэ (нижний индекс m означает механическую характеристику), или вводят величины $K_m = \lambda_m + 2\mu_m/3$ и μ_m называемые, соответственно, модулем всестороннего сжатия и модулем сдвига. В итоге, под F подразумевают одну только свободную энергию деформации или, как говорят, упругую свободную энергию [16], после удаления постоянного члена F_0 (причем здесь F_0 это не термодинамическая характеристика равновесного состояния тела).

Данное обстоятельство имеет принципиальное значение для термодинамической трактовки всех деформируемых систем. Все такие работы используют неявное допущение Гиббса, что любое твердое тело считается равновесным, независимо от его реального химического равновесия. Тогда как согласно фазовому принципу Гиббса [18]: гетерогенная система находится в полном равновесии, если только выполняются три частных равновесия: по давлению, температуре и химическому потенциалу. В цитате выше реализация равновесия по температуре и по давлению в механике принимается за полное термодинамическое равновесие. Введение понятия “свободная энергия” твердого тела относится только к его упругой составляющей, что автоматически исключает из рассмотрения все неравновесные состояния твердого тела по распределению его компонентов. Данный недостаток относится к термодинамическим трактовкам любых процессов с внешними нагрузками/деформациями, в том числе, и к задачам адсорбционной деформации (ссылки на такие работы приведены, например, в [23–25]). В такого рода работах есть экспериментальные данные по зависимости объема адсорбента от степени его заполнения, но нет корректной термодинамической интерпретации.

Изначально механика и термодинамика одинаково трактовали механическую систему как квазиоднородную среду, на которую накладываются внешние нагрузки [16–18]. Впоследствии вопрос об учете внутренних напряжений и деформаций до внешней механической нагрузки методами механики обсуждался на примере перехода к учету внутренних неоднородностей в виде точечных дефектов или макроскопических включений [26–29]. Для ограниченных по объему систем эти методы приводят к ряду особенностей: внутренняя неоднородность порождает на *границах*

искусственные внешние напряжения (при отсутствии их в реальности) [26–29]. Для макросистем такой подход допустим – он дает описание внутренних деформаций вокруг неоднородностей в силу обнуления этих напряжений и деформаций на бесконечных расстояниях. Но он не пригоден для целей данной работы, рассматривающей ограниченные гранулированные тела со сложной внутренней системой механических взаимодействий. В механике также разрабатывались новые подходы для учета неоднородности поликристаллов твердых тел [30] и протекания процессов в пористых телах [31], но они также были рассогласованы с фазовыми представлениями термодинамики.

В данной работе рассмотрен процесс адсорбции на внешнюю и внутреннюю поверхность адсорбента (с одновременным изменением объема образца) при его фиксированном количестве. В системе возможно два типа деформаций объема адсорбента при его контакте с адсорбатом: 1) действие адсорбата на адсорбент изнутри по всему объему пористой подсистемы, влияющего на всю внутреннюю приповерхностную область между твердым телом и флюидом, и 2) внешнее давление адсорбата и внешняя механическая нагрузка. Двойное действие адсорбата приводит к сложной структуре распределений нагрузок и деформаций по объему системы даже в отсутствие внешнего механического воздействия. В реальных адсорбентах внешняя поверхность тела много меньше внутренней поверхности, и здесь ее присутствие связано с микроскопическим анализом учета внешних механических нагрузок.

Общая система уравнений, самосогласованно описывающих процессы адсорбции в деформируемых адсорбентах (в общем смысле, в высокодисперсных твердых телах: адсорбенты, катализаторы, мембраны, и т.д. [32]) и изменение их объема в ходе такого заполнения (или освобождения) должна состоять из уравнений адсорбции и уравнений, описывающих изменения длин связей. Уравнения, описывающие изотермы адсорбции в разных пористых материалах, многократно публиковались [12], поэтому основное внимание ниже уделяется описанию изменения объема системы, поглощающей адсорбат, которые вызывает его деформацию. Локальное механическое равновесие при адсорбционных деформациях обсуждалось в работе [25]. В данной работе оно обобщается на весь объем пористой системы. Уравнения [25] получены в рамках МРГ. Для простоты изложения схемы расчета в МРГ принята соизмеримость размеров атомов твердого тела и компонентов мобильной фазы адсорбата. Также для простоты ограничимся взаимодействием ближайших соседей и бинарной смесью компонентов в каждой из фаз. (Близкая картина относится к моделям с поглощением пористыми материала-

ми любого активного вещества, влияющего на состояние дисперсной фазы [32] – этот вопрос обсуждается в конце работы.)

Для описания молекулярных распределений сначала необходимо сформулировать общий подход к построению структурных моделей пористых тел, чтобы конкретизируя структуру можно было описать широкий класс пористых систем [33–36].

2. СТРУКТУРА ПОРИСТЫХ ТЕЛ

Понятие “пористость” связывают с наличием в объеме твердого тела V свободного объема V_p , не заполненного элементарными структурными частицами. Термин “структура” подразумевает расположение и взаимосвязь составляющих элементов рассматриваемой системы в пространстве, т.е. понятие “структура” подразумевает набор четко разграниченных структурных элементов, обладающих ограниченной автономностью. Сами структурные элементы могут иметь кристаллическое строение (микроструктуры) или быть аморфными или стеклообразными частицами, характерными для таких искусственных материалов, как ткани и сетки регулярного плетения, высокоупорядоченные полимерные системы, и т.д. [1–9]. В общем случае дисперсные материалы могут состоять из структурных элементов обоего типа, как, например, в пористом углероде разного происхождения [2]. Тогда $V = V_p + V_m$, где V_m – объем твердого скелета или матрицы. Пористость F_p определяют как долю объема твердого тела, занятого этим свободным объемом $F_p = V_p/V = 1 - F_m$, $F_m = V_m/V$ [3].

Организация пористой структуры непосредственным образом связана с организацией структуры твердой части. Ей также могут быть свойственны и регулярность, и иерархия в построении структурных элементов. Соответственно, и привлекаемые модели по-разному отражают механические характеристики материалов и их адсорбционные свойства [4–9]. В данном подходе используется единый способ описания пространственного распределения компонентов твердого адсорбента и мобильного флюида адсорбата с помощью МРГ. В этом подходе объем системы V делится на ячейки порядка размера твердой сферы частицы. Такой выбор величины $v_0 = \gamma_s \lambda^3$ (γ_s – фактор формы) накладывает условие однократного заполнения объема ячейки при помещении в нее молекулы; λ – среднее расстояние между молекулами в плотной фазе. Учитывая явный вид потенциала Леннард–Джонса [12], имеем, что $\lambda = 2^{1/2} \sigma$, где σ – размер твердой сферы. Всего имеется три шкалы размеров: молекулярный (L_1), надмолекулярный (L_2) и размер образца (L_3).

Пусть задан объем системы $V = L_3^3$. Этот объем разбит на два типа фаз m : 1) пространство пор, и 2) пространство твердого тела. Каждая из областей включает в себя также области границ раздела твердое – пора, относящиеся к данной фазе в силу не смешивания контактирующих фаз (это условие допускает наличие шероховатых границ раздела фаз). Символ $q \in m$ означает, что данная группа узлов на мезо-уровне L_2 относится к указанным областям. Тогда символ (m, q) указывает на характерные подобласти типа q в области m (если формально допустить, как в работе [25], что символ q может иметь отрицательные значения для твердого тела, и положительные значения для области пор, то символ m можно опустить).

Обозначим, соответственно, через $t(m)$ и $t(m, q)$ число типов узлов в области m и в подобласти q области m ; причем должно быть $\sum_q t(m, q) = t(m)$. Введем ниже везде символ f – символ типа узлов в подобласти (m, q) , и будем предполагать слоевое или квази-слоевое расположение узлов типа f . Кроме того, между соседними порами есть область сочленения со своими номерами типа узлов $f \in t_m(qp)$ [12, 37], что по инверсии фаз соответствует также твердой фазе в области сочленения пор.

Структурные функции. Используем введенную ранее двухуровневую структурную модель пористого объема [12, 37], обеспечивающую описание внутренне пространства пор и характер распределения внутри них адсорбата. Пористую структуру будем моделировать с помощью участков пор дисперсного тела некоторого характерного размера $L_2 \gg \lambda$, где λ – размер адсорбата. Масштаб L_2 относится к надмолекулярному уровню ($L_2 \ll L_3$), а масштаб λ – к молекулярному уровню L_1 . Надмолекулярный уровень включает в себя участки пористого тела с характерным размером H определенной геометрии (шелевидные, цилиндрические и сферические), где H – ширина для щелей или диаметр для сфер и цилиндров, либо элементарные объемы структуры твердого тела в случае глобулярных систем (тогда геометрия пор задается через характеристики глобул). В общем случае $H \leq L_2$. При $H = L$ пора занимает весь рассматриваемый участок. При $H = 0$ пора отсутствует, что позволяет отразить наличие тупиковых пор, соседствующих с данным участком q .

Расширим модель [12, 37] в отношении того, что требуется дать соответствующую двухуровневую структурную модель адсорбента, которые, как указано выше, должны дополнять друг друга. Это будет отражаться символом $m = 1$ для пор и $m = 2$ для твердого тела. Для каждой фазы m зададим надмолекулярную структуру функциями распределений (ФР) F_q – характеризующих долю участков типа q , и F_{qp} – характеризующих вероят-

ность нахождения рядом с участком типа q участка типа p , $\sum_p F_{qp} = F_q$, $1 \leq q, p \leq t(m)$, где $t(m)$ – число типов рассматриваемых участков пористого тела. Также введем функцию H_{qp} – условную вероятность нахождения участка поры типа p около участка поры типа q (в некотором выбранном направлении), $F_{qp} = F_q H_{qp}$, причем $\sum_p H_{qp} = 1$.

Аналогично для молекулярного уровня можно составить балансовые связи для внутренних типов узлов f и g , где $F_{q,f}$ – доля узлов типа f для поры типа q , $\sum_f^{t(1,q)} F_{q,f} = F_q$. Функции $H_{q,f;p,g}$ характеризуют вероятность нахождения пары узлов q, f и p, g . Условные распределения узлов разного типа могут быть выражены через условную парную корреляционную функцию $H_{q,f;p,g} = F_{q,f;p,g} / F_{q,f}$ и $\sum_{g=1}^{t(1,p)} H_{q,f;p,g} = H_{qp}$. Таким образом, в каждой области $m = 1$ и 2 , есть свои числа узлов типа $f \in t(m, q)$.

Введенные структурные ФР позволяют взвешивать вероятности реализаций последовательностей конкретных типов пор с помощью парных функций распределений, которые являются известными аналогами парных функций на молекулярном уровне, в том числе, и аналогами радиальных парных функций в рентгеноструктурном анализе. (Так, функция H_{qp} является полным аналогом функций $d_{fg}(1)$ для ближайших узлов неоднородной системы на молекулярном уровне [11], определяющей условную вероятность нахождения узла типа g рядом с узлом типа f .) Информация о структурных функциях следует из структурных измерений или моделей эволюции изучаемой системы в ходе формирования пористых тела при их синтезе [1–9].

3. МОЛЕКУЛЯРНЫЙ УРОВЕНЬ

На молекулярном уровне МРГ учитывает собственный объем молекул, исключая двойное заполнение ячейки (узла) разными молекулами, и взаимодействия между ними (ниже используется КХП). МРГ применима в широких диапазонах изменений концентраций флюида и температур [11, 12]. В рассматриваемой модели для каждого узла типа f , $1 \leq f \leq t(1, q)$, участка q имеется своя вероятность заполнения $\theta_{q,f}$. Узел q, f характеризуется локальной константой Генри $a_{q,f} = a_{q,f}^0 \exp(bQ_{q,f})$, $\beta = (k_B T)^{-1}$, $Q_{q,f}$ – энергия связи молекулы с атомами стенками поры, она выражается через параметр атом-атомного взаимодействия адсорбат–адсорбент ϵ_{AB} (см. подробнее [25]), k_B – константа Больцмана.

Локальные изотермы. Для расчета изотермы адсорбции $\theta(P)$ и локальных заполнений узлов разных групп $\theta_{q,f}$ используем выражения работы [12, 37], учитывающих энергетическую неоднород-

ность узлов решетки и взаимодействия между ближайшими частицами:

$$\begin{aligned} \theta(P_A) &= \sum_{q,f=1}^{t(1)} F_{q,f} \theta_{q,f}(P_A), \\ a_{q,f} P_A &= \theta_{q,f} \Lambda_{q,f} / (1 - \theta_{q,f}), \\ \Lambda_{q,f} &= \prod_{p,g \in z_{q,f}} (1 + x_{q,f;p,g} t_{q,f;p,g}^{AA}), \\ x_{q,f;p,g} &= \exp(-\beta \epsilon_{q,f;p,g}^{AA}) - 1, \\ t_{q,f;p,g}^{AA} &= 2\theta_{p,g} / [\delta_{q,f;p,g} + b_{q,f;p,g}], \\ \delta_{q,f;p,g} &= 1 + x_{q,f;p,g} (1 - \theta_{q,f} - \theta_{p,g}), \\ b_{q,f;p,g} &= (\delta_{q,f;p,g}^2 + 4x_{q,f;p,g} \theta_{q,f} \theta_{p,g})^{1/2}, \end{aligned} \quad (1)$$

где P_A — давление адсорбтива, функция $\Lambda_{q,f}$ учитывает неидеальность адсорбционной системы в КХП (подробнее в [12]). Параметр $Q_{q,f}^A$, входящий в локальную константу Генри $a_{q,f}$, может быть функцией температуры и локального состава вокруг узлов q, f и p, g . Индекс p, g пробегает всех соседей $z_{q,f}$ узла q, f внутри поры. Функции $t_{q,f;p,g}^{AA}$ — условная вероятность нахождения частицы A в узле и p, g рядом с частицей A в узле q, f , рассчитанная в КХП.

Формула (1) описывает детальное поузельное распределение всех соседей $z_{q,f}$ каждого узла q, f . Это детальное описание можно загрузить, если функция неидеальности $\Lambda_{q,f}$ может быть переписана в усредненном виде с помощью функции $F_{q,f;p,g}$, характеризующей вероятность нахождения пары ближайших узлов q, f и p, g . Так, если все распределения узлов разного типа могут быть аппроксимированы через парную корреляционную функцию $H_{q,f;p,g}$ при реализации слоевых распределений узлов, то получим следующее выражение

$$\Lambda_{q,f} = \prod_{p,g} (1 + x_{q,f;p,g} t_{q,f;p,g}^{AA})^{d_{q,f;p,g}},$$

где $d_{q,f;p,g} = z_{q,f} H_{q,f;p,g}$.

Дополнительно учитываются следующие нормировочные соотношения: $\theta_{qp,fg}^{AA} + \theta_{qp,fg}^{AV} = \theta_{qf} \equiv \theta_{q,f}^A$ и $\theta_{qp,fg}^{VA} + \theta_{qp,fg}^{VV} = \theta_{qf}^V = 1 - \theta_{qf}$ (индекс V означает вакансию — свободный узел); а также $\theta_{q,f}^A + \theta_{q,f}^V = 1$. Равновесное распределение частиц по узлам разного типа $\theta_{q,f}$ находилось из системы уравнений (1), задавая θ итерационным методом Ньютона. Точность решения этой системы не менее чем 0.1%. Плотности сосуществующих газовой и жидкой фаз адсорбата определялись с помощью построения Максвелла [10–12].

Отличие построенных уравнений (4)–(9) по сравнению с выражениями [38] связано с переходом на более детальное описание распределение

пар соседей ij в $\{\lambda_{q,f;p,g}^{ij}\}$ (расстояние между атомами сорта i и j , находящимися в узлах слоев q, f и p, g), оперирующим средними размерами ячеек $\{\lambda_{q,f;p,g}\}$, где $\lambda_{q,f;p,g} = \sum_{ij} \lambda_{q,f;p,g}^{ij} \theta_{q,f;p,g}^{ij}$. Энергетические параметры являются функциями расстояний между компонентами.

В работе [25] показано, что локальные распределения компонентов обеих контактирующих фаз описываются одинаковыми уравнениями на локальные изотермы. С учетом инверсии фаз в рамках данного подхода нет необходимости дублировать уравнения. Уравнения для адсорбента относятся к двум состояниям занятости узлов $s = 2$, которым могут отвечать компонент B и вакансии V , либо два компонента B и C . Тогда для равновесного распределения компонентов в уравнениях (1), (2) вместо индекса A должен использоваться, например, индекс B для атома адсорбента. Однако при записи уравнений (1) следует учитывать, что движения компонентов в указанных фазах различаются: в выражения для предэкспонент $a_{q,f}^0$ входят поступательное и колебательные движения для мобильных компонентов и только колебательные движения для атомов адсорбента.

Объем и локальные связи. В ходе изменения состояния системы адсорбент–адсорбат меняются эти длины связей. Зная парциальные вклады $\{\lambda_{q,f;p,g}^{ij}\}$ от соседних пар молекул ij и характер распределения компонентов по пространству $\theta_{q,f;p,g}^{ij}$, можно, как указано выше, рассчитать среднее значение постоянной решетки $\lambda_{q,f;p,g}$.

Определим средний объем ячейки системы через связи $V = \bar{v}_{q,f}^0 M$, $\bar{v}_{q,f}^0 = v_0$, где M есть число частиц системы, включая вакансии, или полное число узлов.

Обозначим локальное значение объема ячейки $\bar{v}_{q,f}^0$ с номером q, f через $v_{q,f}^0 = \gamma_s \lambda_{q,f;q,f}^2 \times [\lambda_{q,f;q,f-1} + \lambda_{q,f;q,f+1}] / 2$. Он связан с полным объемом системы V через номера пар связанных узлов q, f и q, g как

$$\begin{aligned} V(\{\lambda_{q,f;p,g}\}) &= \sum_{f=1}^M v_{q,f} = \gamma_s \sum_{q,f=1}^M \prod_{\omega} \lambda_{q,f;\omega}, \\ \lambda_{q,f;\omega} &= [\lambda_{q,f;q,f-1;\omega} + \lambda_{q,f;q,f+1;\omega}] / 2, \end{aligned} \quad (3)$$

где символы $f \pm 1; \omega$ относятся к соседним узлам g в направлении оси $\omega = x, y, z$. Величины средних длин связей между узлами $\lambda_{q,f;p,f \pm 1;\omega}$ относятся к ближайшим соседям, определяющим объемы $v_{q,f}$ ячеек с номером q, f . Сами длины связей находим из указанного ниже условия локального механического равновесия.

Это позволяет сохранить всю микроскопическую информацию о системе. Т.е. связь между величиной макроскопического элементарного объема V_e (этот объем обычно подразумевается в уравнениях теории упругости и обозначается как dV) и локальными объемами компонентов системы дается в виде $V_e = V_e(\{\theta_{q,f}^i, \theta_{q,f;p,g}^{ij}, \lambda_{q,f;p,g}^{ij}\tau\})$, как функция тех же самых микроскопических распределений и длин конкретных связей, как это следует из указанных выше структурных функций двухуровневой модели и заселенности узлов q, f внутри этого объема. Нижний индекс τ указывает характерный интервал времени, к которому относятся указанные величины. На больших временах при достижении фазового равновесия это будет равновесное состояние элементарного объема.

4. СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ НЕОДНОРОДНОЙ СИСТЕМЫ В ДВУХУРОВНЕВОЙ МОДЕЛИ

Выражение для свободной энергии в двухуровневой модели имеет вид

$$F = F_{lat} + F_{vib} + F_{tr} = \sum_{q,f=1}^l F_{q,f} F_{q,f}(v), \quad (4)$$

$$F_{q,f}(v) = F_{q,f}^{lat} + F_{q,f}^{vib} + F_{q,f}^{tr},$$

где $F_{q,f}(v)$ – локальная свободная энергия ячейки $v_{q,f}$, ее слагаемые описывают решеточные вклады F_{lat} и вклады колебательного F_{vib} и поступательно-го F_{tr} (отсутствующего для адсорбента) движения компонентов в каждом из слоев неоднородной области q, f (здесь $t = t(1) + t(2)$). Потенциальная энергия и энтропия неоднородных слоев в $F_{q,f}^{lat} = E_{q,f}^{pot} - TS_{q,f}^{lat}$ имеют вид

$$E_{q,f}^{pot} = \theta_{q,f}^A (W_{q,f}^A + E_{q,f}^A / 2),$$

$$S_{q,f}^{lat} = S_{q,f}^{(1)} + S_{q,f}^{(2)}, \quad \text{где} \quad (5)$$

$$S_{q,f}^{(1)} = k_B \sum_{i=1}^s \theta_{q,f}^i \ln \theta_{q,f}^i,$$

где $W_{q,f}^A$ – энергия компонента A в слое q, f , находящегося поле неравновесного адсорбента; $S_{q,f}^{(1)}$ и $S_{q,f}^{(2)}$ – одно- и двухчастичные вклады в энтропию. Здесь и ниже сумма по сортам частиц в $E_{q,f}^{pot}$ исключает нулевые слагаемые от вакансий, тогда как в энтропию входят статвеса, отражающие наличие вакансий. Вклады латеральных взаимодействий в $E_{q,f}^A$ для компонентов A в узлах слоя q

идентичные по структуре выражения для адсорбента и мобильной фазы

$$E_{q,f}^A = \sum_{p,g=q,f-1}^{q,f+1} \sum_{\mathbf{k}(q,f;p,g)} \epsilon_{q,f;p,g}^{AA} \times \quad (6)$$

$$\times (\lambda_{q,f;p,g}^{AA}) k_{q,f;p,g}^{AA} \Lambda_{q,f;p,g}^A (\{k_{q,f;p,g}^{AA}\} | \lambda_{q,f;p,g}^{AA})$$

здесь используются кластерные функции распределений соседних частиц относительно центральной частицы A в узле q, f : $\Lambda_{q,f;p,g}^A (\{k_{q,f;p,g}^{AA}\}) = C_{z_{q,f;p,g}}^{\{k_{q,f;p,g}^{AA}\}} \prod_{j=1}^s [t_{q,f;p,g}^{Aj}]^{k_{q,f;p,g}^{Aj}}$, остальные обозначения введены выше. Для наглядности в формуле (6) в явном виде (ниже она опущена) указана зависимость энергетических параметров от расстояния между частицами $\epsilon_{q,f;p,g}^{AA} (\lambda_{q,f;p,g}^{AA})$ и зависимость кластерных функций распределений через условные вероятности ($t_{q,f;p,g}^{Aj}$) от энергетических параметров.

Введем сокращенную запись множества чисел $k_{q,f;p,g}^{ij}$ – число частиц сорта j , находящихся в ближайших узлах p, g от центральной частицы сорта i в узле q, f через символ $\mathbf{k}(q, f; p, g)$. Он фиксирует состояние ближайших соседей сорта A вокруг центральной частицы A в узле слоя q, f . Из этого множества чисел для пар в энергии (6) используются только пары между частицами AA .

Выражение для энтропии через кластерные распределения запишется как

$$S_{q,f}^{(2)} = \frac{k_B}{2} \sum_{p,g=q,f-1}^{q,f+1} \sum_{\mathbf{k}(q,f;p,g)} \sum_{i,j=1}^s \theta_{q,f}^i k_{q,f;p,g}^{ij} \times \quad (7)$$

$$\times [\ln \theta_{q,f;p,g}^{ij} (\mathbf{k}(q, f; p, g)) \Lambda_{q,f;p,g}^i (\mathbf{k}(q, f; p, g)) - \ln (\theta_{q,f;p,g}^i \theta_{p,g}^j) \Lambda_{q,f;p,g}^{i*} (\{k_{q,f;p,g}^{ij}\})].$$

Структура вклада $S^{(2)}$ такова, что парные функции $\theta_{q,f;p,g}^{ij}$ и $\Lambda_{q,f;p,g}^i (\mathbf{k}(q, f; p, g))$ относятся к коррелированному распределению частиц по узлам решетки, а символ $\Lambda_{q,f;p,g}^{i*} (\mathbf{k}(q, f; p, g))$ относится к хаотическому распределению частиц: $\Lambda_{q,f;p,g}^{i*} (\mathbf{k}(q, f; p, g)) = C_{z_{q,f;p,g}}^{\{k_{q,f;p,g}^{ij}\}} \prod_{j=1}^s [\theta_{p,g}^j]^{k_{q,f;p,g}^{ij}}$.

Колебательный вклад F_{vib} в свободную энергию неоднородных смесей адсорбента и мобильной фазы запишется однотипно как

$$F_{q,f}^{vib} = -kT \theta_{q,f}^A \sum_{p,g=q,f-1}^{q,f+1} \sum_{\mathbf{k}(q,f;p,g)} \Lambda_{q,f}^A \times \quad (8)$$

$$\times (\{k_{q,f;p,g}^{AA}\}) \ln Q_{q,f,vib}^A (\{\mathbf{k}(q, f; p, g)\}).$$

Расчет частоты колебательного движения проводится при фиксированном расположении всех соседей $\{k_{q,f;p,g}^{ij}\}$ (см. ниже).

Свободная энергия поступательного движения молекул мобильной фазы равна

$$F_{q,f}^{tr} = -kT\theta_{q,f}^A \sum_{p,g=q,f-1}^{q,f+1} \sum_{\mathbf{k}(q,f;p,g)} \Lambda_{q,f}^A(\{k_{q,f;p,g}^{AA}\}) \times \ln Q_{q,f,ir}^A(\mathbf{k}(q,f;p,g)), \quad (9)$$

где $Q_{q,f,ir}^A(\mathbf{k}(q,f;p,g))$ – статистическая сумма поступательного движения функция (подробнее см. в [25]).

Локальные механические равновесия. Для каждого узла системы необходимо иметь уравнения на локальное механическое равновесие. Выписанные выражения для равновесной свободной энергии системы адсорбат–адсорбент $F(\{\lambda_{q,f;p,g}^{ij}\})$ используются для нахождения множества длин связей $\{\lambda_{q,f;p,g}^{ij}\}$ из микроскопических условий на локальное механическое равновесие всех частиц системы при постоянной температуре T [38, 39]

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial v_{q,f}} &= \sum_{p,g=q,f-1}^{q,f+1} z_{q,f;p,g} \sum_{ij} \frac{\partial F}{\partial \lambda_{q,f;p,g}^{ij}} \frac{\partial \lambda_{q,f;p,g}^{ij}}{\partial v_{q,f}} = \\ &= \sum_{p,g=q,f-1}^{q,f+1} z_{q,f;p,g} \sum_{ij} F_{q,f;p,g}^{ij} \frac{\partial \lambda_{q,f;p,g}^{ij}}{\partial v_{q,f}} = -P_{q,f}, \end{aligned} \quad (10)$$

где $F_{q,f;p,g}^{ij} = \partial F / \partial \lambda_{q,f;p,g}^{ij}$, $P_{q,f}$ – полное локальное механическое давление в ячейке слоя q, f , включающего в себя учет изменения количества вакансий за счет деформации ячейки q, f системы и за счет изотермического обмена частицами разного сорта с резервуаром. Используя микроскопическое уравнение Гиббса–Дюгема [39] правая часть выражения (10) запишется как $P_{q,f} = \sum_{p,g=q,f-1}^{q,f+1} z_{q,f;p,g} P_{q,f;p,g} = \sum_{p,g=q,f-1}^{q,f+1} z_{q,f;p,g} \sum_{ij} P_{q,f;p,g}^{ij}$, что дает уравнения на длины связей $\{\lambda_{q,f;p,g}^{ij}\}$:

$$\begin{aligned} F_{q,f;p,g}^{ij} \frac{\partial \lambda_{q,f;p,g}^{ij}}{\partial v_{q,f}} &= -P_{q,f;p,g}^{ij} = -\beta^{-1} \int_0^{\theta_q} \frac{1}{v_{q,f}} \times \\ &\times \left[\Delta_{ij} \theta_{q,f}^i \frac{d(\ln(\theta_{q,f}^i / \theta_{q,f}^s))}{d\theta_{q,f}} + \right. \\ &\left. + \frac{d \ln \Lambda_{q,f}^i}{d\lambda_{q,f;p,g}^{ij}} \frac{d\lambda_{q,f;p,g}^{ij}}{d\theta_{q,f}} \right] d\theta_{q,f}. \end{aligned} \quad (11)$$

Число уравнений (11) совпадает с числом неизвестных длин связей $\{\lambda_{q,f;p,g}^{ij}\}$. При решении уравнения (11) используется очевидное равенство локальных длин связей $\lambda_{q,f;p,g}^{ij} = \lambda_{p,g;q,f}^{ji}$. Эти длины появляются в разных уравнениях для соседних узлов, т.к. микроскопическая модель оперирует с

конкретными длинами связей вместо их приращений (или деформаций) в механике.

В общем случае при изучении изменения объема системы необходимо учитывать влияние колебательного движения на изменение параметров латерального взаимодействия в виде [12, 40]

$$\begin{aligned} \tilde{\epsilon}_{q,f;p,g}^{ij}(\mathbf{k}(q,f;p,g)) &= \int_{\lambda_{q,f;p,g}^{ij}-b}^{\lambda_{q,f;p,g}^{ij}+b} \epsilon_{q,f;p,g}^{ij} \times \\ &\times (\mathbf{k}(q,f;p,g)|\xi) \theta_{q,f;p,g}^{ij}(\mathbf{k}(q,f;p,g)|\xi) \times \\ &\times S_{q,f;p,g}^{ij}(\xi) d\xi / \theta_{q,f;p,g}^{ij}, \end{aligned} \quad (12)$$

где процедура усреднения зависит от способа расчета колебательного спектра. Даже в простейшем случае учета движения центральной частицы в поле неподвижных соседей можно учесть ангармонические эффекты колебательного движения атомов адсорбента и молекул адсорбата. Перенормированные значения $\tilde{\epsilon}_{q,f;p,g}^{ij}$ входят во все выражения (4)–(11) и используемые ниже. Вид функции усреднения $S_{q,f;p,g}^{ij}(\xi)$ и диапазон смещений $b \sim 0.1\lambda_{q,f;p,g}^{ij}$ при таких усреднениях указан в работе [41].

5. СОСТОЯНИЕ ТВЕРДОГО ТЕЛА

Решение системы уравнений (1) и (2) на локальное равновесное распределение компонентов концентраций $\theta_{q,f}^i$ и парных функций $\theta_{q,f;p,g}^{ij}$, совместно с поиском длин связей $\lambda_{q,f;p,g}^{ij}$ из (11) позволяет полностью описать равновесное состояние системы при заданных T и P . Для нахождения механических модулей, отвечающих равновесной свободной энергии, нужно воспользоваться исходным определением механики и рассмотреть производные от свободной энергии по локальным смещениям. Изменение внешнего давления P приводит к новому решению указанной полной системы уравнений (1), (2), (11) на множество значений $\{\theta_{q,f}^i, \theta_{q,f;p,g}^{ij}, \lambda_{q,f;p,g}^{ij}\}_P$ по сравнению с исходным равновесным состоянием P_e , описываемым значениями $\{\theta_{q,f}^i, \theta_{q,f;p,g}^{ij}, \lambda_{q,f;p,g}^{ij}\}_{e}$ в отсутствие внешних механических возмущений.

Отказ в механике оперировать равновесными свободными энергиями означает переход к работе с неравновесными состояниями [14]. Микроскопическая теория в этом случае позволяет оперировать с неравновесными аналогами равновесных функций [13, 14]. Теоретическое описание на микроскопическом уровне в МРГ приводит к тому, что все термодинамические потенциалы одинаково выражаются через унарные и парные функции распределения (Φ) вне зависимости от

состояния системы. Отличие между равновесием и динамикой заключается в способе расчета самих унарных и парных ФР. Построенные выше уравнения для равновесных распределений через унарные и парные функции сохраняют свой вид в неравновесных состояниях. Поэтому выражения для свободной энергии (4)–(12) дают запись для неравновесной энергии Гельмгольца в любой момент времени, включая и равновесное состояние системы.

Эволюция концентраций $\theta_{q,f}^i$ и парных функций $\theta_{q,f;p,g}^{ij}$ определяется из решения кинетических, а не равновесных уравнений. МРГ обеспечивает построение кинетических уравнений на всех временных шкалах. В рамках КХП все вероятности многочастичных конфигураций, описывающие влияние окружающих частиц на скорости элементарных процессов, выражаются через локальные концентрации $\theta_{q,f}^i$ и парные функции $\theta_{q,f;p,g}^{ij}$.

Структура замкнутой системы уравнений для унарных и парных корреляторов, относящихся к ближайшим соседям, записывается (здесь символ α относится к номеру стадии многостадийного процесса) в виде [11–14, 42]

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \theta_{q,f}^i &= \sum_{\alpha} P_{q,f}^i(\alpha) (U_{q,f}^i(\alpha), U_{q,f;p,g}^{ij}(\alpha)), \\ \frac{d}{dt} \theta_{q,f;p,g}^{ij} &= \sum_{\alpha} P_{q,f;p,g}^{ij}(\alpha) (U_{q,f}^i(\alpha), U_{q,f;p,g}^{in}(\alpha)). \end{aligned} \quad (13)$$

Правые части уравнений (13) содержат вклады $P_{q,f}^i(\alpha)$ и $P_{q,f;p,g}^{ij}(\alpha)$ от скоростей элементарных стадий: $U_{q,f}^i(\alpha) = U_{q,f}^i(\alpha | \theta_{q,f}^i, \theta_{q,f;p,g}^{in})$ – скорости элементарных одноузельных процессов $i \leftrightarrow b$ на узлах типа f , $U_{q,f;p,g}^{ij}(\alpha) = U_{q,f;p,g}^{ij}(\alpha | \theta_{q,f}^i, \theta_{q,f;p,g}^{in})$ – скорости элементарных двухузельных процессов $i + j_{\alpha} \leftrightarrow b + d_{\alpha}$ на парах соседних узлов $q, f; p, g$. Выражения для системы (13) и ее слагаемых в правых частях изложены в работах [11–13, 42] и здесь не дублируются.

Наличие парных функций позволяет учесть предысторию процесса, которая задается не только начальными распределениями концентраций, но и начальными значениями парных функций распределения. Парные функции играют ключевую роль в кинетических уравнениях: они не только обеспечивают описание влияния предыстории процесса в динамике, но и самосогласованность описания равновесия и скоростей элементарных стадий в равновесном состоянии [11–13].

Теория позволяет ввести понятия внутренних деформаций для ненагруженного извне тела и выполнить моделирование реальных твердофазных объектов [14]. Будем строго следовать опре-

делению любых деформаций по отношению к равновесному, т.е. недеформированному, состоянию системы [16]. Тогда в отсутствие внешней нагрузки разность расстояний $\lambda_{q,f;p,g}^{ij}(\tau)$ между компонентами i и j в момент времени τ и $\lambda_{q,f;p,g}^{ij}(e)$ в состоянии равновесия есть величина $\Delta \lambda_{q,f;p,g}^{ij}(\tau) = \lambda_{q,f;p,g}^{ij}(\tau) - \lambda_{q,f;p,g}^{ij}(e)$, определяющая локальные внутренние деформации системы. Неравновесное состояние характеризуется набором полным величин $\{\theta_{q,f}^i, \theta_{q,f;p,g}^{ij}, \lambda_{q,f;p,g}^{ij}\}_{\tau}$, определенных в момент времени τ . Отклонение от равновесия складывается из неравновесного распределения массы $\theta_{q,f}^i(\tau)$ по объему системы и неравновесного распределения пар $\theta_{q,f;p,g}^{ij}(\tau)$ по отношению к локальной плотности в любой точке системы. Величины $\lambda_{q,f;p,g}^{ij}(\tau)$ в силу быстрой релаксации импульса находятся из алгебраических (а не кинетических) связей согласно уравнениям (10), (11). В обсуждаемой ситуации эти уравнения относятся к неравновесным аналогам термодинамических связей.

Соответственно, обозначим значения локальной свободной энергии (4) в момент τ как $F_{ne}(\tau)$ и в состоянии равновесия как F_e , тогда разность между этими величинами отражает отличие локальной свободной энергии $\Delta F(\tau) = F_{ne}(\tau) - F_e$ за счет неравновесности распределения компонентов, где обе величины $F_{ne}(\tau)$ и F_e понимаются как средние по элементарному объему V_e : $F(V_e) = \sum_{q,f \in V_e} F_{q,f} \psi_{q,f} F_{q,f}(v)$.

Внешние деформации. В общем случае для описания внешних деформаций при любом начальном состоянии твердого тела следует явным образом ввести относительные изменения длин связей за счет приложенной внешней нагрузки. Параметрами деформированного состояния являются величины $\{\theta_{q,f}^i, \theta_{q,f;p,g}^{ij}, \lambda_{q,f;p,g}^{ne}(d)\}_{\tau}$, где $\lambda_{q,f;p,g}^{ne}(d|\tau) = \lambda_{q,f;p,g}^{ne} + \delta \lambda_{q,f;p,g}^{ne}(d|\tau)$. Здесь должны быть использованы текущие средние значения длин связей между парами узлов $q, f; p, g$: $\lambda_{q,f;p,g}^{ne} \equiv \lambda_{q,f;p,g}(\tau)$. Минимизация $F_{ne}(d|\tau) = F_{ne}(\tau) + \delta F_{pp}^{ne}$ по механическим переменным $\delta \lambda_{q,f;p,g}^{ne}(d|\tau)$ осуществляется при фиксированных функциях $\{\theta_{q,f}^i, \theta_{q,f;p,g}^{ij}\}_{\tau}$.

Разложение свободной энергии относительно текущего значения локальной свободной энергии $F_{ne}(\tau)$ по внешним деформациям запишется как

(использована макроскопическая форма записи [16] и из раздела 1 данной работы)

$$F_{ne}(d|\tau) = F_{ne}(\tau) + 1/2 \sum_{k,\omega} \frac{d^2 F_{ne}(\tau)}{du_k du_\omega} du_k du_\omega + \dots \quad (14)$$

так как речь идет о механических смещениях для фиксированного состава и ближнего порядка в момент τ , что отражается символом (τ) . Связь между разложениями свободной энергии на макроскопической и микроскопической шкалами осуществляется с учетом взвешивания вкладов каждой из связей, согласно структурным ФР раздела 2: $du_k = L_2 d \sum_f F_{q,f;p,g}^k \lambda_{q,f;p,g}^k$, где $F_{q,f;p,g}^k$ — аналогии одномерных весов областей разного типа в направлении оси k , так как формально объем можно представить в виде $V = M \prod_{k=x,y,z} \gamma_s(k) \times F_{q,f;p,g}^k \lambda_{q,f;p,g}^k = M \sum_{f \in V} \nu_{q,f} F_{q,f}$. В частном случае деформации исходной равновесной системы с величиной F_e механические смещения также происходят при неизменном составе и локальной структуре. Параметрами деформированного состояния являются величины $\{\theta_{q,f}^i, \theta_{q,f;p,g}^{ij}, \lambda_{q,f;p,g}(d)\}_e$, где $\lambda_{q,f;p,g}(d|e) = \lambda_{q,f;p,g}^e + \delta \lambda_{q,f;p,g}^e$. Поиск $\delta \lambda_{q,f;p,g}^e$ происходит минимизацией $F_e(d) = F_e + \delta F_{def}$ по длинам связей. Выражение (14) сохраняет свою структуру при замене $F_{ne}(\tau)$ на F_e и $\lambda_{q,f;p,g}^{ne}(d|\tau)$ на $\lambda_{q,f;p,g}(d|e)$. Переход между $F_{ne}(d)$ и $F_e(d)$ и обратно, это не механическое возмущение, а диффузионный процесс перераспределения атомов смеси [19–22].

6. МЕХАНИЧЕСКИЕ МОДУЛИ И УПРУГИЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ

Уравнения на локальные изотермы (1), (2) и свободной энергии (4) для сильно неоднородной системы построены в рамках кластерного подхода [11]. В нем рассматриваются все локальные конфигурации соседних частиц при фиксированном состоянии занятости центрального узла любым из s компонентов смеси (мы ограничились $s = 2$ в каждой фазе). Все отдельные кластеры (кластер = центр + соседи) зацепляются друг за друга посредством связей между соседними частицами и ищется общее самосогласованное решение на распределение компонентов смеси для всей неоднородной решетки. Этот подход удобен для учета внутренних локальных движений. Для поступательного движения такое описание приводит к геометрической модели [12, 43], а для колебательного движения к использованию квазидимерной модели, введенной в работах [12, 44]. Эта модель отражает произвольные локальные плотности сильно неоднородных систем и сред-

ние значения частот частиц, находящихся в поле неподвижных соседей (она аналогична модели Эйнштейна для твердых и модели Ми для плотной жидкости [45]). Модель дает аналитическое выражение на частоту колебаний для каждого локального окружения центральной частицы. Она была введена в силу практической невозможности учета всех конфигураций в многокомпонентной смеси и расчета для них полного колебательного спектра [46, 47]. Для расчета термодинамических свойств системы замена полного колебательного спектра на среднее значение частоты приводит к относительно небольшим отличиям [48]. Другим удобством данной модели является возможность с ее помощью учета эффектов ангармонизма (12).

Кластерный подход позволяет упростить процедуру построения связи между механическими модулями и упругими коэффициентами. В литературе активно применяются следующие методы: однородной деформации, медленно меняющейся деформации и метод длинных волн [49, 50]. Суть метода однородной деформации основана на определении плотности энергии при произвольной деформации элементарного объема из состояния равновесия, которая сравнивается с аналогичным выражением для макроскопического выражения в теории упругости. В методе медленно меняющейся деформации исходят из того, что при упругой деформации смещения соседних атомов должны лишь незначительно отличаться друг от друга. В таком подходе сопоставляются уравнения движения и упругие коэффициенты теории с упругими постоянными механики сплошных сред. В методе длинных волн волны в теории упругости соответствуют волнам в теории решетки при малых значениях волновых числах (длинные волны). Упругие постоянные определяются сравнением секулярных уравнений теории упругости и теории решетки. (Речь идет об атомах акустической подрешетки или о смещениях кристаллической ячейки целиком.) Как правило, использование каждого из методов обусловлено удобством его применения, но в данном случае при использовании кластерного подхода с квазидимерной моделью колебаний все три метода приводят к одному выражению для связи механического модуля с упругими коэффициентами. Эту идентичность основана на том, что выражения для упругих коэффициентов не связаны с конкретными частотами (или длинами волн) и они находятся из разложения формулы (4).

Введем локальный и средний механический модуль $C_{q,f}^{\omega k}$ и $C_{\omega k}$ в виде

$$C_{q,f}^{\omega k} = \frac{\partial^2 F_{q,f}(v)}{\partial \lambda_{q,f;\omega} \partial \lambda_{q,f;k}}, \quad C_{\omega k} = \sum_{q,f=1}^{(L_n)} F_{q,f} C_{q,f}^{\omega k}, \quad (15)$$

который соответствует микроскопическому уровню рассматриваемой структурной модели (где $F_{q,f}(v)$ определено в (4)). По аналогии с уравнениями (1) и (4) для средних величин, механический модуль системы $C_{\omega k}$ запишется через взвешивание локальных вкладов $C_{q,f}^{\omega k}$, где $F_{q,f}$ есть статвес узлов типа q, f . Усреднение проводится по области $M(L_n)$, индекс $n = 1, 2, 3$ – относится к трем пространственным шкалам, символ $M(L_n)$ означает число узлов области размера L_n . По этой области проводится усреднение локального механического модуля, и соответственно для нее имеется свое число типов узлов $t(L_n)$ в верхнем пределе.

Ограничимся рассмотрением модуля сжатия вдоль главных осей ($\omega = k$) и будем использовать для учета колебаний квазидимерную модель. В нашей задаче механический модуль сжатия $C_{q,f}^{\omega k}$ в направлении i (при $k = \omega$) выражается через локальные упругие коэффициенты в виде

$$\begin{aligned} C_{q,f}^{\omega\omega} &= U_{q,f}^{\omega} / (2\lambda_{q,f;\omega}), \\ U_{q,f}^{\omega} &= \partial^2 E_{q,f}(v) / \partial \lambda_{q,f;\omega}^2, \end{aligned} \quad (16)$$

где $E_{q,f}(v)$ определяется формулами (5) и (6). Эта структура аналогична известной связи [49], и она в нее переходит для однородной решетки. В рассматриваемой задаче формула (16) дает способ расчета локального модуля после решения сложной системы уравнений на неоднородное распределение ФР разделов 3 и 4.

Квазидимерная модель дает следующее выражение для локальных частот в виде

$$\nu_{q,f;\omega} = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{d(\mathbf{k}) U_{q,f;\omega}}{\mu_{q,f;\omega}} \right)^{1/2}, \quad \text{где } \mu_{q,f;\omega} \text{ – приведенная локальная масса квазидимера, коэффициент упругости } U_{q,f;\omega} \text{ и } d(\mathbf{k}) \text{ – корректировочная функция для паро-жидкостного адсорбата [12, 40], обеспечивающая переход от плотной жидкости к димеру в паре, т.е. чтобы при малых плотностях } U_{q,f;\omega} \text{ и } \mu_{q,f;\omega} \text{ переходили в коэффициент упругости и приведенную массу димера.}$$

Знание локальных упругих коэффициентов дают возможность рассчитать локальные частоты и статсумму локальных колебаний молекулы i в окружении с частотой $\nu_{q,f;\omega}^i$ в направлении ω :

$$Q_{q,f}^{i,vib}(\mathbf{k}) = \prod_{\omega} \left(2\text{sh}[\beta h \nu_{q,f;\omega}^i(\mathbf{k})/2] \right)^{-\phi_{q,f;\omega}^i}. \quad \text{Если использовать усредненную по осям величину частоты } \nu_{q,f}^i \text{ то } Q_{q,f}^{i,vib}(\mathbf{k}) = \left(2\text{sh}[\beta h \nu_{q,f}^i(\mathbf{k})/2] \right)^{-\phi_{q,f}^i}, \text{ где функция } \phi_{q,f}^i \text{ характеризует среднее число степеней колебательной свободы молекулы } i \text{ в узле } q, f$$

[12, 51] (выше $\phi_{q,f;\omega}^i$ есть аналогичное число для фиксированного направления ω).

Для парожидкостной системы в щели имеем следующие упругие коэффициенты. Для простоты ограничимся двумя ситуациями: адсорбат в узле f образует с атомом h адсорбента “димер” $Ah(s)$, либо адсорбат в узле f не имеет соседних атомов адсорбента, тогда он образует димер AA с одной из молекулой A , находящейся в узле g с наибольшей энергией связи, чтобы сформировать свободный димер. К первому случаю относятся соотношения $U_{q,f;\omega} > 1.5-2.0\epsilon_0$ – это так называемая сильная адсорбция [12], при $U_{q,f;\omega} < 1.5\epsilon_0$ – слабая адсорбция – ситуация относится ко второму случаю.

В первом случае коэффициент упругости $U_{q,f;\omega}$ описывается формулой

$$\begin{aligned} U_{q,f;\omega} &= \sum_{h \in z_{q,f}} \frac{4\epsilon_{Ash}}{\lambda_{q,f;s,h}^2} \left(D_{q,f;s,h;\omega}^{n_s} - D_{q,f;s,h;\omega}^{m_s} \right) + \\ &+ 4\epsilon_0 \sum_{g \in z_{q,f}} \frac{k_{fg}^{AA}}{\lambda_{fg}^2} \left(D_{q,f;p,g;\omega}^n - D_{q,f;p,g;\omega}^m \right), \end{aligned} \quad (17)$$

в которой вклад латеральных взаимодействий стремится к нулю при уменьшении плотности и остаются только вклады от поверхности. Здесь введены параметры модели потенциала Ми (f, g – любые узлы системы, i, j – сорта частиц): $\epsilon_{fg}^{ij} = 4\epsilon_{fg}^{ij0} \{ (\sigma_{ij}/r_{fg}^{ij})^{n_s} - (\sigma_{ij}/r_{fg}^{ij})^{m_s} \}$ для стенки $h(s)$ – адсорбат A с коэффициентами n_s и m_s , а также ϵ_{Ash} и σ_{Ash} – параметры потенциала молекула – стенка, по аналогии с обычными параметрами потенциала Леннард–Джонса (при $n = 12, m = 6$) [12, 36, 52, 53]. В первой сумме индекс h пробегает по соседним атомам адсорбента, а во втором слагаемом суммирование идет по соседним молекулам адсорбата. Структура обоих вкладов аналогична, т.к. используется один тип потенциальных функций. Атомы твердого тела фиксированы, и по ним нет усреднения, а соседи адсорбата в узле f распределены статистически и вклад локальной конфигурации \mathbf{k} отражается числами $k_{q,f;p,g}^{AA}$.

Здесь использованы следующие обозначения (аналогично для степеней m)

$$\begin{aligned} D_{q,f;p,g;\omega}^n &= \{ n! (n+2) \Psi_{q,f;p,g}^{\omega 2} - 1 \} \times \\ &\times (\sigma_{AA}/r_{q,f;p,g})^n, \\ D_{q,f;s,h;\omega}^{n_s} &= \{ n_s! (n_s+2) \Psi_{q,f;s,h}^{\omega 2} - 1 \} \times \\ &\times (\sigma_{Ash}/r_{q,f;s,h})^{n_s}, \end{aligned} \quad (18)$$

$$\begin{aligned} \Psi_{q,f;p,g}^{\omega 2} &= [\Psi_{q,f;p,g}^{\omega}]^2, \\ \Psi_{q,f;p,g}^{\omega} &= \Delta\omega_{q,f;p,g} / r_{q,f;p,g} = \\ &= \frac{(\omega_{q,f;p,g} - \omega_{q,f})}{r_{q,f;p,g}} = - \frac{\partial r_{q,f;p,g}}{\partial \omega}. \end{aligned}$$

Последняя производная характеризует косинус угла между осью ω ($= x, y, z$) и связью между центром узла в слое f и координатой соседней частицы внутри ячейки g . Во втором выражении (18) для взаимодействия адсорбата с атомами поверхности h введено аналогичное обозначение для производной по смещению центральной частицы в направлении α от поверхностного потенциала на расстоянии $r_{q,f;s,h}$: $\Psi_{q,f;s,h}^{\omega} = \Delta\omega_{q,f;s,h} / r_{q,f;s,h}$ и $\Psi_{q,f;s,h}^{\omega 2} = [\Psi_{q,f;s,h}^{\omega}]^2$. В производной от потенциала стенки учтено, что адсорбат находится в фиксированном поле атома h адсорбента на расстоянии $r_{f;s,h}$. Для паро-жидкостной системы предполагается симметризация вкладов от всех соседей, что означает $\Psi_{f;s,h}^{\omega 2} = [\Psi_{f;s,h}^{\omega}]^2 = 1/3$. Символ ω указывает на направление оси относительно направления связи q, f, p, g .

Формуле (17) соответствует приведенная масса равна (здесь $m_{s,h}$ – масса атома (или группа атомов) твердого тела)

$$\mu_{q,f;\omega}^{-1} = m_A^{-1} + \left(\sum_{h \in z_f(1)} m_{s,h} + \sum_{g \in z_f(1)} k_{q,f;p,g}^{AA} m_A \right)^{-1}. \quad (19)$$

Здесь учтено, что q, f относится к номеру узла, находящегося рядом, как минимум, с одним узлом поверхности h . Остальная часть “димера” отражает увеличение его размера по мере увеличения плотности адсорбата, попадающего внутрь сферы латеральных взаимодействий $g \in z_f$ на расстоянии первых соседей.

Во втором случае вклад от поверхностных атомов проявляется на расстоянии вторых и более далеких соседей, а среди других адсорбатов молекула A в узле p, g обладает наибольшей энергией связи

$$\begin{aligned} U_{q,f;\omega} &= \sum_{h \in z_f} \frac{4\epsilon_{Ash}}{\lambda_{q,f;s,h}^2} (D_{q,f;s,h;\omega}^{n_s} - D_{q,f;s,h;\omega}^{m_s}) + \\ &+ \frac{4\epsilon_0}{\lambda_{q,f;p,g}^2} (D_{q,f;p,g;\omega}^n - D_{q,f;p,g;\omega}^m) + \quad (20) \end{aligned}$$

$$+ \sum_{\xi \in z_{q,f;p,g}} \frac{4\epsilon_0 k_{q,f;q,\xi}^{AA}}{\lambda_{q,f;q,\xi}^2} [D_{q,f;q,\xi;\omega}^n - D_{q,f;q,\xi;\omega}^m],$$

$$\mu_{q,f;\omega}^{-1} = m_A^{-1} + \left[m_A \left(1 + \sum_{\xi \in z_{q,f;p,g}} k_{q,f;q,\xi}^{AA} \right) \right]^{-1}. \quad (21)$$

В формулах (20) и (21) символ $\xi \in z_{q,f;p,g}$ означает, что узел пробегает все соседние узлы вокруг

узла f , исключая узел g в первой к.с., занятый частицей A , образующий димер AA .

7. ОБСУЖДЕНИЯ

Структура пористых тел. Очевидно, что сложно дать общее описание структуры пористых тел, которые имеют разный генезис своего происхождения. Приведенное формальное представление о типах областей пористого тела можно конкретизировать на следующем примере. Пусть в объем вписаны зерна/глобулы с эффективным радиусом (R). Обозначим область их соприкосновения через $S_g(R)$ и объем (сплюснутых) областей соприкосновения через $V_g(R) = h_g(R)S_g(R)$, где $h_g(R)$ – высота этой области соприкосновения/контакта. Остальная часть поверхности глобулы ($S(R) - z_g S_g(R)$) доступна для контакта с флюидом. Число z_g предполагает регулярную упаковку, хотя более строго его следует трактовать как некоторое среднее число контактов при нерегулярной упаковке. Межзеренное пространство обычно представляет собой макропоры. На внешней границе образца числа z_g относятся к области зерна, и требуется доопределение связей с внешними телами.

Считаем, что объем зерна порядка $[4\pi R^3/3 - z_g S_g(R)h_g(R)/2]$ равномерно заполнен пористым материалом с заданной функцией распределения пор по размерам определенной геометрии. В качестве таких модельных геометрий пор могут быть цилиндры, сферы, сфероцилиндры, параллелепипеды и т.д. Их долю объема обозначим через $F_q(R)$, q – символ типа поры. Остальная часть зерна есть решетка твердого тела (адсорбента).

В этом случае все функции распределений раздела 2 должны иметь дополнительный символ – размер R . Это размер зерна представляют собой второй уровень размеров, как и область между зернами (которую можно обозначать $q = 0$).

Область контакта или перекрытия зерен $S_g(R)$ может меняться за счет частичной перекристаллизации в ходе поверхностной подвижности атомов твердого тела. При этом естественно меняется и сама форма зерен. В пределе она может быть от минимального контакта для выпуклых тел (это описывается в механике моделями контактного взаимодействия [54–57]) до максимального контакта в случае формирования микрокристаллов произвольной формы в поликристаллах (в этом случае область межзеренного пространства минимальна).

В такой постановке возможно обсуждение нового вопроса о типах моделей, описывающих на микроуровне внешнее воздействие при наложении внешней нагрузки. Фактор модели внешнего давления, создаваемого собственным давлением

адсорбата или наложением извне механической нагрузки (как контакт с другим материалом), до настоящего времени не обсуждался. Очевидно, что на микро-уровне необходимо использовать атомистические модели для внешних возмущений, реализуемых на внешней границе твердого тела. Так, справа в уравнениях (1) (и во всех других уравнениях модели) следует различать при расчете функции неидеальности, что для поверхностных слоев внешнего зерна $z_g = z_g^{inn} + z_g^{out}$, где z_g^{inn} и z_g^{out} есть средние числа контактов зерен с другими зернами системы и с внешними контактами. Для z_g^{out} должны быть введены условия на связи от внешнего контакта. Иначе внешние условия на атомном уровне не определены. В данной ситуации, видимо, природа внешнего атома возмущающего тела не важна (важно расстояние между ним и атомом зерна, которое генерирует внешнее давление). В уравнениях (11) следует также различать эти два случая. Если обозначить фактор присутствия внешнего дополнительного давления через $\sigma_{ik}(surf)$, то сами уравнения (11) относятся к области z_g^{inn} . Выражения для локального давления на самой поверхности должно включать действие ниже лежащих атомов (это отражается символом $q \in glob$) и атомов от внешнего контакта $\sigma_{ik}(surf)$. Это дает вместо (11) следующее уравнение (с учетом различия в знаках давления и напряжения)

$$F_{q,f;p,g}^{ij} \frac{\partial \lambda_{q,f;p,g}^{ij}}{\partial v_{q,f}} = -P_{q,f;p,g}^{ij}(glob) + \sigma_{ik}(surf) =$$

$$= -\beta^{-1} \int_0^{\theta_{q,f}} \frac{1}{v_{q,f}} \left[\Delta_{ij} \theta_{q,f}^i \frac{d(\ln(\theta_{q,f}^i / \theta_{q,f}^s))}{d\theta_{q,f}} + \right. \quad (22)$$

$$\left. + \frac{d \ln \Lambda_{q,f}^i}{d \lambda_{q,f;p,g}^{ij}} \frac{d \lambda_{q,f;p,g}^{ij}}{d \theta_{q,f}} \right] d\theta_{q,f}(glob).$$

Здесь важно отметить, что слева механическая компонента уравнения содержит оба вклада для локального механического равновесия от связей поверхностного атома с внутренними атомами зерна $q \in glob$ и внешнее механическое влияние $\sigma_{ik}(surf)$, которое (никак не связано с химическим равновесием внутри зерна). Справа в локальное микроскопическое уравнение Гиббса–Дюгема входят только вклады только от внутренних атомов $q \in glob$. Данная структура уравнений для границы позволяет объяснить традиционное использование условия в термодинамике $\partial F / \partial V = -P$ или механике $\sigma_{ik}(surf) = -P \delta_{ik}$ тем, что для большинства твердых тел (металлы, сплавы, и т.д.) равновесное давление насыщенных паров компонентов P_e ничтожно мало и основной вклад дает внешняя нагрузка. (Хотя для многих

сложных соединений (оксиды, гидриды и т.д.) это допущение неверно уже при обычных условиях.)

Таким образом, сформулированная теория системы адсорбент–адсорбат в отсутствие внешнего давления $P_0 = 0$ или для равновесного пара P_e , выявляет внутренние деформации, как результат процесса формирования твердого тела. Для учета внешнего давления $P > P_e$ надо строить модели внешнего контакта.

Микроскопический уровень. Сформулированный подход допускает для простоты соизмеримость размеров компонентов в пространствах пор и адсорбента, причем каждая фаза состоит из двух компонентов. Эти два ограничения могут быть сняты. Случай произвольного числа компонентов соизмеримых размеров в каждой из фаз рассмотрен в работе [25].

Переход на произвольные соотношения между компонентами мобильной фазы и их соотношение к размеру атомов твердого тела относится к традиционному типу моделей МРГ с так называемой многоцентровой блокировкой молекулами узлов решеточной структуры [12, 58–60]. Учет несоизмеримости размеров компонентов усложняет выражения для расчета статистических весов, но не меняет общей структуры построенных выражений для всех термодинамических функций и для кинетических уравнений, описывающих эволюцию конденсированных фаз [61]. Вопрос о соизмеримости реальных длин связей между атомами и молекулами может быть важен при переходе к твердым телам, обладающими разными подрешетками, т.к. речь будет идти не о размере атомов, а о размере элементарной кристаллической решетки, формирующей акустическую компоненту вкладов в свободную энергию.

В работе для простоты не обсуждается вопрос о соотношения вкладов поступательного и колебательных движений компонентов в мобильной фазе, связанного с фиксированным числом степеней свободы каждого компонента. Выше через $\phi_{q,f}^i$ обозначено число колебательных степеней свободы компонента i (они рассмотрены в работе [51]), тогда число поступательных степеней свободы $b_{q,f}^i$ находится из условия $b_{q,f}^i = 3 - \phi_{q,f}^i$, которое должно выполняться для любой плотности системы. Эти числа степеней свободы указанных движений входят в выражения для статсумм компонентов.

В работе используется подход к учету ангармонических вкладов колебательного движения, которое меняет длины связей между всеми компонентами системы, как функция температуры и концентраций компонентов. Напомним, что плотность адсорбата может меняться во всем диапазоне плотностей от полного отсутствия в адсорбенте до полного заполнения объема пор. Влия-

ние ангармонизма на параметры межчастичного взаимодействия проявляется во всех равновесных и кинетических характеристиках.

В качестве ограничения принято условие о взаимодействии ближайших соседей для всех компонентов системы. Для процессов адсорбции традиционными считаются более далекие взаимодействия между адсорбатом и адсорбентом [12, 36, 51, 52]. Это связано с тем, что в преобладающем числе систем адсорбент не находится в состоянии полного равновесия с адсорбатом, а является внешним полем притягивающим адсорбат. Величина $W_{q,f}^A$ – энергия компонента A в слое q, f , находящегося в поле неравновесного адсорбента (в системе без зарядов), может простираться до 4–5 параметров решетки. Вопросы перехода на указанные расстояния для потенциала $W_{q,f}^A$ давно решены.

Следует отметить важное обстоятельство микроскопического уровня при учете межмолекулярных взаимодействий – качество использованного приближения. КХП вместо традиционного приближения молекулярного поля, отражает эффекты прямых корреляций, ответственных не только за величины функций неидеальности при расчете локальных изотерм и других термодинамических функций, но и играют важную роль в кинетических уравнениях (13). Наличие эффектов корреляции ближнего порядка обеспечивает самосогласованное описание равновесных и кинетических свойств систем. Приближение молекулярного поля, как и другие одночастичные приближения, эти свойством не обладают, и их использование некорректно [11–13, 61].

Учет неравновесности системы. Несовместность основных положений механики и термодинамики [14, 15], что приводит к систематическим некорректным трактовкам всех механо-химических процессов с помощью термодинамических подходов. Теория позволяет решить эту проблему с помощью введенных понятий о неравновесных аналогах термодинамических функций [19]. Для этого надо отказаться от использования равновесных соотношений термодинамики и перейти к анализу свойств изучаемых систем с помощью кинетических уравнений типа (13). В этом случае обеспечивается микроскопическая трактовка не только термодинамических функций, но и самосогласованно с ними всех механических модулей. Это открывает путь к количественному анализу большинства изучаемых систем с твердофазными подсистемами. Становятся возможными пути описания эволюции пористых материалов и процессов их формирования, появляется возможность учета релаксационных процессов и их гистерезисов, протекающих при повторных измерениях с нагрузкой (которые очень часто

невоспроизводимы), а также выход на вопросы устойчивости свойств материалов и их долговечности.

Неравновесность адсорбента влияет не только на механические модули, но и на коэффициенты Генри. Знание реальной структуры важно при интерпретации измеренных данных, т.к. неопределенность по структуре не позволяет провести термодинамическую интерпретацию измерений, даже при введении поправок на неидеальность адсорбтива при высоких давлениях. Согласно положениям механики при этом фиксируется только изменение объема образца на уровне шкалы L_3 при полной неопределенности состояния структуры на уровнях L_2 и L_1 , включая ее внутренние деформации до проведения измерений. Изменение длин связей на уровне L_1 непосредственно влияет на локальные коэффициенты Генри. Поэтому имеющиеся работы по адсорбционной деформации в лучшем случае дают корреляции между измеренными степенями заполнения и изменения объема адсорбента. Единственным, видимо, случаем, когда можно относительно надежно судить о внутренней структуре адсорбента являются монокристаллы цеолитов [62], но и то, с учетом их внутренней релаксации при адсорбции.

Фактор времени может играть роль при микроскопическом анализе механических характеристик. В общем случае не исключена зависимость от времени релаксации верхнего предела в формуле (15). Так на малых временах жидкость ведет себя подобно твердому телу, тогда, как на больших временах у нее отсутствует модуль сдвига. Тогда мобильная фаза не дает вклада, и верхний предел относится только к твердому телу $t = t(2)$. Этот фактор может влиять на построения среднего по системе модуля сдвига. Условно величины $C_{q,f}^{ok}$ можно считать микроскопическими аналогами коэффициента Ламе, который связан с упругими коэффициентами теории используемой модели вещества. Для трех введенных характерных шкал размеров (образец, зерно, локальный объем твердого тела) могут быть разные значения механических модулей. Они отражают средние вклады локальных силовых коэффициентов, извлеченных из локальных уравнений движений в приближении квазидимерной модели. Внутри одной шкалы размера предполагается идентичность внутреннего строения и свойств системы. На каждом рассматриваемом уровне шкалы размеров реализуется пространственное распределенное аналогичных локальных областей. Размеры соседних уровней могут отличаться от 1 до 3 порядков. На границе размеров между “зерном” L_2 и “локальный объем адсорбата” L_1 возникает широкий спектр промежуточных размеров, которые формально относятся к малым системам, но в силу макроскопического характера всего образца

для них можно опускать учет размерных флуктуаций [13].

В случае разного фазового состава областей твердого тела их неравновесность может по-разному влиять на взаимодействия с активной мобильной фазой. Поэтому важно знание реальных составов в соседних контактирующих фазах (в том числе и при нагрузке), т.к. состав непосредственно связан с химпотенциалом, и он может быть разным в соседних областях твердых тел. Такого рода ситуации возможны в случае формирования механической смеси при эвтектических и близких к нему составах, композитах и других смесях разных по составу фаз. Эти вопросы неизбежно должны возникать в твердофазных системах даже при обычных давлениях — везде, где есть границы между зернами с разным химическим составом (например, коррозионные процессы).

Родственные системы. Важная роль фактора неравновесности расширяет рассмотренную структуру уравнений для описания адсорбционной деформации на большинство механо-химических процессов. Формулировка задачи для адсорбционной деформации оказывается удобной для микроскопического анализа родственных систем. В первую очередь это относится к задачам анализа измерений ртутной порометрией [33, 34]. Для них давления по 500 МПа являются рабочими величинами, что заметно превосходит давления при исследовании обычной адсорбционной деформации (до 150 МПа [23, 24]). Эффекты влияния внешнего давления на состояние изучаемой пористой матрицы ртутной порометрией хорошо известны, и их учет является необходимой процедурой [33, 34], хотя и связанной с проблемами воспроизводимости измеряемых величин.

Другими близкими системами являются системы в процессах порошковой металлургии [63–67], при наличии композитов в полимерных матрицах [68] и т.д. Для них характерна чуть менее сложная ситуация, связанная с отсутствием переменного по составу активного флюида, однако сложность задачи по расчету распределений механических полей в этих микронеоднородных системах такого же порядка. То же касается указанных выше коррозионных систем [69], с взаимодействием металлов и сплавов с активными растворами даже при атмосферном давлении.

Все это указывает на необходимость общего пересмотра существующих положений о возможности привлечения термодинамических подходов к формированию пористых тел [70] и необходимость кинетического описания состояния пористых материалов и процессов механического воздействия на них. Построенные уравнения ориентированы на относительные слабые связи между адсорбатом и адсорбентом. Более сильные изменения объемов возможны в случае хемосорб-

ции, для которых энергии взаимодействия адсорбата и адсорбента на порядок больше энергии физической адсорбции. При хемосорбции возможны процессы переноса заряда, и это требует учета эффектов их перераспределения, а также влияния внешних полей. Такие задачи являются типовыми в химической кинетике и электрохимии, но в данном сообщении эти вопросы не рассматриваются.

Уравнения модели сложнее, чем уравнения механики, основанные на законе Гука. Построенные уравнения взаимосвязанно описывают изменения заполнения адсорбента адсорбатом и его объема. Такие уравнения, отражающие термодинамические связи, являются нелинейными, и это требует их численного анализа. Эта сложность компенсируется возможностью сохранения реальных свойств системы без введения нефизических допущений. В частности, при более простом анализе, основанном на механических и термодинамических подходах к деформационным состояниям поверхности, длительное время используется допущение о независимости деформаций от степени заполнения поверхности [71], что противоречит всем имеющимся экспериментальным данным.

8. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе сформулирован подход на основе кластерного метода в МРГ для самосогласованного расчета изотерм адсорбции и изменения объема адсорбента в ходе процесса адсорбции. Идеи МРГ используются, как на микроскопическом уровне, так и на надмолекулярном уровне. Для простоты изложения схемы расчета принята соизмеримость размеров атомов твердого тела и компонентов мобильной фазы адсорбата. Модель отражает одновременное влияние адсорбата на внешнюю и внутреннюю поверхность адсорбента. Рассмотрены отличия в трактовке данной системы в рамках микроскопического подхода и на основе методов механики сплошных сред и термодинамики. Несмотря на то, что механика и термодинамика трактуют систему как квази-однородную среду, их основные положения взаимно исключают друг друга. В теории упругости оперируют избыточными величинами напряжениями и смещениями, по отношению к недеформированному телу. Такая же ориентация на недеформированное исходное состояние твердого тела (но с привязкой к полной свободной энергии системы) была перенесена в термодинамику, что противоречит базовой термодинамической концепции полного фазового равновесия для многофазных систем. Оба континуальных подхода не выявляют неравновесные состояния как источник внутренних деформаций в отсутствие внешних возмущений.

Микроскопическая теория твердых тел выделяет внутренние деформации, что позволяет связать механические характеристики с адсорбционными. Молекулярный уровень отражает собственный объем молекул и их латеральное взаимодействие в КХП. Надмолекулярный уровень модели представлен в виде гранулы/зерна пористого материала с заданной функцией распределения связанных между собой пор разного типа и размера. В используемом подходе непосредственно оперируют с изменением состава твердого тела и длинами связей между всеми параметрами компонентов, связанными с их удельными объемами. Этот подход аналогичен обычным парожидкостным растворам, в которых эффекты изменения парциальных объемов компонентов играют важную роль. В данном подходе дополнительно учитываются эффекты прямых корреляций между взаимодействующими компонентами системы в КХП и ангармонизма.

Показана взаимосвязь внутренних деформаций и неравновесности состояния твердого тела. На примере модуля сжатия рассмотрена методика расчета локальных механических модулей с учетом внутренних деформаций, которые определяют механические свойства твердых тел. Это позволяет учесть влияние неравновесности адсорбента на изотермы и величину объема адсорбента. Для учета внешнего давления $P > P_e$ надо строить модели внешнего контакта.

Показана некорректность привлечения термодинамических подходов к описанию процесса формирования пористых тел и необходимость кинетического описания состояния пористых материалов и процессов механического воздействия на них. Предложенный подход может быть также применен к задачам ртутной порометрии и к описанию процессов поглощения высокодисперсными веществами активных мобильных растворов, меняющих их объем.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 18-03-00030а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Плаченов Т.Г., Колосенцев С.Д.* Порометрия. Л.: Химия, 1988. 175 с.
2. *Фенелонов В.Б.* Пористый углерод. Новосибирск: Институт катализа, 1995. 513 с.
3. *Радушкевич Л.В.* Основные проблемы теории физической адсорбции. М.: Наука, 1970. 270 с.
4. Моделирование пористых материалов. Новосибирск: СО АН СССР, 1976. 190 с.
5. *Хейфец Л.И., Неймарк А.В.* Многофазные процессы в пористых телах. М.: Химия, 1982. 320 с.
6. Адсорбенты, их получение, свойства и применение. Л.: Наука, 1985. 158 с.
7. *Черемской П.Г.* Методы исследования пористости твердых тел. М.: Энергоатомиздат, 1985. 112 с.
8. *Карнаухов А.П.* Адсорбция. Текстура дисперсных пористых материалов. Новосибирск: Наука, 1999. 469 с.
9. *Фенелонов В.Б.* Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. Новосибирск: Издательство СО РАН, 2004. 442 с.
10. *Хилл Т.* Статистическая механика. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. (*Hill T.L.* Statistical Mechanics. Principles and Selected Applications. N.Y.: McGraw-Hill Book Comp. Inc., 1956.)
11. *Товбин Ю.К.* Теория физико-химических процессов на границе газ-твердое тело. М.: Наука, 1990. 288 с. (*Tovbin Yu.K.* Theory of physical chemistry processes at a gas-solid surface processes, CRC Press, Boca Raton, FL, 1991.)
12. *Товбин Ю.К.* Молекулярная теория адсорбции в пористых телах. М.: Физматлит, 2012. 624 с. (*Tovbin Yu.K.* Molecular theory of adsorption in porous solids, CRC Press, Boca Raton, FL, 2017.)
13. *Товбин Ю.К.* Малые системы и основы термодинамики. М.: Физматлит, 2018. 404 с. (*Tovbin Yu.K.* Small systems and fundamentals of thermodynamics. Boca Raton, FL: CRC Press, 2019.)
14. *Товбин Ю.К.* // ЖФХ. 2020. Т. 94. № 2. С. 204.
15. *Товбин Ю.К.* // ЖФХ. 2020. Т. 94. № 3. С. 457.
16. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теоретическая физика. Т. 7. Теория упругости. М.: Наука, 1987. 246 с.
17. *Седов Л.И.* Механика сплошной среды. М.: Наука. 1970. Т. 1. 492 с.
18. *Гиббс Дж.В.* Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука. 1982. 584 с.
19. *Товбин Ю.К.* // ЖФХ. 2014. Т. 88. № 11. С. 1788. [Russ. J. Phys. Chem. A. 2014. V. 88. № 11. P. 1965.]
20. *Мерер Х.* Диффузия в твердых телах. Долгопрудный: Изд. дом "Интеллект", 2011. 536 с.
21. *Бокштейн Б.С., Бокштейн С.З., Жуховицкий А.А.* Термодинамика и кинетика диффузии в твердых телах. М.: Metallurgiya, 1974. 280 с.
22. *Гуров Б.А., Карташкин Ю.Э., Угасте Ю.Э.* Взаимная диффузия в многофазных металлических системах. М.: Наука, 1981. 350 с.
23. *Цивадзе А.Ю., Фомкин А.А.* // Физическая химия адсорбционных явлений. М.: Граница, 2011. С. 6–40.
24. Адсорбция, адсорбенты и адсорбционные процессы в нанопористых материалах. Ред. Цивадзе А.Ю. М.: Граница, 2011. 496 с.
25. *Товбин Ю.К.* // ЖФХ. 2017. Т. 91. № 9. С. 1453.
26. *Теодосиу К.* Упругие модели дефектов в кристаллах. М.: Мир, 1985. 352 с.
27. *Смирнов А.А.* Теория сплавов внедрения. М.: Наука, 1979. 365 с.
28. *Хачатурян А.Г.* Теория фазовых переходов и структура твердых тел. М.: Наука, 1974. 384 с.
29. *Кацнельсон А.А., Олемской А.И.* Микроскопическая теория неоднородных структур. М.: изд-во МГУ, 1987. 333 с.

30. *Онами М., Ивасимидзу С., Генка К, Сиодзава К., Танака К.* Введение в микромеханику. М.: Металлургия. 1987. 280 с.
31. *Coussy O.* Poromechanics. John Wiley & Sons, Ltd. Chichester, 2004. 315 p.
32. *Шукин Е.Д., Перцев А.В., Амелина Е.А.* Коллоидная химия. М.: Высшая школа, 1992. с. 416.
33. *Адамсон А.* Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. (*Adamson A.W.* Physical chemistry of surfaces. Third edition. New–York–London–Sydney–Toronto: Wiley, 1975.)
34. *Грег К, Синг К.* Адсорбция. Удельная поверхность. Пористость. М.: Мир. 1984. [*Gregg S.J., Sing K.S.W.* Adsorption, Surface Area and Porosity. London: Academic Press. 1982.]
35. *Киселев А.В., Пошкус Д.П., Яшин Я.И.* Молекулярные основы адсорбционной хроматографии. М.: Химия, 1986. 269 с.
36. *Киселев А.В.* Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высшая школа, 1986. 360 с.
37. *Товбин Ю.К.* // Изв. АН, сер. химич., 2003. № 4. С. 827.
38. *Товбин Ю.К.* // ЖФХ. 2015. Т. 89. № 11 С. 1704. [Russ. J. Phys. Chem. A. 2015. V. 89. № 11. P. 1971.]
39. *Товбин Ю.К.* // ЖФХ. 2016. Т. 90. № 8. С. 1135. [Russ. J. Phys. Chem. A. 2016. V. 90. № 8. P. 1507.]
40. *Товбин Ю.К.* // ЖФХ. 2013. Т. 87. № 7. С. 1097. [Russ. J. Phys. Chem. A. 2013. V. 87. № 7. P. 1083.]
41. *Товбин Ю.К., Рабинович А.Б.* // ЖФХ. 2014. Т. 88. № 2. С. 201. [Russ. J. Phys. Chem. A. 2014. V. 88. № 2. P. 190.]
42. *Товбин Ю.К.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2020. Т. 56. № 4. С. 339.
43. *Товбин Ю.К., Сенявин М.М., Жидкова Л.К.* // ЖФХ. 1999. Т. 73. № 2. С. 304.
44. *Товбин Ю.К.* // Химич. физика. 2002. Т. 21. № 1. С. 83.
45. *Мелвин-Хьюз Е.А.* Физическая химия, М.: изд-во иностр.лит., 1962. Кн. 1. и 2. 1148 с. (*Moelwyn-Hughes E.A.* Physical Chemistry. Pergamon Press. London-New York-Paris. 1961.)
46. *Марадудин А.* Дефекты и колебательный спектр кристаллов. М.: Мир. 1968. 432 с. (*Maradudin A.A.* Theoretical and Experimental Aspects of the Effects of Point Defects and Disordered on the Vibrations of Crystals. New York–London. Academic Press., 1966.)
47. *Дин П.* Вычислительные методы в теории твердого тела. М.: Мир, 1975. С. 209.
48. *Товбин Ю.К., Титов С.В., Комаров В.Н.* // Физика твердого тела. 2015. Т. 57. № 2. С. 342.
49. *Лейбфрид Г.* Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов. М.; Л.: ГИФМЛ, 1963. 313 с.
50. *Косевич А.М.,* Основы механики кристаллической решетки. М.: Наука, 1972. 253 с.
51. *Товбин Ю.К.* // ЖФХ. 2015. Т. 89. № 10. С. 1666.
52. *Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П.* Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: Химия, 1975. 284 с.
53. *Steele W.* The Interaction of Gases with Solid Surfaces. Oxford etc.: Pergamon Press, 1974. 349 p.
54. *Попов В.Л.* Механика контактного взаимодействия и физика трения. М.: Физматлит, 2013. 351 с.
55. *Айзикович С.М., Александров В.М., Белоконь А.В., Крнев Л.И., Трубчик И.С.* Контактные задачи теории упругости для неоднородных сред. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2006. 240 с.
56. *Александров В.М., Чебаков М.И.* Введение в механику контактных взаимодействий. Ростов-на-Дону: Изд-во ООО “ЦВВР”, 2007. 114 с.
57. *Johnson K.L.* Contact mechanics. Cambridge Univer. Press, Cambridge London, New York, New Rochelle, 1985.
58. *Guggenheim E.A.* Mixture. Oxford: Univer. Press, 1952. 271 p.
59. *Смирнова Н.А.* Молекулярные теории растворов. Л.: Химия, 1987. 335 с.
60. *Товбин Ю.К.* // ЖФХ. 2012. Т. 86. № 4. С. 788.
61. *Tovbin Yu.K.* // Progress in Surface Science. 1990. V. 34. № 1–4. P. 1–235.
62. *Брег Д.* Цеолитовые молекулярные сита. М.: “Мир”, 1976. 781 с.
63. *Mackenzie J.K.* // Proc. Phys. Soc. (B), 1950. P. 63.
64. *Herring C.,* in *The Physics of Power Metallurgy* / Ed. by Kingston W.E. (McGraw-Hill, New York, 1951).
65. *Лифшиц И.М.* Избранные труды. Физика реальных кристаллов и неупорядоченных систем. М.: Наука, 1986. 552 с.
66. *Скорород В.В.* Реологические основы теории спекания. Киев: Наукова Думка, 1972. 152 с.
67. *Гегузин Я.Е.* Макроскопические дефекты в металлах. М.: Металлургиздат, 1962.
68. *Manevitch L.I., Andrianov I.V., Oshmyan V.G.* Mechanics of Periodically Heterogeneous Structures. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 2002. 266 p.
69. *Fischer-Cripps A.C.* Introduction to contact mechanics. 2ed., Springer Science + Business Media, LLC. 2007.
70. *Черемской П.Г.* Поры в твердом теле. М.: Энергоатомиздат, 1990. 376 с.
71. *Гохштейн А.Я.* Поверхностное натяжение твердых тел и адсорбция. М.: Наука, 1976. 400 с.

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ
НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ**

УДК 541.183

**АДСОРБЦИЯ МЕТАНА НА МИКРОПОРИСТОМ УГЛЕРОДНОМ
АДСОРБЕНТЕ ИЗ ТЕРМОХИМИЧЕСКИ
АКТИВИРОВАННОЙ ДРЕВЕСИНЫ**

© 2021 г. А. А. Фомкин^{1,*}, Б. А. Дубовик², Н. В. Лимонов², А. А. Прибылов¹, А. Л. Пулин¹,
И. Е. Меньщиков¹, А. В. Школин¹

¹ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский проспект, 31, стр. 4, Москва, 119071 Россия

²ОАО “Сорбент” (Зелинский групп), ул. Гальперина, 6, Пермь, 614113 Россия

*e-mail: fomkinaa@mail.ru

Поступила в редакцию 28.02.2020 г.

После доработки 17.03.2020 г.

Принята к публикации 24.03.2020 г.

Методом термохимического синтеза на основе древесины в присутствии H_3PO_4 синтезирован микропористый углеродный адсорбент ЕС-103 и исследована адсорбция метана в диапазоне температур 303–333 К и давлений до 40 МПа. Общий объем сорбирующих пор $1.71 \text{ см}^3/\text{г}$. Максимальные величины адсорбции метана $\sim 14.5 \text{ ммоль/г}$ (23.2 мас. %) получены при температуре 303 К и давлении 40 МПа. Дифференциальная мольная изостерическая теплота адсорбции метана в среднем составляет 12–14 кДж/моль. На основе теории объемного заполнения микропор М.М. Дубинина (ТОЗМ) проведены расчеты адсорбции метана на адсорбенте ЕС-103. Показано, что наилучшее описание экспериментальных данных, при условии использования только стандартных структурно-энергетических характеристик адсорбента, достигается при использовании уравнения Дубинина–Радушкевича и базовых закономерностей ТОЗМ.

Ключевые слова: адсорбция, углеродный микропористый адсорбент, метан, адсорбция природного газа, высокие давления, термодинамика адсорбции, ТОЗМ

DOI: 10.31857/S0044185621010083

ВВЕДЕНИЕ

Адсорбционное концентрирование метана, как основного компонента природного газа, в микропористых адсорбентах может быть перспективным для создания газовых автомобильных аккумуляторов, мобильных систем транспортировки газа к удаленным потребителям, при создании локальных хранилищ природного газа у крупных потребителей. В отличие от бензина, дизельного топлива, пропан-бутановой моторной смеси, сжиженного природного газа (СПГ), метан обладает малой плотностью [1]. Поэтому, для повышения плотности в системе хранения, в существующих технологиях используется компримированный природный газ (КПГ) [2]. Одним из важных направлений является также технология сжиженного природного газа (СПГ) [3, 4].

Однако эти технологии имеют свои недостатки. Технология КПГ сопряжена с высокими энергозатратами при сжатии газа. Газ находится в тяжелых, металлоемких или дорогих сосудах из композитных материалов, высоки риски пожаро- и взрывоопасности. Хранение газа в сжиженном

состоянии при криогенных температурах и близком к атмосферному давлению, реализуется только с применением специальных технических средств. Этот способ наиболее эффективен и широко применяется при хранении и транспортировке газа в сверхбольших объемах, но в сфере малых потребителей газа он недостаточно эффективен, к таким системам предъявляются высокие требования безопасности [4, 5].

Использование газового топлива имеет существенные экологические преимущества по сравнению с традиционными видами топлива на основе нефтепродуктов. Природный газ метан в качестве моторного топлива не требует присадок на основе свинца или иных тяжелых металлов для увеличения октанового числа, что приводит к отсутствию их выброса в атмосферу; в выхлопных газах отсутствуют твердые частицы от присадок и сажи, вдыхание которых человеком приводит к развитию респираторных и сердечно-сосудистых заболеваний; отсутствуют соединения серы и, как следствие, отсутствует эмиссия двуокиси серы, типичного компонента выхлопных газов [6].

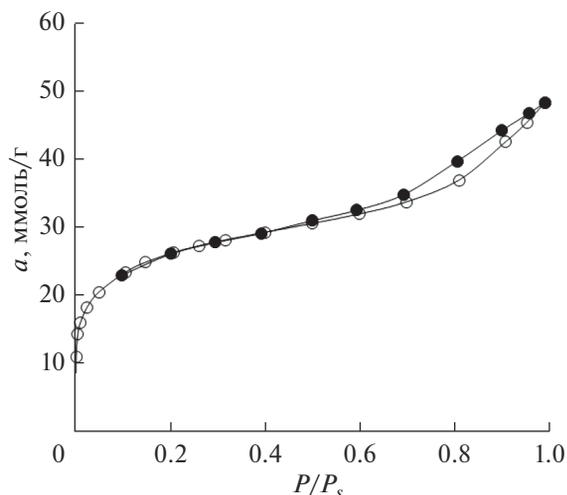


Рис. 1. Изотерма адсорбции паров азота при 77 К на микропористом углеродном адсорбенте ЕС-103.

Основной проблемой, сдерживающей широкое применение газового топлива для удаленных потребителей, является отсутствие энергоэффективных, пожаро- и взрывобезопасных систем хранения и транспортировки, обладающих высокой плотностью аккумулированного газа. В связи с этим в настоящее время во всем мире интенсивно ведутся работы по созданию конкурентоспособных адсорбционных систем хранения газа [7]. К адсорбентам, перспективным для систем аккумулирования метана, помимо адсорбционных требований, предъявляются также требования объемной плотности аккумулированного газа при 298 К и 35 бар – не менее $263 \text{ м}^3 \text{ (НТД)/м}^3$ [8].

При этом важно, чтобы адсорбент был гидрофобен, имел достаточно высокую прочность и сравнительно невысокую стоимость.

Наилучшим образом всем перечисленным технологическим и экономическим условиям отвечают микропористые углеродные адсорбенты.

В связи с этим важной и актуальной является проблема создания адсорбентов с оптимальной пористой структурой, обеспечивающей высокую адсорбционную активность по метану.

ОБЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Адсорбент

Углеродный адсорбент (ЕС-103) синтезировали путем карбонизации отходов деревопереработки при 673–1073 К с последующей химической активацией при 1273°С в присутствии H_3PO_4 и восстановлением с последующей отмывкой и

¹ $\text{м}^3 \text{ (НТД)/м}^3$ – количество метана в м^3 при нормальной температуре 293.15 К и давлении 101325 Па, отнесенное к м^3 объема системы хранения.

Адсорбат

сушкой. Структурно-энергетические характеристики адсорбента исследовали на установке *Autosorb iQ* (фирма Quantachrome Instr.) по изотерме адсорбции азота при 77 К с использованием Теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ) М.М. Дубинина [9], уравнений БЭТ и Кельвина [10]. На рис. 1 представлена изотерма адсорбции стандартного пара азота при 77 К.

Как следует из рис. 1, изотерма адсорбции-десорбции азота при 77 К в начальной части, в области заполнения микропор, обратима, но при высоких заполнениях имеет петлю гистерезиса, что свидетельствует о наличии в структуре адсорбента микро- и мезопор. Структурно-энергетические характеристики адсорбента представлены в табл. 1.

Для перехода от данных по азоту к данным по стандартному пару бензолу в ТОЗМ используют коэффициент подобия $\beta_{\text{N}_2} = E/E_0 = 0.33$ [11]; эффективную полуширину (радиус) микропор рассчитывали по формуле $x_0 = 12/E_0$ (нм) [11]. Коэффициент подобия для метана рассчитали по отношению парам азота и бензола через инкременты Сагдена $\beta_{\text{CH}_4} = 0.35$. Удельную поверхность $S_{\text{БЭТ}}$ определяли по начальной части изотермы адсорбции азота при относительных давлениях до $p/p_s = 0.1$.

На основе предварительных оценок адсорбции метана на углеродных активных углях методом численного моделирования молекулярной динамики в [12] показано, что имеются три характерных максимума плотности, соответствующих ширине пор I ~ (0.7–0.9), II ~ (1.0–1.1) и III ~ (1.4–1.5) нм, при которых образуются адсорбционные ассоциаты метана в микропорах. При таких параметрах пористой структуры энергия взаимодействия “адсорбент–адсорбат” достигает максимума вследствие образования адсорбционных ассоциатов в порах, что приводит также к дополнительному увеличению за счет этого адсорбции. Синтезированный адсорбент ЕС-103, как следует из табл. 1, обладает микропористой структурой близкой структуре типа III.

Использовали метан (CH_4) высокой чистоты 99.999%. По данным [1] он обладает следующими физико-химическими характеристиками: молекулярная масса: $\mu = 16.0426 \text{ г/моль}$; нормальная температура кипения $T_0 = 111.66 \text{ К}$; критическая температура $T_c = 190.77 \text{ К}$; критическое давление $p_c = 4.626 \text{ МПа}$.

Таблица 1. Структурно-энергетические характеристики микропористого углеродного адсорбента ЕС-103

Удельный объем микропор, W_0 , см ³ /г	0.83
Характеристическая энергия адсорбции по азоту, E , кДж/моль	5.00
Характеристическая энергия адсорбции по стандартному пару бензолу, E_0 , кДж/моль	15.14
Полуширина микропор x_0 , нм	0.79
Удельная поверхность адсорбента, $S_{БЭГ}$, м ² /г	2170
Предельный адсорбционный объем, W_s , см ³ /г	1.71
Удельная поверхность мезопор S_{me} , м ² /г	390
Удельный объем мезопор W_{me} , см ³ /г	0.88

ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изотермы адсорбции

Исследована адсорбция метана в интервале давлений от 0.2 до 40 МПа при температурах 303, 313, 323, 333 К объемно-весовым методом по изменению массы ампулы с адсорбентом вследствие адсорбции [13].

Адсорбцию метана определяли, как полное содержание вещества в микропорах.

$$a = (V - V_a)\rho_g / m_0. \tag{1}$$

Здесь V – общий объем системы; V_a – объем адсорбента с микропорами; ρ_g – плотность газовой фазы при заданном давлении P и температуре T ; m_0 – масса регенерированного адсорбента. Погрешности измерений давления составили ± 0.015 МПа, температуры ± 0.3 К, адсорбции $\pm 4 \times 10^{-4}$ г.

Из табл. 1 следует, что удельная поверхность мезопор адсорбентов невелика, составляет не более 10% от общей удельной площади поверхности, потому адсорбцией на ней можно пренебречь по сравнению с адсорбцией в микропорах. Объем адсорбента V_a определяли как сумму объемов скелета адсорбента, определенного калибровкой по гелию V_{He} и объема микропор W_0 , рассчитанного по изотерме адсорбции паров бензола при 293 К с использованием уравнения Дубинина–Радушкевича.

На рис. 2 представлены зависимости адсорбции метана на углеродном микропористом адсорбенте ЕС-103 от давления при температурах 303, 313, 323 и 333 К.

Из экспериментальных данных рис. 1 следует, что адсорбция метана быстро растет при давлениях до ~ 10 МПа, а затем, при больших давлениях, проявляется тенденция к насыщению. При температуре 303 К и давлении 40 МПа адсорбция составляет ~ 14.5 ммоль/г (23.2 мас. %). Адсорбция метана на адсорбенте ЕС-103 обратима. С ростом температуры адсорбция падает. По эксперимен-

тальным изотермам адсорбции построили изостеры адсорбции метана (рис. 3).

Из рис. 3 следует, что изостеры адсорбции метана в микропористом адсорбенте ЕС-103 во всем диапазоне исследованных температур и давлений хорошо аппроксимируются линейными функциями.

Полученные изостеры использовали для расчета дифференциальной мольной изостерической теплоты адсорбции метана на адсорбенте ЕС-103, которую определяли как разность мольной энтальпии газовой фазы h_g и дифференциальной мольной энтальпии адсорбционной системы h_a

$$q_{st} = h_g - h_a. \tag{2}$$

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНАЯ МОЛЬНАЯ ИЗОСТЕРИЧЕСКАЯ ТЕПЛОТА АДСОРБЦИИ

Для расчета теплоты адсорбции использовали общее уравнение [14, 15], учитывающее неиде-

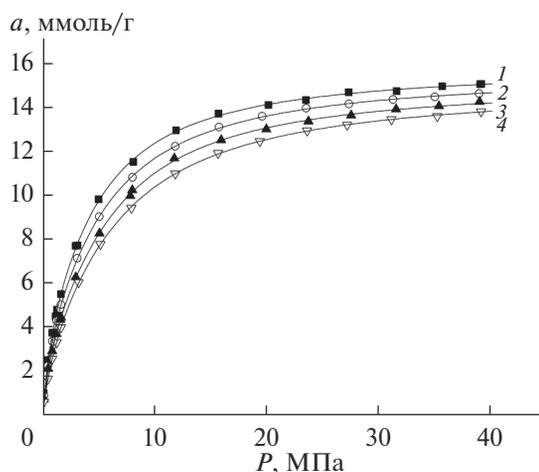


Рис. 2. Изотермы адсорбции метана на углеродном адсорбенте ЕС-103 при температурах, К: 1 – 303, 2 – 313, 3 – 323, 4 – 333 К. Символы – экспериментальные данные; линии – аппроксимация.

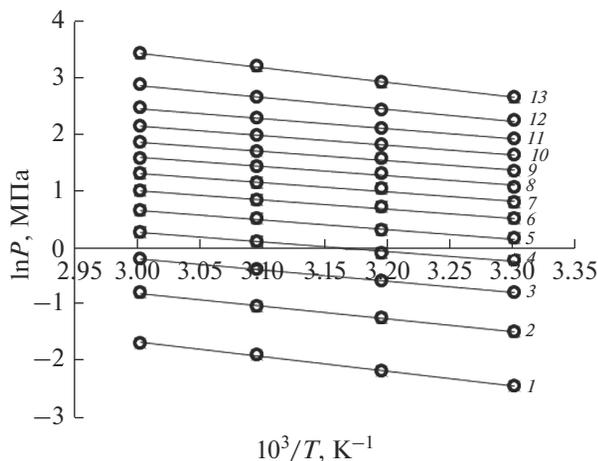


Рис. 3. Изостеры адсорбции метана на микропористом углеродном адсорбенте EC-103 при различных величинах адсорбции, a , ммоль/г: 1 – 1; 2 – 2; 3 – 3; 4 – 4; 5 – 5; 6 – 6; 7 – 7; 8 – 8; 9 – 9; 10 – 10; 11 – 11; 12 – 12; 13 – 13. Символы – экспериментальные данные; линии – аппроксимация.

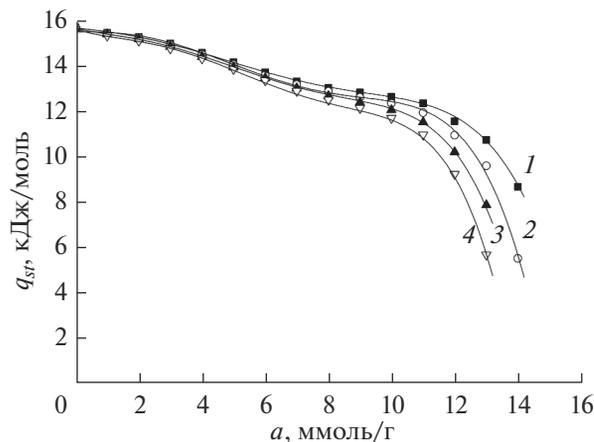


Рис. 4. Зависимость дифференциальной мольной изостерической теплоты адсорбции метана на микропористом углеродном адсорбенте EC-103 при температурах, T , К: 1 – 303; 2 – 313; 3 – 323; 4 – 333. Символы – экспериментальные данные; линии – аппроксимация.

альность газовой фазы при высоких давлениях $Z(P, V_g, T) \neq 1$ и неинертность адсорбента при адсорбции, т. е. зависимость $V = V(a, T)$

$$q_{st} = -RZ \left(\frac{\partial(\ln P)}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)} \right)_a \left\{ 1 - \left(\frac{\partial V(a)}{\partial a} \right)_T / V_g \right\} - \left(\frac{\partial P}{\partial a} \right)_T \left[V(a, T) - T \left(\frac{\partial V(a)}{\partial T} \right)_a \right]. \quad (3)$$

В [16] было показано, что относительная адсорбционная деформация адсорбентов при адсорбции метана в области температур 303–333 К не превосходит 1%, а вклад интенсивностей адсорбционной и температурной деформации углеродных адсорбентов пренебрежимо мал. Поэтому расчет теплоты адсорбции метана на адсорбенте EC-103 проводили по уравнению

$$q_{st} = -RZ \left(\frac{\partial(\ln P)}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)} \right)_a - \left(\frac{\partial P}{\partial a} \right)_a V, \quad (4)$$

где $Z = PV/RT$ – коэффициент сжимаемости равновесной газовой фазы при давлении P , температуре T ; R – универсальная газовая постоянная, V – объем адсорбента с микропорами, a – равновесная величина адсорбции при данных давлении и температуре. Оценка теплоты адсорбции метана в начальной области заполнения микропор (до ~ 0.5 ммоль/г) позволила определить $q_{st}^0 = 15.8$ кДж/моль.

На рис. 4 представлены результаты расчета зависимости дифференциальной мольной изосте-

рической теплоты адсорбции метана от величины адсорбции метана на адсорбенте EC-103.

Изостерическая теплота адсорбции, как следует из уравнения (3), определяется наклоном изостер адсорбции, неидеальностью газовой фазы (Z) и кривизной изотерм адсорбции $(dp/da)_T$. Из рис. 4 следует, что изостерическая теплота адсорбции слабо падает по мере роста адсорбции от начальной величины 15.7 до 12 кДж/моль при $a = 10$ ммоль/г. При больших величинах адсорбции в соответствии с уравнением (3) начинает сказываться неидеальность газовой фазы $Z \neq 1$ и фактор интенсивности адсорбции $(dp/da)_T$, что приводит к появлению веера температурных кривых теплоты адсорбции. При температуре 303 К и адсорбции метана до 10–12 ммоль/г, замедленное падение теплоты адсорбции, вероятно связано с заполнением объема микропор, сопровождающимся межмолекулярным притяжением между адсорбированными молекулами метана и образованием ассоциатов. Последующее резкое падение теплоты адсорбции при 12–14.5 ммоль/г обусловлено нарастанием энергии отталкивания между адсорбированными молекулами в адсорбционных ассоциатах [17].

Данный факт, вероятно, связан с увеличением энергии притяжения молекул в адсорбате при высоких заполнениях и образованием адсорбционных ассоциатов метана в микропорах. С ростом температуры эти процессы размываются и падение теплоты адсорбции на кривых 2, 3, 4 при адсорбции между ~ 10 и ~ 14 ммоль/г вероятно связано, по уравнению (3), с уменьшением коэффициента сжимаемости Z с ростом давления [18].

РАСЧЕТ АДСОРБЦИИ МЕТАНА В ОБЛАСТИ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ТЕМПЕРАТУР

Теория объемного заполнения микропор Дубинина (ТОЗМ) позволяет во многих случаях рассчитывать адсорбцию газов на микропористых адсорбентах в докритической и сверхкритической областях температур. Для этого часто используется термическое уравнение адсорбции Дубинина–Радушкевича (Д-Р) [9]:

$$a = a_0 \exp\left[-\left\{RT \ln(f_s/f)/E\right\}^2\right], \quad (5)$$

где a_0 – предельная величина адсорбции метана, ммоль/г; E – характеристическая энергия адсорбции метана, кДж/моль; $A = RT \ln(f_s/f)$ – дифференциальная мольная работа адсорбции, кДж/моль; f_s – летучесть насыщенного пара (летучесть стандартного состояния), Па; f – равновесная летучесть, Па; R – универсальная газовая постоянная, кДж/моль К.

Для нахождения f_s в области сверхкритических температур используют условие линейной экстраполяции зависимости $\ln p_s$ от $1/T$.

Величину предельной адсорбции a_0 рассчитывают по уравнению Дубинина–Николаева [9]:

$$a_0 = a_0^0 \exp[-\alpha(T - T_0)], \quad (6)$$

где a_0^0 , [ммоль/г] – предельная адсорбция при температуре кипения T_0 , [K]; α , [1/K] – термический коэффициент предельной адсорбции. Для метана $\alpha = 1.52 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ [13].

В области сверхкритических температур предельную величину адсорбции рассчитывают по (5) при условии $(d \ln a_0 / dT)_{f_s} = \text{const}$ [13]. Характеристическая энергия адсорбции E конкретного газа определяется через коэффициент аффинности $\beta = E/E_0$. Для метана $\beta = 0.35$ [13].

В расчетах изотерм адсорбции метана на адсорбенте ЕС-103 использовали линейную экстраполяцию зависимостей $\ln p_s = f(1/T)$ и $\ln a_0 = f(T)$ в закритическую область. Результаты расчетов представлены на рис. 5.

Из рис. 5 следует, что расчет адсорбционных равновесий адсорбции метана на углеродном микропористом адсорбенте ЕС-103 по уравнению Д-Р можно считать удовлетворительным. Самые большие отклонения расчетных величин от экспериментальных данных составляют менее 10% при $\ln P = 8.5$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом термохимической активации древесины в присутствии H_3PO_4 синтезирован микропористый углеродный адсорбент ЕС-103, имеющий высокую адсорбционную активность (23.2 мас. %) по метану при 303 К и 40 МПа. Рассчитаны его

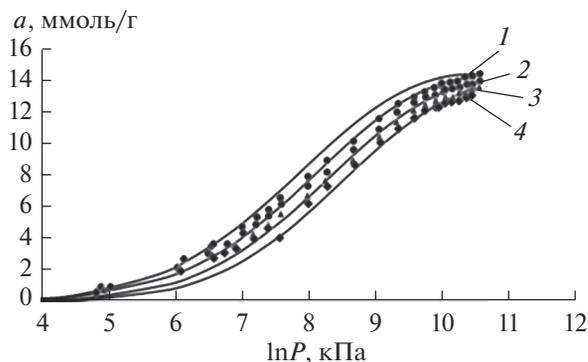


Рис. 5. Зависимость адсорбции метана на микропористом углеродном адсорбенте ЕС-103 от давления при температурах T , К: 1 – 303, 2 – 313, 3 – 323, 4 – 333. Значки – экспериментальные данные; сплошные линии – расчет с использованием уравнения Д-Р.

структурно-энергетические характеристики и дифференциальные мольные теплоты адсорбции метана. Построена зависимость дифференциальных мольных изостерических теплот адсорбции метана от величины адсорбции, из которой следует, что для увеличения адсорбции необходимо использовать структуры, позволяющие дополнительно увеличить энергию адсорбции за счет энергии ассоциирования адсорбата в микропорах. Приведены расчеты адсорбции метана в области сверхкритических температур с использованием структурно-энергетических характеристик адсорбента и термического уравнения ТОЗМ Дубинина–Радушкевича.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сычев В.В., Вассерман А.А., Загорученко В.А., Козлов А.Д., Спиридонов Г.А., Цымарный В.А. Термодинамические свойства метана. М.: Издательство стандартов, 1979.
2. Васильев Ю.Н., Гриценко А.И., Чириков К.Ю. Газо-заправка транспорта. М.: «Недра», 1995. 435 с.
3. Cleaver Ph., Johnson M., Ho B. // J. Hazardous Materials. 2007. V. 140. P. 429.
4. Майорец М., Симонов К. Сжиженный газ – будущее мировой энергетики. М.: Альпина Паблишер, 2013. 360 с.
5. Лавренченко Г.К. Проблемы эффективного производства и использования КППГ и СПГ // Технические газы. 2006. № 5. С. 2.
6. Защита атмосферы от промышленных загрязнений. Справочник. Под ред. Калверта А.С., Инглунда Г.М. М.: Металлургия. 1988.
7. Цивадзе А.Ю., Аксютин О.Е., Ишков А.Г., Меньщиков И.Е., Фомкин А.А., Школин А.В., Хозина Е.В., Грачев В.А. // Успехи химии. 2018. Т. 87. № 10. С. 950. [Tsvadze A.Yu., Aksyutin O.E., Ishkov A.G., Men'shchikov I.E., Fomkin A.A., Shkolin A.V., Khozina E.V., Grachev V.A. // Russ. Chem. Rev. 2018. V. 87. P. 950.]

8. Advanced Research Project Agency, U.S DOE 2012. See DOE MOVE program at <https://arpa-e-foa.energy.gov/>
9. *Dubin M.M.* // Progress Surface Membrane Sci. 1975. V. 9. P. 1–70.
10. *Грег С., Синг К.* Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир. 1984.
11. *Дубинин М.М.* Углеродные адсорбенты и их применение в промышленности. М.: Наука. 1983. С. 100.
12. *Толмачев А.М., Анучин К.М., Крюченкова Н.Г., Фомкин А.А.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2011. Т. 47. № 2. С. 124.
13. *Прибылов А.А., Калашиников С.М., Серпинский В.В.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1990. № 6. С. 1233.
14. *Бакаев В.А.* Изв. АН СССР. Сер. хим. 1971. № 2. С. 2648.
15. *Fomkin A.A.* // Adsorption. 2005. V. 11. P. 425.
16. *Школин А.В., Фомкин А.А.* // Коллоидный журнал. 2009. Т. 71. № 1. С. 116.
17. *Власов А.И., Бакаев В.А., Дубинин М.М., Серпинский В.В.* // Докл. АН СССР. 1981. Т. 260. № 4. С. 904.
18. *Рид Р., Праусниц Д., Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия. 1982.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 541.183:543.544

ТЕРМОДИНАМИКА АДСОРБЦИИ НА НАНОПОРИСТЫХ КРЕМНЕЗЕМАХ С ПРИВИТЫМ МЕТИЛСИЛОКСАНОМ И СМАЧИВАЕМОСТЬ

© 2021 г. Т. М. Рощина¹, *, Н. К. Шония¹, **

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет,
Ленинские горы, 1, стр. 3, Москва, 119991 Россия

*e-mail: 2474747@mail.ru

**e-mail: natalyashonija@gmail.com

Поступила в редакцию 06.02.2020 г.

После доработки 09.02.2020 г.

Принята к публикации 14.02.2020 г.

Методом газовой хроматографии определены термодинамические характеристики адсорбции разных классов органических соединений на нанопористых кремнеземах с химически привитым метилсилоксаном. Показано, что увеличение концентрации привитых групп от 1.5 до 1.7 нм⁻² приводит к росту констант Генри и теплот адсорбции и, как правило, снижению стандартных энтропий адсорбции. В отношении аренов полярность образцов практически такая же, как и жидкой фазы ОV-1. Совокупность газохроматографических и статических данных по адсорбции паров с учетом значений краевых углов смачивания водой и гексадеканом для аналогичных монослоев, закрепленных на кремниевых пластинках, позволяет сделать вывод о том, что по степени лиофобизации поверхности метилсилоксановые слои существенно превосходят гексадецильные, но уступают полифторалкильным.

Ключевые слова: метилсилоксан, химическое модифицирование, кремнезем, адсорбция, углеводороды, вода

DOI: 10.31857/S0044185621010174

ВВЕДЕНИЕ

Леофобизация поверхностей разной природы – технологический прием широко распространенный в различных областях промышленной, научной и медико-биологической деятельности, целью которого является придание требуемых свойств материалам, используемым в различных средах. Леофобизация защищает материалы разного происхождения, от тканевых до металлических, от нежелательного смачивания, предотвращает их загрязнение и слеживание, уменьшает адгезию, резко снижает возможности прилипания и конденсации, придает им антикоррозионные и пылезащитные свойства. Потребность в супергидрофобных, гидрофобных и олеофобных материалах, наряду с развитием новейших методов биомиметики, стимулировала дальнейшее развитие химического модифицирования поверхностей твердых тел алкильными, полифторалкильными и полимерными покрытиями, которое позволяет проводить направленный синтез материалов с заданными свойствами разного применения, в том числе в качестве адсорбентов, катализаторов и носителей [1–5]. Для этих целей из всех неорганических материалов в качестве

матрицы для модифицирования наиболее широко применяется механически прочный, термически стойкий оксид кремния SiO₂, давно зарекомендовавший себя, во многом, как оптимальный и удобный объект химического способа изменения поверхностных свойств. Этому способствует разнообразие предлагаемых промышленностью типов SiO₂, в том числе обладающих высокой химической и геометрической однородностью структуры, а также возможностью варьирования степени гидроксирования – важнейшего фактора в процессе модифицирования [1, 2]. Одними из популярных модификаторов на протяжении многих лет являются полиметилсилоксаны – уникальные кремнийорганические полимеры, создающие либо неполярные, химически устойчивые и термостойкие покрытия с низкой поверхностной энергией [4–6], либо являющиеся важнейшими компонентами органо-неорганических гибридных материалов разнообразного применения, в том числе в нанотехнологиях, в качестве защитных, самоочищающихся и оптических покрытий, мембран, полупроводниковых и антистатических покрытий, стойких к УФ-облучению и с водоотталкивающими свойствами [7–9]. В по-

следние годы получила развитие новая разновидность кремнийсодержащих материалов на основе химически модифицированных как органическими, так и неорганическими соединениями полисилоксанов, обладающих улучшенными свойствами [10, 11]. Современные направления в синтезе и использовании кремнийорганических сорбционных материалов подробно освещены в обзоре [12].

Среди полисилоксанов широко распространено применение полидиметилсилоксанов (ПДМС): от смазочных добавок в буровые растворы [13] и наполнителей в полимерных материалах [14] до добавок адсорбционного типа в электролит литий-ионных аккумуляторов [15], в микроэлектронике [16, 17] и полидиметилсилоксановой микрофлюидной технологии и ее биологических применениях [8, 18]. Хорошо известно использование ПДМС в качестве неподвижных фаз в газо-жидкостной и в высокоэффективной капиллярной газовой хроматографии, в частности OV-1 и OV-101, как для разделения органических соединений разных классов [19], так и для исследования термодинамических характеристик сорбции на этих неподвижных фазах [20, 21]. Прививкой OV-101 на триметилсилированные стеклянные шарики разработаны сорбенты для выделения и концентрирования органических соединений прямой сверхкритической флюидной экстракцией и газовой хроматографии, устойчивые к отмывке растворителем [22]. В работе [23] продемонстрирован простой и эффективный способ получения супергидрофобных самоочищающихся пленок модифицированием поверхности композитных частиц из $\text{CaCO}_3/\text{SiO}_2$ сильным перемешиванием и самосборкой ПДМС. Известные высокотехнологичные свойства композитов SiO_2 /ПДМС, такие как термостойкость и гидрофобность оказалось возможным улучшить дополнительным модифицированием систем оксидами металлов [24, 25].

Физико-химические и эксплуатационные свойства химически модифицированных материалов, очевидно, зависят от химического строения и структуры привитых молекул. Учитывая доминирующую роль поверхностных явлений во взаимодействии их с окружающей средой представляется необходимым на начальных этапах применения адсорбционных методов исследования подобных объектов, которые могут обеспечить прогнозы относительно таких важнейших свойств как гидрофобность и олеофобность, а также их взаимосвязь с различными характеристиками привитого слоя.

В работе методом газовой хроматографии определены термодинамические характеристики адсорбции набора органических соединений, включая насыщенные и ароматические углеводо-

роды, на нанопористых кремнеземах с химически привитым метилсилоксаном. С целью оценки лиофобности образцов сопоставлены результаты, полученные методами адсорбции и смачивания для метилсилоксановых покрытий и хорошо изученных гидрофобизованных материалов с химически привитыми гексадецильными и перфторгексильными группами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сорбенты

Химически модифицированные кремнеземы (ХМК) с привитым метилсилоксаном получены модифицированием кремнеземного носителя — аэросилогеля (обозначение в тексте **ASG**, удельная поверхность $s_{\text{уд}} = 100 \text{ м}^2/\text{г}$, эффективный радиус пор 20 нм) силаном $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2]_n\text{Cl}$, который относят к производным олигометилсилоксана, по методике [5, 6]. Исследованы образцы **OMS-1** (концентрация привитых групп $N = 1.5 \text{ нм}^{-2}$, $s_{\text{уд}} = 95 \text{ м}^2/\text{г}$) и **OMS-2** ($N = 1.7 \text{ нм}^{-2}$, $s_{\text{уд}} = 94 \text{ м}^2/\text{г}$). Согласно данным по адсорбции азота и бензола модифицирование практически не сказывается на величине эффективного радиуса пор, поскольку толщина привитого метилсилоксанового слоя менее 1 нм [5]. Результаты сопоставлены с полученными ранее [26] для гидрофобных ХМК с привитыми гексадецильными группами (**C16**, модификатор $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2(n\text{-C}_{16}\text{H}_{33})$, $N = 2.8 \text{ нм}^{-2}$, $s_{\text{уд}} = 77 \text{ м}^2/\text{г}$) и перфторгексильными группами (**CF**, модификатор $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3(n\text{-C}_6\text{F}_{13})$, $N = 2.1 \text{ нм}^{-2}$, $s_{\text{уд}} = 79 \text{ м}^2/\text{г}$), а также на жидкой фазе метилсилоксане **OV-1** состава $[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2]_n$ (10% на Gas-Chrom Q) [27].

Методы

Концентрацию привитых групп определяли по результатам элементного анализа на углерод (прибор Perkin Elmer 2400 CHN Analyzer, Schwarzkopf Microanalytical Lab., Woodside, NY) по формуле, приведенной в [1]. Погрешность определения $\leq 0.7\%$.

Изотермы адсорбции азота измерены на сорбтометре ASAP-2020 (Micromeritics, Norcross, GA, USA) при 77 К, а изотермы адсорбции паров воды, гексана и бензола были получены весовым статическим методом (пружинные весы Мак-Бэна—Бакра [28]) при 298 К.

Газохроматографические (ГХ) исследования выполнены на хроматографе “Хром-5” с пламенно-ионизационным детектором и на хроматографе “Agilent HP-6890” с детектором по теплопроводности (катарометр) в одноколоночном режиме. В качестве газа-носителя использовали гелий. Мертвое время в случае пламенно-ионизаци-

ционного детектора определяли по метану, а в случае катарометра по воздуху. Длина стеклянных колонок составляла 1–1.2 м, а внутренний диаметр 2–2.5 мм. Пробы веществ вводили, как правило, в виде разведенных в 2–30 раз паров с помощью шприца в количестве 0.1 мл.

К преимуществам применения ГХ относятся высокая чувствительность, возможность исследования проб в нг и даже пг количествах, когда взаимодействием адсорбат-адсорбат можно пренебречь. ГХ позволяет сравнительно быстро определить термодинамические характеристики адсорбции (ТХА) широкого набора тестовых молекул. Необходимым условием подтверждения возможности применения ГХ для определения термодинамических величин является отсутствие зависимости удерживаемых объемов V_a , рассчитанных из измеряемых в ГХ опыте данных, от скорости газа-носителя [28, 29]. В работе это было подтверждено для всех образцов, и, например, V_a гептана и бензола на кремнеземе с метилсилоксановым слоем сохраняли постоянное значение (в пределах 1–2%) при изменении скорости потока от 11 до 32 мл/мин (рис. 1). Эти данные позволили принять, что V_a численно равны константам Генри адсорбционного равновесия K_G .

Индексы удерживания Ковача I и константы Генри адсорбционного равновесия K_G рассчитывали из ГХ параметров по формулам, приведенным в [28, 29]. В качестве стандартных состояний вещества использовали: 1 мкмоль/мл в газовой фазе; 1 мкмоль/м² в адсорбированном состоянии.

Начальные (область Генри) теплоты адсорбции q и стандартные энтропии адсорбции ΔS° в приближении их независимости от температуры рассчитывали из температурных зависимостей K_G по уравнению [28, 29]:

$$\ln K_G = \frac{q}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} + 1.$$

Погрешность определения q и ΔS° составляла от 2 до 7%.

Вклад CH_2 -групп в величины $\ln K_G$ ($\ln K_{G(\text{CH}_2)}$) n -алканов рассчитывали по уравнению [29]:

$$\ln K_G = a + \ln K_{G(\text{CH}_2)}^n,$$

где n – число атомов углерода в молекуле n -алкана, a – величина, отвечающая вкладу двух атомов Н в $\ln K_G$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Дисперсионные взаимодействия. Взаимодействие насыщенных углеводородов с материалами любой природы определяется преимущественно универсальными дисперсионными силами, что характеризуется ТХА этих молекул. На OMS-2

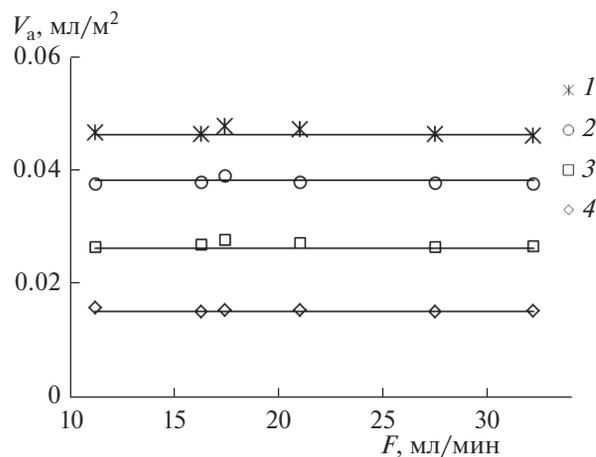


Рис. 1. Зависимости удерживаемых объемов V_a от скорости газа-носителя гелия F на OMS-2 при 403 К. 1 – гептан, 2 – бензол, 3 – гексан, 4 – пентан.

теплоты адсорбции q n -алканов с числом атомов углерода в молекуле от 5 до 11 чуть выше, чем на исходном носителе (рис. 2) Уменьшение плотности привитого слоя на OMS-1 приводит к снижению q . Эти результаты служат достаточно надежным подтверждением высказанного в [5, 6] предположения о циклическом строении привитого метилсилоксанового слоя. Дело в том, что такие модификаторы, как, например, силан состава $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2]_2\text{Cl}$, имеют возможность связываться двумя атомами кремния с поверхностью, что приводит к формированию “арочных” структур, состоящих из трех звеньев $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}$ и эффективно экранирующих поверхность носителя. Вместе с тем возможна организация “арочных” структур, состоящих из шести звеньев $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}$, образованных двумя провзаимодействовавшими с поверхностью, а также между собой радикалами с образованием силоксановой связи. Существование большего числа крупных “арок” на OMS-2 по сравнению с OMS-1 и может служить причиной наблюдаемого изменения энергии адсорбции. Хотя состав неподвижной жидкой фазы OV-1 такой же, как привитых метилсилоксанов, теплоты растворения в OV-1 меньше (рис. 2). Этот эффект объясняется влиянием поверхности кремнеземного носителя на энергетические характеристики.

Очевидно, что величины важнейших ТХА, констант Генри K_G , определяются как энергетическими, так и энтропийными характеристиками. Из рис. 3 следует, что значения ΔS° на OMS-2 меньше, чем на исходном носителе. Именно этот факт доминирует в снижении K_G на OMS-2 после модифицирования ASG (рис. 4). При этом уменьшение величин K_G на OMS-1 по сравнению с ASG обусловлено энергетическим фактором. Сопо-

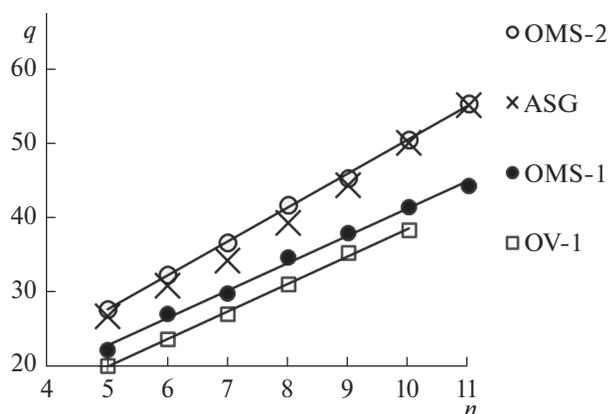


Рис. 2. Зависимости теплот адсорбции q (кДж/моль) от числа атомов углерода n в молекулах n -алканов.

ставление свойств привитых метилсилоксанов и других гидрофобизованных поверхностей показывает, что величины K_{Γ} являются промежуточными в этой группе ХМК, т.е. изменяются в направлении $C16 > OMS-2 > OMS-1 > CF$ (рис. 4). Вклады CH_2 -групп в $\ln K_{\Gamma}$ n -алканов изменяются в том же направлении, что и константы Генри (табл. 1). Анализ данных, приведенных в [6], показывает, что величины адсорбции гексана, измеренные в статических условиях при 298 К, изменяются подобным образом (табл. 1).

В работе изучены термодинамические характеристики адсорбции адамантана (АД), *транс*-декалина (Д) и декана (С10) – соединений с одинаковым числом атомов углерода в молекуле и близкой молярной массой. Подобно ТХА для линейных алканов, теплоты адсорбции АД и Д наибольшие, а энтропии адсорбции наименьшие на OMS-2 (табл. 2). В отличие от алканов K_{Γ} АД на OMS-2 может быть больше, чем на ASG (например, при 403 К 0.40 и 0.35 на OMS-2 и ASG соответственно). Как следует из рис. 5, на образцах с метилсилоксановым слоем порядок выхода соединений следующий: первым из колонки выходит С10, затем Д и потом АД, причем K_{Γ} АД достигают значений, характерных для ундекана. Такие соотношения существенно отличаются от наблюдаемых на разновидностях кремнезема, где порядок выхода соединений: АД < Д < С10, и, тем более, на адсорбентах с плоской поверхностью, например, Карбопаке или WSe_2 , на которых отмечено весьма сильное снижение энергии взаимодействия Д и, особенно, компактной молекулы АД по сравнению с С10 [30].

Более детальная информация о влиянии природы сорбента на порядок выхода каркасной (АД) и линейной (С10) молекул следует из селективности удерживания $K_{\Gamma}^{отн} = K_{\Gamma}(АД)/K_{\Gamma}(С10)$, определенной в широком интервале температур. Имен-

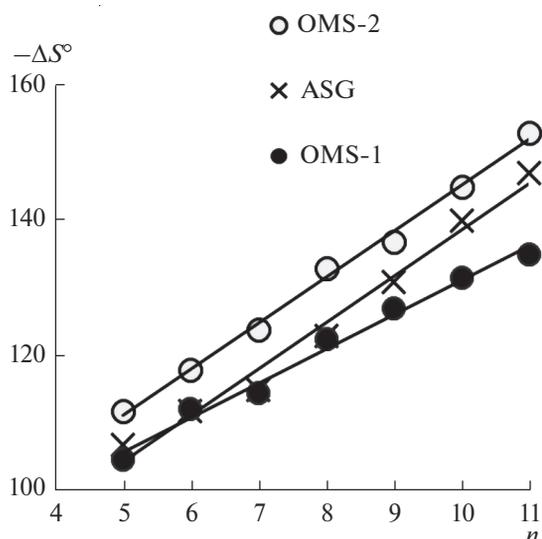


Рис. 3. Зависимости стандартных энтропий адсорбции ΔS° (Дж/моль К) от числа атомов углерода n в молекулах n -алканов.

но подобные относительные характеристики, как и индексы Ковача I , используют при сопоставлении свойств твердых и жидких фаз для ГХ [30, 31]. Значения I на привитых метилсилоксанах практически не отличаются от полученных при растворении в жидкой фазе, в метилсилоксане OV-1, одной из самых популярных жидких фаз для ГХ (табл. 3), хотя $K_{\Gamma}^{отн}$ несколько падают при переходе от OMS-2 к OMS-1, но остаются выше, чем на

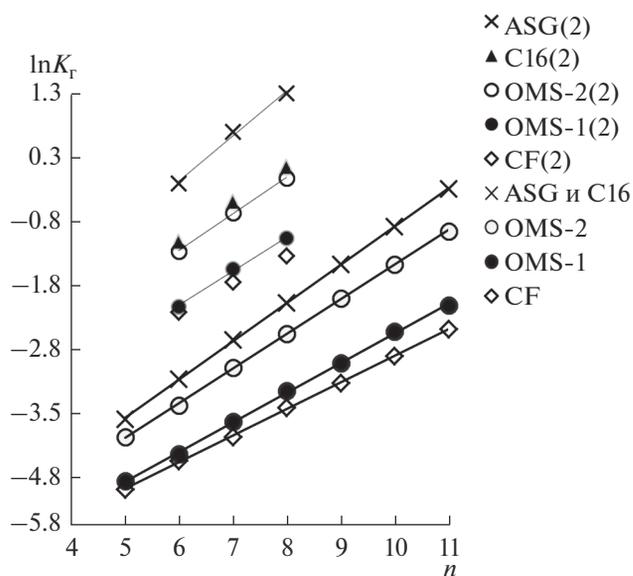


Рис. 4. Зависимости $\ln K_{\Gamma}$ от числа атомов углерода n в молекулах n -алканов, а также бензола, толуола и этилбензола (арены отмечены (2)), при 403 К. Для аренов приведены значения $\ln K_{\Gamma} + 2$.

Таблица 1. Вклады CH_2 -групп в величины констант Генри ($\ln K_{\Gamma(\text{CH}_2)}$), величины адсорбции a (мкмоль/м²) гексана и бензола при относительном давлении паров $p/p_0 = 0.2$ и 298 К

	ASG	C16	OMS-2	OMS-1	CF
$\ln K_{\Gamma(\text{CH}_2)}$ при 403 К	0.59	0.58	0.54	0.46	0.41
$\ln K_{\Gamma(\text{CH}_2)}$ при 423 К	0.50	0.50	0.47	0.41	0.37
a (гексан)	1.24	1.24	0.64	0.26	0.25
a (бензол)	3.18	0.91	0.51	0.38	0.09

Таблица 2. Теплоты (q , кДж/моль) и стандартные энтропии (ΔS° , Дж/моль К) адсорбции

Сорбат	ASG		OMS-2		OMS-1	
	Q	$-\Delta S^\circ$	q	$-\Delta S^\circ$	q	$-\Delta S^\circ$
Адамантан	45	129	51	141	42	130
<i>транс</i> -Декалин	46	130	50	141	—	—
Декан	50	140	50	145	41	132
Ацетонитрил	56	148	47	143	43	140
Бензол	39	124	33	118	30	117
Толуол	46	134	39	126	36	127
Этилбензол	52	145	43	134	42	136

исходном носителе и, тем более, на Карбопаке (рис. 6). Следовательно, на кремнеземах со слоями метилсилоксана вероятнее всего имеет место не только адсорбция на внешней поверхности привитых групп, но и абсорбционный механизм удерживания, т.е. проникновение адсорбируемых молекул внутрь больших “арок”.

Специфические взаимодействия. Экранирование и замещение силанольных групп, которые

сравнительно активно адсорбируют молекулы, имеющие π -связи, приводит к обычному снижению q , но относительно небольшому изменению энтропийных характеристик аренов в результате модифицирования (табл. 2). Несмотря на малое различие в количестве привитых звеньев $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}$ на поверхности образцов с метилсилоксановым покрытием K_{Γ} углеводородов разного химического строения более чем в 2 раза больше на OMS-2, чем на OMS-1. Как для линейных алканов, так и аренов, величины K_{Γ} на метилси-

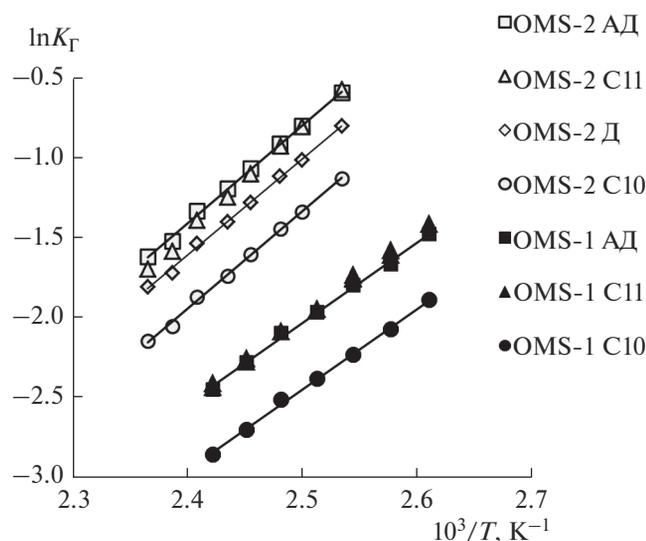


Рис. 5. Зависимости $\ln K_{\Gamma}$ от обратной температуры для адамантана (АД), ундекана (С11), *транс*-декалина (Д) и декана (С10).

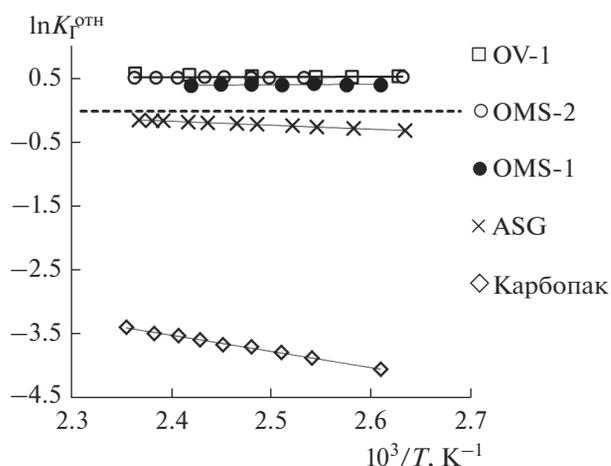


Рис. 6. Зависимости $\ln K_{\Gamma}^{\text{OTH}}$ ($K_{\Gamma}^{\text{OTH}} = K_{\Gamma}(\text{АД})/K_{\Gamma}(\text{С10})$) от обратной температуры.

Таблица 3. Индексы удерживания Ковача (I) при 403 К

Сорбат	ASG	OMS-2	OMS-1	OV-1
Адамантан	969	1104	1094	1103
<i>транс</i> -Декалин	975	1064	1059	1060
Бензол	786	667	661	672
Толуол	911	778	778	777
Этилбензол	1012	877	885	867
Диэтиловый эфир	1174	762	785	495
Этилацетат	1321	914	945	600
Ацетонитрил	1110	835	854	571

локсанах являются промежуточными в группе гидрофобизованных поверхностей, т.е. изменяются в направлении $C16 > OMS-2 > OMS-1 > CF$ (рис. 4). В целом ГХ данные неплохо согласуются с полученными при адсорбции бензола в статических условиях (табл. 1). Можно также отметить снижение константы C уравнения БЭТ по азоту от 107 на ASG до 21 на OMS-2.

Как известно [29, 32], сопоставление температурных зависимостей относительных констант Генри $\ln K_{\Gamma}^{\text{отн}}$ для молекул со сравнительно близкими размерами и поляризуемостями, включая такую пару, как бензол-гексан, позволяет охарактеризовать роль π -связей в специфических межмолекулярных взаимодействиях. Показано, что в широкой области температур изменение концентрации привитых к поверхности метилсилоксанов мало влияет на $\ln K_{\Gamma}^{\text{отн}}$ (рис. 7). Интересно,

что $\ln K_{\Gamma}^{\text{отн}}$ на привитых метилсилоксанах значительно отличаются от наблюдаемых при растворении в метилсилоксане OV-1 (рис. 7). Учитывая, что OV-1 относится к неполярным жидким фазам, возможно, что арены в случае изученных ХМК взаимодействуют преимущественно со звеньями $Si(CH_3)_2O$, а роль остаточных силанолов в адсорбционном процесс невелика. В табл. 3 представлены индексы удерживания Ковача I на ряде исследованных образцов, указывающие, что согласно традиционному для ГХ параметру оценки полярности материалов роль специфических взаимодействий аренов заметно падает в результате модифицирования, но мало зависит от концентрации привитых групп. При этом в пределах 2% на OMS-1 и OMS-2 значения I аренов примерно такие же, как на OV-1. Следовательно, кремнеземы с метилсилоксаном можно использовать как сорбенты в аналитической ГХ углеводородов. Иная картина наблюдается в случае сорбции ацетонитрила, диэтилового эфира и этилацетата, т.е. молекул, способных к более сильным специфическим взаимодействиям. Значения I на метилсилоксановых слоях много выше, чем на OV-1 (табл. 3). В этом случае несомненно проявляется взаимодействие ацетонитрила и эфиров с непрореагировавшими с модификатором и видимо доступными остаточными силанольными группами на поверхности ХМК. Однако значения I на метилсилоксановых слоях для таких молекул различаются не более, чем на 4%. Кроме этого степень уменьшения K_{Γ} при переходе от OMS-2 к OMS-1 мало зависит от природы молекул, что иллюстрирует рис. 8, где приведены температурные зависимости K_{Γ} для ацетонитрила и толуола. Следовательно, можно предположить, что концентрация остаточных силанольных групп на OMS-2 близка к OMS-1.

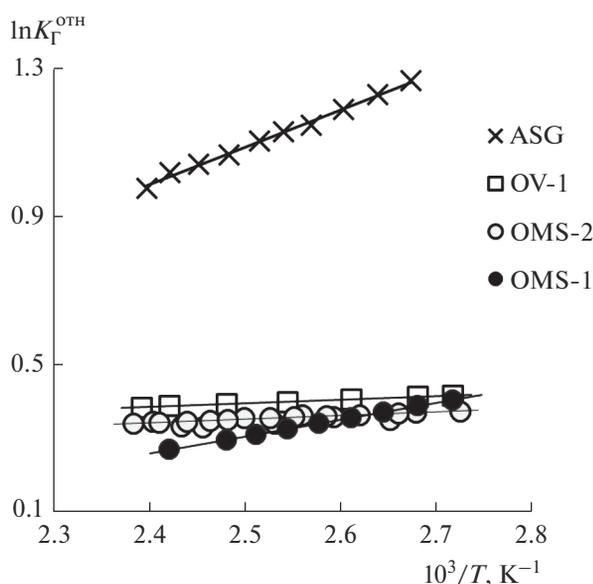


Рис. 7. Зависимости $\ln K_{\Gamma}^{\text{отн}}$ ($K_{\Gamma}^{\text{отн}} = K_{\Gamma}(\text{бензол})/K_{\Gamma}(\text{гексан})$) от обратной температуры.

Вода относится к соединениям, которые чрезвычайно чувствительны к наличию гидрофильных центров на поверхности, в нашем случае – силанольных групп [1]. В [6] показано, что модифицирование метилсилоксанами снижает адсорбцию воды в 45 раз при $p/p_0 \rightarrow 1$ по сравне-

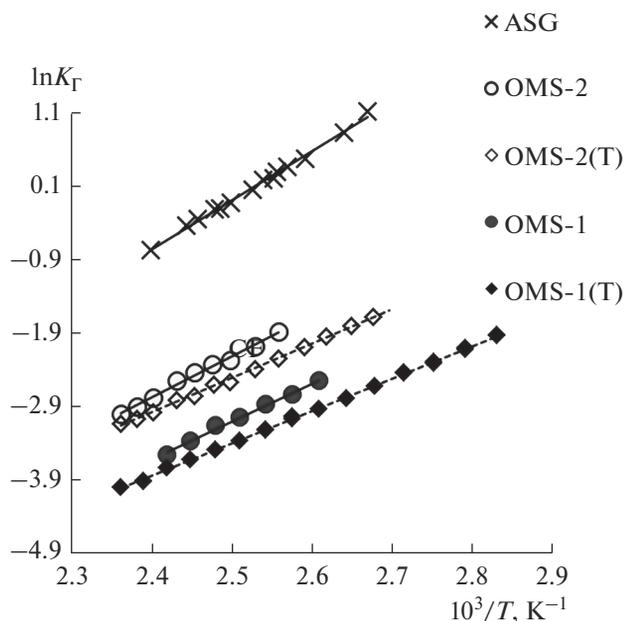


Рис. 8. Зависимости $\ln K_{\Gamma}$ от обратной температуры для ацетонитрила и толуола (отмечены (Т), линии пунктирные).

нию с исходным носителем. При этом длительная, в течение 4-х месяцев экспозиция в парах воды, увеличивает адсорбцию воды на OMS-2 от 4 мкмоль/м² всего на 3 мкмоль/м², оставаясь ниже предельного значения емкости условного идеализированного монослоя.

Согласно рис. 9, где приведены начальные изотермы адсорбции воды, покрытия со звеньями Si(CH₃)₂O независимо от плотности прививки хорошо экранируют гидрофильные группы носителя. Одинаковый ход изотерм адсорбции воды на метилсилоксановых слоях подтверждает предположение о близкой концентраций остаточных силанольных групп на OMS-2 и OMS-1. По водозащитным свойствам метилсилоксаны не уступают образцу C16, хотя перфторгексильные слои эффективнее в этом отношении.

Необходимо подчеркнуть, что, в противоположность сведениям о детальном исследовании кремнезёмов с перфторгексильным покрытием адсорбционными и ИК-спектроскопическими

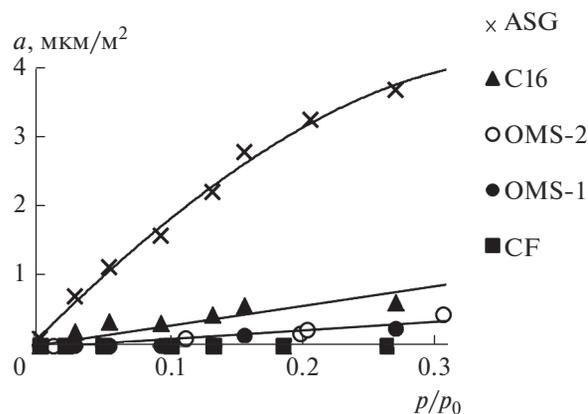


Рис. 9. Начальные области изотерм адсорбции воды при 298 К.

методами [33, 34], уменьшение концентрации метилсилоксановых групп и, следовательно, расхода модификатора, способствует снижению адсорбционной активности материала и не влияет на его высокую гидрофобность.

Известно, что основным методом исследования лиофобности покрытий является определение краевых углов смачивания на плоских поверхностях. Соответствующие результаты, полученные в [35, 36] на химически модифицированных кремниевых пластинках, представлены в табл. 4. Привитые метилсилоксановые слои обладают редкостно высокой гидрофобностью. По степени олеофобизации поверхности метилсилоксановые слои существенно превосходят гексадецильные, но уступают полифторалкильным. Однако, низкий гистерезис смачивания на метилсилоксанах, не более 1°, в противоположность перфторгексильным покрытиям, где гистерезис смачивания достигает 20°, предполагает возможность приготовления весьма эффективных, однородных защитных слоев с помощью исследованных модификаторов [4]. Необходимо также отметить высокую термостойкость на воздухе OMS слоев: в случае OMS – нет потери массы до 623–653 К, а C16 и CF начинают разлагаться при 443–463 К [5]. В целом учитывая высокую стоимость фторсодержащих реагентов и более жесткие требова-

Таблица 4. Краевые углы (°) натекания ($\theta_{\text{нат}}$) и оттекания ($\theta_{\text{от}}$) для монослоев, закрепленных на кремниевых пластинках

Образец	H ₂ O		C ₁₆ H ₃₄	
	$\theta_{\text{нат}}$	$\theta_{\text{от}}$	$\theta_{\text{нат}}$	$\theta_{\text{от}}$
OMS	105	104	36	35
C16	105	93	15	10
CF	111	93	68	47

ния к условиям синтеза, остается актуальным применение метилсилоксановых модификаторов для создания высокоэффективных покрытий, в частности, водо- и грязезащитных.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты совместного рассмотрения данных ГХ и адсорбционно-статических исследований кремнеземов с привитыми метилсилоксановыми, алкильными и полифторалкильными группами согласуются с литературными данными по определению краевых углов смачивания. Показано, что метод ГХ, который позволяет получить более детальное представление о наличии активных адсорбционных центров на модифицированной поверхности кремнеземов, а также о влиянии строения привитой группы на закономерности адсорбционных процессов, можно использовать в качестве несложного и доступного метода оценки лиофобности поверхности пористых тел.

В целом, учитывая высокую термостабильность, простоту получения и контроля концентрации привитых групп, метилсилоксаны целесообразно рекомендовать для приготвления сорбентов различного назначения и высокоэффективных защитных покрытий.

Работа выполнена в соответствии с Планом Научного совета РАН по физической химии, регистрационные номера темы 17-03-460-18; 19-03-460-15.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Химия привитых поверхностных соединений / Под ред. Лисичкина Г.В. М.: Физматлит, 2003. 592 с.
2. *Зайцев В.Н.* Комплексообразующие кремнеземы: синтез, строение привитого слоя и химия поверхности. Харьков: "Фолио", 1997. 228 с.
3. *Lathe S.S., Gurav A.B., Maruti C.S., Vhatkar R.S.* // JSEMAT. 2012. № 2. P. 76.
4. *Fadeev A.Y.* // Encyclopedia of Surface and Colloid Science / Ed. by Somasundaran P. N. Y.: Taylor & Francis, 2006. P. 2854.
5. *Kazakevich Y.V., Fadeev A.Y.* // Langmuir. 2002. V. 18. P. 2665.
6. *Шония Н.К., Рощина Т.М., Никольская А.Б. и др.* // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84. № 10. С. 2131.
7. *Kuroda K., Shimojima A., Kawahara K. et al.* // Chem. Mater. 2014. V. 26. № 1. P. 211.
8. *Sia K., Whitesides G.M.* // Electrophoresis. 2003. № 24(21). P. 3563.
9. *Yoshikawa M., Wakabayashi R., Tamaia M., Kuroda K.* // New J. Chem. 2014. V. 38. P. 5362.
10. *Лакиза Н.В., Неудачина Л.К., Ятлук Ю.Г. и др.* // Аналитика и контроль. 2005. Т. 9. № 4. С. 391.
11. *Неудачина Л.К., Голуб А.Я., Ятлук Ю.Г. и др.* // Неорганические материалы. 2011. Т. 47. № 4. С. 492.
12. *Пождаев Ю.Н.* // Изв. вузов. Прикл. химия и биотехнология. Иркутский ГУ. 2014. № 4(9). С. 7.
13. *Петров Н.А., Давыдова И.Н.* // Нефтегазовое дело: электронный научный журнал. 2013. №5. С. 54.
14. Наполнители для полимерных композиционных материалов / Пер. с англ. / Под ред. Бабаевского П.Г. М.: Химия, 1981. 736 с.
15. *Куксенко С.П., Тарасенко Ю.А., Картель Н.Т.* // Материалы XIII Всероссийского симпозиума с участием иностранных ученых "Актуальные проблемы адсорбции, пористости и адсорбционной селективности". Москва-Клязьма. 20-24 апреля 2009. С. 147.
16. *Sizov S., Anisimov D.S., Agina E.V. et al.* // Langmuir. 2014. V. 30. P. 1532.
17. *Pan T., McDonald S.J., Kai E.M. et al.* // J. Micromech. Microeng. 2005. V. 15. P. 1021.
18. *Hill S., Qian W., Chen W., Fu J.* // Biomicrofluidics. 2016. V. 10. P. 054114.
19. Высокоэффективная газовая хроматография: Пер. с англ. / Под ред. Хайвера К. М.: Мир, 1993. 288 с.
20. *Кудашева Н.В., Яшкин С.Н.* // Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. Т. 9. Вып. 5. С. 726.
21. *Жабина А.А., Красных Е.Л., Леванова С.В.* // Журн. физ. химии. 2014. Т. 88. № 9. С. 1425.
22. *Kuznetsov M.P., Glazkov I.N., Revel'skii I.A., Luzyanin B.P.* // J. Anal. Chem. 2006. V. 61. № 12. P. 1144.
23. *Yang J., Wen P.Pi.X., Zheng D. et al.* // Applied Surface Science. 2009. V. 255. № 6. P. 3507.
24. *Сулим И.Я., Борисенко Н.В.* // Химия, физика и технология поверхности. 2007. Вып. 13. С. 159.
25. *Богатырев В.М., Галабурда М.В., Борисенко Н.В.* // Поверхность. 2012. Вып. 4(19). С. 239.
26. *Gurevich K.B., Roshchina T.M., Shonia N.K. et al.* // J. Coll. Interface Sci. 2002. V. 254. № 1. P. 39.
27. *Рощина Т.М., Шепелева М.С.* // Известия АН. Сер. Химия. 2005. № 1. С. 140.
28. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии / Под ред. Никитина Ю.С. и Петровой Р.С. М.: Изд. Моск. ун-в., 1990. 318 с.
29. *Киселев А.В.* Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высш. школа, 1986. 360 с.
30. *Рощина Т.М., Шония Н.К.* // Сборник материалов Всероссийского интернет-симпозиума с международным участием "Физико-химические проблемы адсорбции, структуры и химии поверхности нанопористых материалов". М.: ФГБУН ИФХЭ РАН, 2019. С. 109.
31. Руководство по газовой хроматографии / Под ред. Лейбница Э., Штруппе Х.Г. М.: Мир, 1988. Т. 2. 510 с.
32. *Рощина Т.М., Шония Н.К., Никольская А.Б. и др.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2009. Т. 45. № 2. С. 165.
33. *Рощина Т.М., Шония Н.К., Таякина О.Я. и др.* // Журн. физ. химии. 2012. Т. 86. № 3. С. 508.
34. *Рощина Т.М., Шония Н.К., Таякина О.Я. и др.* // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. № 8. С. 1371.
35. *Никольская А.Б., Лагутова М.С., Шония Н.К. и др.* // Тез. докл. III Международной конференции по коллоидной химии и физико-химической механике. Москва. 2008. С03.
36. *Рощина Т.М., Шония Н.К., Зубарева Н.А., Фадеев А.Ю.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 9. С. 1650.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 544.72:553.611.6:547.979.733

СОРБЦИЯ *мезо*-ФЕНИЛПОРФИРИН ЙОДИДА НА ПЛЕНОЧНЫХ КОМПОЗИТАХ ПОЛИСТИРОЛ/БЕНТОНИТ

© 2021 г. О. В. Алексеева¹, *, А. Н. Родионова¹, С. А. Сырбу¹, Н. А. Багровская¹, А. В. Носков¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова
Российской академии наук, ул. Академическая, 1, Иваново, 153045 Россия

*e-mail: ova@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 20.09.2019 г.

После доработки 23.05.2020 г.

Принята к публикации 29.05.2020 г.

Проведена модификация полистирола бентонитом и получены пленочные материалы с улучшенными сорбционными свойствами по отношению к макрогетероциклическим соединениям. Показано, что эффективность адсорбции *мезо*-фенилпорфирин йодида на композите ПС/бентонит возрастает в 3 раза по сравнению с немодифицированным полимером. Кинетика адсорбции порфирина была описана уравнениями реакции псевдопервого и псевдovторого порядков. Методом ИК-спектроскопии выявлено, что адсорбция *мезо*-фенилпорфирин йодида на композите ПС/бентонит осуществляется в результате донорно-акцепторного взаимодействия реакционных центров порфирина с кислородсодержащими группами композита.

DOI: 10.31857/S0044185621010046

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время значительный интерес вызывает проблема создания многофункциональных органо-неорганических материалов в связи с возможностью их практического применения в различных отраслях промышленности, медицины, а также для решения экологических задач. Такие композиты сочетают в себе свойства полимерной матрицы и неорганического наполнителя. Введение частиц наполнителя в полимерную матрицу приводит к существенному повышению термостабильности, физико-механических, барьерных и сорбционных свойств полученных композитов [1–4]. Среди неорганических наполнителей можно выделить природные глинистые минералы, в частности бентонит, которые являются дешевыми и экологически чистыми материалами. Уникальные свойства этих алюмосиликатов обусловлены их слоистой структурой, высоким значением удельной поверхности, наличием в их структуре обменных катионов [5, 6].

Исследования в области полимер-силикатных композитов в основном сосредоточены на изучении свойств синтетических термопластичных полимеров [7, 8]. Одним из таких полимеров является полистирол, который обладает хорошими пленкообразующими свойствами и находит широкое применение в различных областях промышленности и медицины.

В литературе представлены способы синтеза композитов на основе полистирола, модифицированного алюмосиликатами: методом совместной полимеризации мономера стирола и бентонита *in situ*, интеркаляцией из расплава или интеркаляцией из раствора [9–11]. Для предотвращения агломерации частиц проводится диспергирование алюмосиликата в растворе полимера.

Известно, что благодаря высокой поглощательной способности, обусловленной ионным обменом на внешней поверхности и внутри кристаллической решетки в полостях между кремнекислородными тетраэдрическими слоями, алюмосиликаты способны извлекать ионы тяжелых металлов и органические соединения из водных и водно-органических сред [12–14]. Поэтому можно ожидать, что неполярный полистирол, модифицированный частицами бентонита, приобретет сорбционную активность.

В последние годы особый интерес представляют исследования макрогетероциклических соединений [15], которые входят в состав многих лекарственных препаратов. Среди макроциклических соединений, содержащих азотные гетероциклические фрагменты, можно выделить природные порфирины и их синтетические аналоги. Порфирины служат основой для получения многих перспективных материалов, используемых в качестве пигментов, сенсоров, катализаторов. Важной обла-

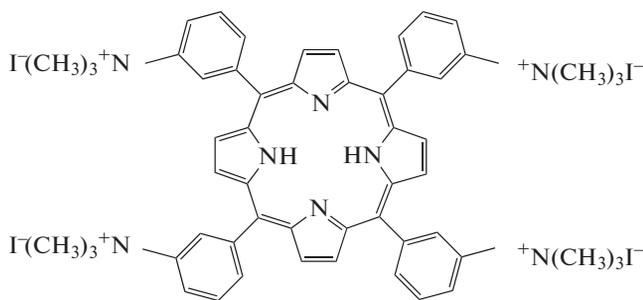


Рис. 1. Структурная формула 5,10,15,20-тетракис(3'-метиламинофенил)порфин тетра йодида.

стью применения порфиринов и их аналогов является медицина.

Использование адсорбционных процессов может стать одним из способов закрепления макрогетероциклов на полимере-носителе и получения полимерсвязанных порфиринов [16]. Это позволяет использовать такие материалы в качестве матриц для создания биологически и каталитически активных веществ.

Цель настоящей работы – получение пленочных композитов полистирол/бентонит и исследование их сорбционной активности по отношению к макрогетероциклическому соединению – мезо-фенилпорфирин йодиду.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве полимерной матрицы для получения композита был выбран атактический полистирол (ПС) (“Aldrich”, Germany) со среднечисловой молекулярной массой $M_n = 1.4 \times 10^5$ и полидисперсностью $M_w/M_n = 1.64$. Наполнителем служил бентонит (“Sigma-Aldrich”, USA).

Композиционные пленочные материалы ПС/бентонит получали путем механического диспергирования частиц глины в 17 мас. % растворе полистирола в *o*-ксилоле с добавками бентонита. Растворы перемешивали на магнитной мешалке со скоростью 180 об./мин в течение 72 ч до получения однородного геля. Для формования пленок приготовленные растворы поливали на тефлоновую подложку и высушивали под вакуумом при 293 К до полного удаления растворителя. Толщина полученных пленочных материалов была 40 мкм. Содержание бентонита в композитах варьировали от 0 до 6 мас. %.

Распределение частиц глины по размерам было проведено с использованием анализатора размеров частиц Analysette 22 COMPACT (Germany). Метод низкотемпературной сорбции-десорбции паров азота (NOVAtouch NT LX-1, Quantachrome, US) был использован для оценки пористости порошка бентонита. Структуру глины, исходного

ПС и модифицированных бентонитом ПС пленок исследовали методом дифракции рентгеновских лучей в диапазоне углов $2\theta = 2^\circ - 40^\circ$ на дифрактометре ДРОН-2 (излучение $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 0.154$ нм). Морфологию поверхности пленок ПС и композитов ПС/бентонит исследовали на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega 3 SBH (Czech Republic).

Адсорбционные свойства полученных пленок были изучены по отношению к 5,10,15,20-тетракис(3'-метиламинофенил)порфин тетра йодиду $[\text{H}_2\text{PT}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{Ph} \cdot 4\text{I}^-]$ (рис. 1), который был синтезирован по методике [17]. Данное макрогетероциклическое соединение было выбрано в связи с возможностью использования в качестве фотосенсибилизатора при иммунохимии, ЯМР томографии, фотодинамической терапии онкологических заболеваний.

Спектры поглощения водного раствора $\text{H}_2\text{PT}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{Ph} \cdot 4\text{I}^-$ регистрировали на спектрофотометре U-2001 НТАСНІ в диапазоне длин волн 200–800 нм. В качестве аналитической полосы выбрана полоса при $\lambda = 415$ нм.

Кинетику адсорбции 5,10,15,20-тетракис(3'-метиламинофенил)порфин тетра йодида исследовали в статических условиях при 293 К методом распределения вещества в гетерогенной системе сорбент – водный раствор порфирина. Навеску сорбента (m) 0.05 г помещали в колбу с объемом раствора порфирина (V) 5 мл с концентрацией (C_0) 0.9×10^{-5} моль/л и выдерживали при перемешивании от 10 мин до 20 ч. Через определенные промежутки времени (t) фазы разделяли декантацией и в водной фазе определяли остаточную концентрацию порфирина (C_t) методом спектрофотометрии при $\lambda = 415$ нм (спектрофотометр T70+UV/Vis, PG Instrument Co Ltd., China). Количество $\text{H}_2\text{PT}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{Ph} \cdot 4\text{I}^-$ (A_t), перешедшего в фазу сорбента, рассчитывали по формуле (1):

$$A_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m}. \quad (1)$$

Относительная погрешность при определении величины A_t не превышала 7%.

Степень извлечения $\text{H}_2\text{PT}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{Ph} \cdot 4\text{I}^-$ определяли по формуле (2):

$$\alpha = (1 - C_{eq}/C_0) \times 100\%, \quad (2)$$

где C_{eq} – равновесная концентрация $\text{H}_2\text{PT}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{Ph} \cdot 4\text{I}^-$ в растворе.

Полученные экспериментальные данные по кинетике сорбции $\text{H}_2\text{PT}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{Ph} \cdot 4\text{I}^-$ были обработаны с помощью кинетических моделей

реакций псевдопервого и псевдвторого порядков [18] по уравнениям (3) и (4):

$$A_t = A_{eq} [1 - e^{-k_1 t}], \quad (3)$$

$$A_t = A_{eq} \frac{k_2 A_{eq} t}{1 + k_2 A_{eq} t}, \quad (4)$$

где A_{eq} – равновесная концентрация $H_2PT(CH_3)_3N^+Ph \cdot 4I^-$ в фазе сорбента;

k_1 и k_2 – кинетические константы для реакций псевдопервого и псевдвторого порядков, соответственно.

Степень адекватности математической модели экспериментальным данным была оценена по значениям коэффициентов детерминации (R^2).

ИК-спектры порошков бентонита, порфирина, пленок ПС и композитов ПС/бентонит в виде таблеток с КВг регистрировали в диапазоне волновых чисел 4000–400 cm^{-1} на спектрометре Avatar 360 FT-IR ESP (Thermo Nicolet, USA).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Структурные и морфологические характеристики использованных сорбентов

Свойства композиционного материала определяются природой полимерной матрицы и неорганического наполнителя. Проведенный гранулометрический анализ порошка бентонита показал, что основную долю составляют микрочастицы с размером менее 50 мкм. Методом низкотемпературной сорбции-десорбции азота были определены: площадь удельной поверхности порошка, которая составила 20.18 m^2/g , суммарный объем пор – 0.07 cm^3/g , средний радиус пор – 6.75 нм. Эти данные позволяют отнести исследуемый образец бентонита к мезопористым материалам [19]. Неорганический наполнитель бентонит был иммобилизован в матрице полистирола и получены композиционные пленочные материалы.

Структура и морфология полученных полимерных композитов были изучены с использованием сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгеноструктурного анализа.

На рис. 2а, 2б приведены микрофотографии пленок исходного ПС и композита ПС/бентонит, полученные методом СЭМ. Как видно, для композита наблюдается достаточно однородное распределение микрочастиц алюмосиликата по всему объему полимерной матрицы; вместе с тем, присутствует небольшое количество агломератов.

Рентгеноструктурный анализ исходных компонентов и композита позволяет получить информацию о структурных изменениях, происходящих в процессе формирования композиционного материала.

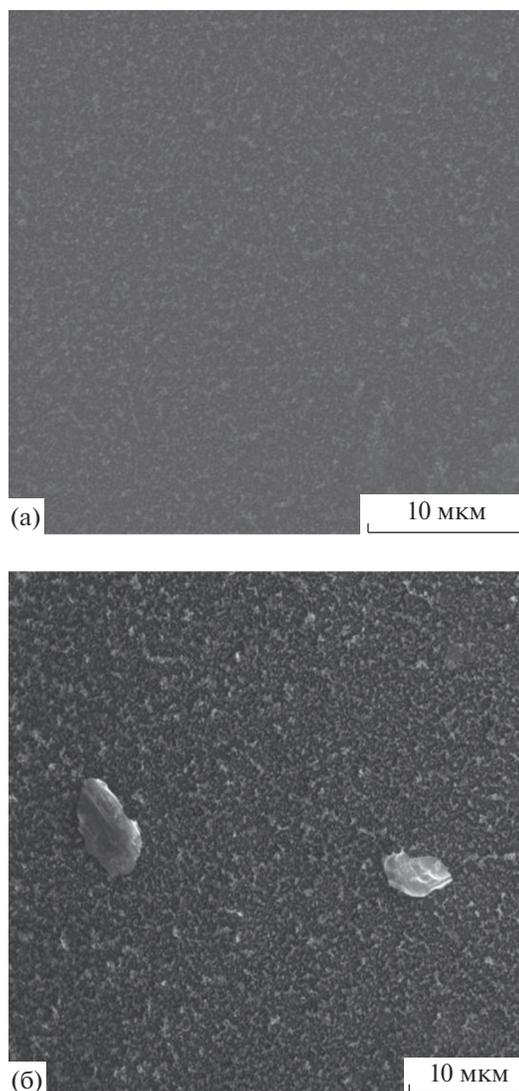


Рис. 2. СЭМ-микрофотографии поверхностей пленок: (а) полистирола; (б) композита ПС/(5 мас. % бентонита).

На рис. 3а, 3б представлены рентгеновские дифрактограммы порошка бентонита, пленок исходного ПС и композита ПС/бентонит. Рентгенограмма глины (рис. 3а) имеет четко выраженный рефлекс (001) при $2\theta \approx 7^\circ$, отвечающий за базальное расстояние между слоями алюмосиликата, равное 1.25 нм. На рентгенограмме немодифицированного полимера (рис. 3б, кривая 1) наблюдаются два аморфных гало с максимумами при $2\theta \approx 9.5^\circ$ и 19° , характерные для данного полимера. Отсутствие рефлекса ПС в области углов меньше 9° позволяет регистрировать изменения структуры бентонита в композиционной пленке. Эти изменения проявляются в смещении рефлекса алюмосиликата в область углов $2\theta \approx 6^\circ$, что соответствует межплоскостному расстоянию 1.43 нм (рис. 3б, кривая 2). Необходимо отметить, что по-

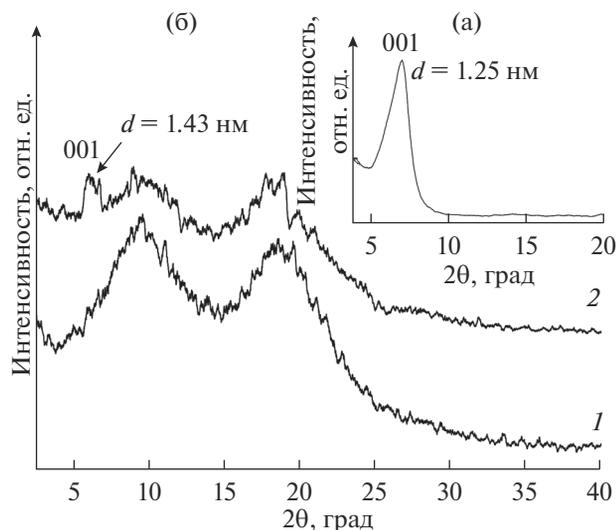


Рис. 3. Дифрактограммы образцов: (а) бентонита; (б) пленок ПС (1) и композита ПС/(3 мас. % бентонита) (2).

лученное значение превышает аналогичную величину для исходного бентонита (1.25 нм). По-видимому, выявленное увеличение обусловлено интеркаляцией молекул полистирола в межплоскостное пространство слоистого силиката.

Кинетика сорбции мезо-фенилпорфирин йодида на пленках ПС и ПС/бентонит

Адсорбционная активность пленок исходного и модифицированного полистирола была оценена по отношению к йодпроизводному мезо-фенилпорфирина $[H_2PT(CH_3)_3N^+Ph \cdot 4I^-]$.

Предварительно методом оптической спектроскопии было изучено состояние $H_2PT(CH_3)_3N^+Ph \cdot 4I^-$ в воде. Известно, что водорастворимые порфирины катионного типа в водных растворах могут находиться в виде равновесной смеси мономерных и ассоциированных форм. Разбавление раствора способствует смещению равновесия в пользу мономерной формы.

На рис. 4а, 4б приведен электронный спектр поглощения (ЭСП) $H_2PT(CH_3)_3N^+Ph \cdot 4I^-$ в воде. Как видно, на границе ультрафиолетовой и видимой областей в спектре присутствует интенсивная узкая полоса Сорс с максимумом при 415 нм (рис. 4а), которая обусловлена электронным переходом ${}^1A_g \rightarrow {}^1E_u$ на двукратно вырожденную наиболее высокую по энергии вакантную π^* -орбиталь [15]. Линейный характер концентрационной зависимости оптической плотности в диапазоне концентраций порфирина от 0 до 1.0×10^{-5} моль/л свидетельствует о существовании $H_2PT(CH_3)_3N^+Ph \cdot 4I^-$ в водных растворах в мономерной форме.

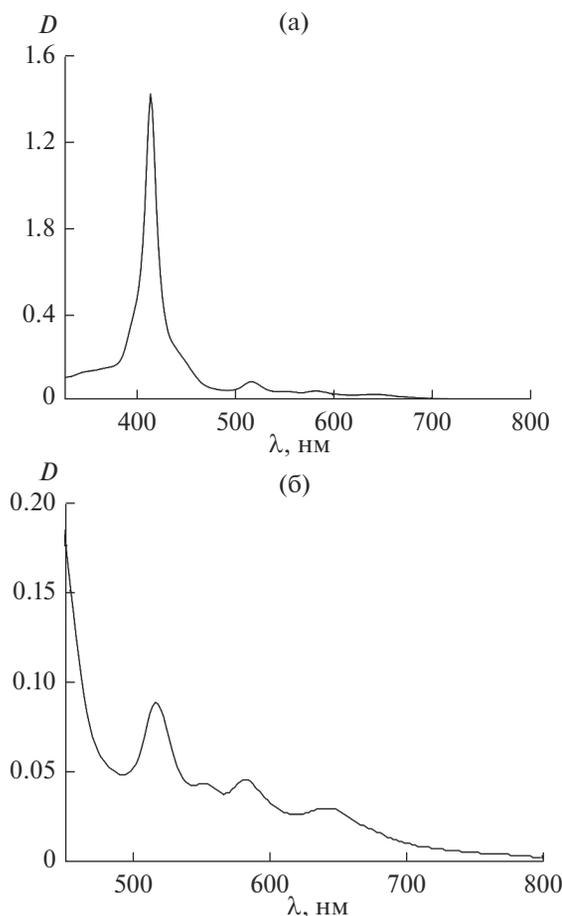


Рис. 4. ЭСП мезо-фенилпорфирин йодида.

В видимой области спектра (рис. 4б) наблюдаются четыре слабые полосы, отстоящие друг от друга примерно на равные интервалы. Все полосы имеют π - π^* -происхождение.

Адсорбционно-кинетические характеристики ПС пленки и пленочных композитов ПС/бентонит были определены при исследовании влияния времени контакта фаз на количество адсорбированного порфирина. При сорбции $H_2PT(CH_3)_3N^+Ph \cdot 4I^-$ на ПС пленке равновесие между фазами устанавливается через 240 мин после начала процесса (рис. 5, кривая 1), степень извлечения порфирина составляет 20% (табл. 1). Это характеризует ПС пленку как материал с невысокими адсорбционно-кинетическими параметрами. При введении бентонита в полимерную матрицу наблюдается увеличение как степени извлечения, так времени установления равновесия (табл. 1).

Количественное описание кинетики адсорбции $H_2PT(CH_3)_3N^+Ph \cdot 4I^-$ в гетерогенной системе было проведено с помощью моделей реакций псевдопервого и псевдвторого порядков (уравнения (3) и (4)). Результаты расчетов приведены в табл. 2 и 3.

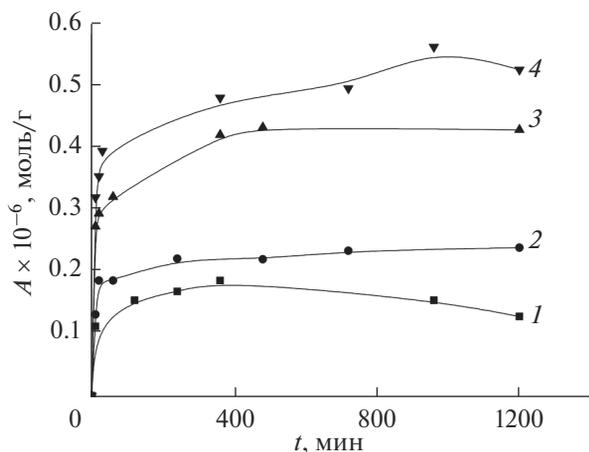


Рис. 5. Кинетика сорбции порфирина на исходном полистироле и композитах: 1 – ПС пленка; 2 – ПС/(2 мас. % бентонита); 3 – ПС/(3 мас. % бентонита); 4 – ПС/(6 мас. % бентонита).

Как видно из табл. 2 и 3, в случае немодифицированного полимера коэффициенты детерминации невысоки. Это означает, что использованные модели непригодны для описания адсорбции мезо-фенилпорфирина йодида на полистироле. Однако при моделировании адсорбции на композитах коэффициенты детерминации значительно выше. Сопоставление данных, представленных в табл. 2 и 3, позволяет сделать вывод о предпочтительности кинетической модели псевдвторого порядка.

Анализ полученных результатов показывает, что при введении в матрицу полистирола 2 мас. % наполнителя количество адсорбированного порфирина увеличивается почти в 1.5 раза. Эффективность адсорбции на композите ПС/(3 мас. % бентонита) возрастает в 2.6 раза, на композите ПС/(6 мас. % бентонита) – более чем в 3 раза по сравнению с ПС пленкой. При этом время установления равновесия в системе увеличивается до 360 мин (табл. 1). Повышение эффективности адсорбции порфирина на композитах, по-видимому, происходит за счет появления новых адсорбционно-активных центров – кислородсодержащих групп наполнителя – Si–OH и Si–O–Si.

Особенности взаимодействия адсорбат-адсорбент в исследуемых системах

Определение характера взаимодействия производного порфирина с полистиролом и с композитом после адсорбции было проведено с использованием методов УФ и ИК-спектроскопии.

Электронный спектр полистирола не имеет полос поглощения в видимом диапазоне длин волн (рис. 6, спектр 1). После адсорбции порфирина в спектре поглощения ПС пленки при $\lambda = 425$ нм на-

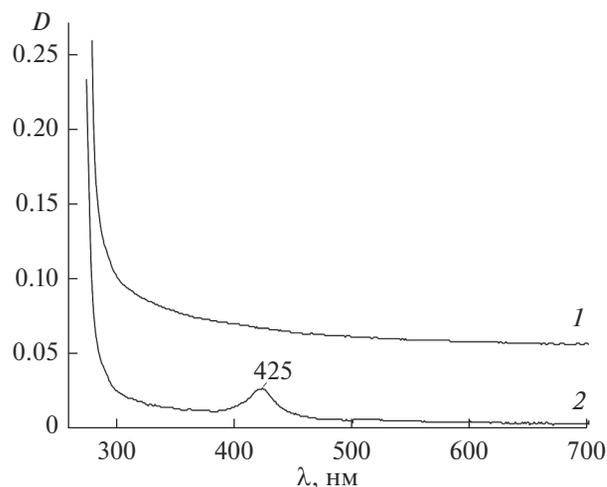


Рис. 6. ЭСП: 1 – ПС пленка; 2 – ПС пленка после адсорбции $\text{H}_2\text{PT}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{Ph} \cdot 4\text{I}^-$.

блюдается малоинтенсивная полоса, которую можно идентифицировать как проявление полосы Сорс йодпроизводного порфирина. Значительное снижение интенсивности полосы Сорс и сдвиг положения максимума на 10 нм в длинноволновую область по сравнению со спектром $\text{H}_2\text{PT}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{Ph} \cdot 4\text{I}^-$ в водном растворе (рис. 4а) свидетельствуют о воздействии полистирола на π -электронную структуру порфирина.

Дополнительная информация о характере взаимодействия порфирина с полистиролом была получена из анализа колебательных спектров полимера и $\text{H}_2\text{PT}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{Ph} \cdot 4\text{I}^-$.

В ИК-спектре $\text{H}_2\text{PT}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{Ph} \cdot 4\text{I}^-$ (рис. 7, спектр 1) полоса с максимумом при 3419 см^{-1} соответствует валентным колебаниям связи N–H, участвующей в межмолекулярной водородной связи. Полоса с максимумом при 2929 см^{-1} относится к валентным асимметричным колебаниям связи C–H в группах CH_3 . Полосы, характеризующие валентные колебания связей C=C и C=N в ароматических кольцах гетероциклической молекулы, наблюдаются в области $1600\text{--}1430 \text{ см}^{-1}$.

Таблица 1. Влияние концентрации бентонита в композите на эффективность адсорбции порфирина

Концентрация бентонита в композите, мас. %	t_{eq} , мин	α , %
0	240	20
2	240	35
3	360	50
6	360	55

Таблица 2. Кинетические параметры сорбции мезо-фенилпорфирина йодида, рассчитанные по модели реакции псевдопервого порядка

Концентрация бентонита в композите, мас. %	$A_{eq} \times 10^6$, моль/г	k_1 , мин ⁻¹	R^2
0	0.158	0.123	0.921
2	0.221	0.089	0.962
3	0.396	0.086	0.915
6	0.508	0.070	0.948

Таблица 3. Кинетические параметры сорбции мезо-фенилпорфирина йодида, рассчитанные по модели реакции псевдодвухго порядка

Концентрация бентонита в композите, мас. %	$A_{eq} \times 10^6$, моль/г	$k_2 \times 10^{-6}$, г/(моль мин)	R^2
0	0.160	1.537	0.917
2	0.230	0.628	0.981
3	0.420	0.328	0.967
6	0.520	0.245	0.978

Плоскостные деформационные колебания С–Н связей фенильных фрагментов проявляются полосой при 1260 см⁻¹. Интенсивная полоса с двумя максимумами при 1096 и 1040 см⁻¹ относится к плоскостным деформационным колебаниям связи С–Н пиррольных фрагментов порфиринов. Деформационные колебания связи N–H молекулы порфирина находятся в области 900–700 см⁻¹ [20].

В водном растворе молекула мезо-фенилпорфирина йодида диссоциирует с образованием

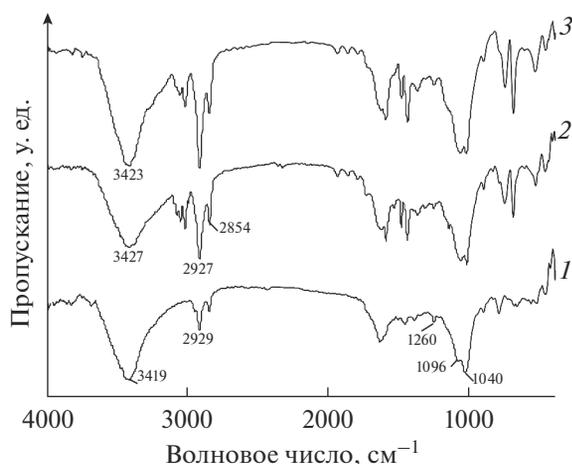


Рис. 7. ИК-спектры: 1 – мезо-фенилпорфирина йодид; 2 – исходная пленка ПС; 3 – пленка ПС после адсорбции мезо-фенилпорфирина йодида.

катиона и аниона. Структурная формула $H_2PT(CH_3)_3N^+Ph \cdot 4I^-$ (рис. 1) свидетельствует о существовании активных центров, которые могут участвовать во взаимодействии с поверхностью композита. Это атомы азота в диметиламино-группах $N(CH_3)_2$ и гетероцикле, на которых сосредоточен положительный заряд, а также π -электронная система гетероцикла.

В ИК-спектре полистирола (рис. 7, спектр 2) широкая полоса с максимумом при 3427 см⁻¹ принадлежит валентным колебаниям ОН-групп адсорбированной воды. Полосы валентных колебаний связей С–Н в ароматических соединениях проявляются в области 3100–3000 см⁻¹. Валентные колебания метиленовых групп характеризуют полосы при 2927 и 2854 см⁻¹. Полосы в областях 1600–1585 и 1500–1400 см⁻¹ характеризуют валентные колебания связи С=C цикла. Деформационные плоскостные колебания связей С–Н цикла наблюдаются в области 1300–1000 см⁻¹; внеплоскостные колебания – в области 900–675 см⁻¹ [19].

Анализ ИК-спектров ПС пленок, насыщенных адсорбатом (рис. 7, спектр 3), затруднителен ввиду совпадения характеристических полос в спектрах ПС и $H_2PT(CH_3)_3N^+Ph \cdot 4I^-$. Однако в спектре ПС пленки после адсорбции порфирина обнаружены некоторые изменения: наблюдаются bathochromный сдвиг на 4 см⁻¹ и усиление интенсивности полосы при 3423 см⁻¹. Это можно объяснить наложением полосы валентных колебаний связи N–H молекулы порфирина в этой области спектра. Отмечается увеличение интенсивности и изменение контура полосы в области 1200–900 см⁻¹ в спектре полистирола, насыщенного порфирином, по сравнению со спектром исходного полимера (рис. 7, спектры 3 и 2). На основании указанных изменений можно предположить, что адсорбция порфирина осуществляется в результате взаимодействия слабо полярного ПС и положительно заряженных центров макрогетероцикла.

В ИК-спектре композита ПС, содержащего 6% бентонита (рис. 8, спектр 1), по сравнению со спектром ПС (рис. 7, спектр 2) наблюдается небольшой bathochromный сдвиг (на 3 см⁻¹) и сужение полосы при 3424 см⁻¹. Это характеризует изменение плотности водородных связей. Кроме того, наблюдаются изменение контура полосы в области 1230–900 см⁻¹, а также bathochromные сдвиги и изменение соотношения интенсивностей полос при 526 и 465 см⁻¹. Эти изменения обусловлены наложением характеристических полос спектров алюмосиликата и полимера, то есть спектр композита ПС/бентонит представляет собой суперпозицию спектров компонентов.

В ИК-спектре композита ПС/бентонит после адсорбции порфирина (рис. 8, спектр 2) наблюдает-

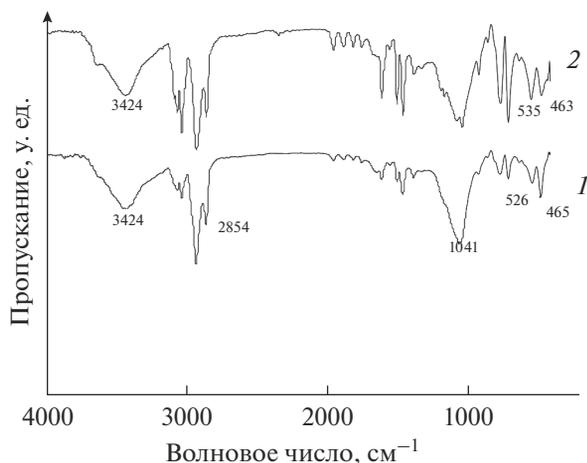


Рис. 8. ИК-спектры: 1 – пленка ПС/(6 мас. % бентонита); 2 – пленка ПС/(6 мас. % бентонита) после сорбции порфирина.

ся усиление интенсивности полосы при 3424 см^{-1} , которое обусловлено наложением колебаний группы N–H макрогетероцикла на колебания группы Si–OH композита и перестройкой системы водородных связей. Происходит небольшое расщепление полосы при 1041 см^{-1} , что, вероятно, связано с наложением интенсивной полосы деформационных колебаний связи C–N пиррольных фрагментов порфирина. Кроме того, как видно из сопоставления спектров 1 и 2 на рис. 8, адсорбция порфирина вызывает сдвиг полос при 526 и 465 см^{-1} и изменение соотношения их интенсивностей.

Такие изменения в спектре свидетельствуют о том, что процесс адсорбции $\text{H}_2\text{PT}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{Ph} \cdot 4\text{I}^-$ на композите ПС/бентонит, имеющем электронодонорные сорбционные центры Si–OH и Si–O–Si, осуществляется в результате взаимодействия электроноакцепторных центров порфирина с перечисленными кислородсодержащими группами композита.

ВЫВОДЫ

1. Проведена модификация полистирола частицами бентонита и получены пленочные композиты, содержащие 0–6 мас. % наполнителя.
2. Исследован процесс адсорбции мезо-фенилпорфирина йодида на полученных материалах. Выявлено, что увеличение концентрации бентонита в композите до 6 мас. % приводит к повышению равновесной концентрации адсорбата в фазе адсорбента 3 раза.
3. Проведено математическое моделирование адсорбционного процесса и выявлено, что кинетика адсорбции порфирина на исследованных

композитах описывается уравнением реакции псевдодвортного порядка.

4. Методом ИК-спектроскопии показано, что процесс адсорбции мезо-фенилпорфирина йодида на ПС пленках осуществляется за счет электростатического взаимодействия адсорбента и макрогетероцикла, а на композитах ПС/бентонит – в результате донорно-акцепторного взаимодействия реакционных центров порфирина с кислородсодержащими группами композита.

Работа выполнена в рамках госзадания № 01201260483.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bunker N., Tsai T.-Y., Huang J.-Y., Chen S.-J. // J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 2018. V. 88. P. 252.
2. Алексеева О.В., Носков А.В., Гусейнов С.С. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53. № 6. С. 632; 2020. Т. 56. № 3. С. 227–230. [Alekseeva O.V., Noskov A.V., Guseynov S.S. et al. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2017. V. 53. № 6. P. 1070; 2020. V. 56. № 3. P. 469–472.]
3. Герасин В.А., Антипов Е.М., Карбушев В.В. и др. // Успехи химии. 2013. Т. 82. № 4. С. 303. [Gerasin V.A., Antipov E.M., Karbushev V.V. et al. // Russ. Chem. Rev. 2013. V. 82. № 4. P. 303.]
4. Alekseeva O.V., Rodionova A.N., Bagrovskaya N.A. et al. // Iranian Polym. J. 2019. V. 28. Is. 2. P. 123.
5. Lee S. M., Tiwari D. // Appl. Clay Sci. 2012. V. 59–60. P. 84.
6. Ray S.S., Okamoto M. // Prog. Polym. Sci. 2003. V. 28. P. 1539.
7. Adak B., Butola B.S., Joshi M. // Appl. Clay Sci. 2018. V. 161. P. 343.
8. García-Chávez K.I., Hernández-Escobar C.A., Flores-Gallardo S.G. et al. // Micron. 2013. V. 49. P. 21.
9. Zhang G., Wu T., Lin W. et al. // Compos. Sci. Technol. 2017. V. 145. P. 157.
10. Paula D.R., Robeson L.M. // Polymer. 2008. V. 49. № 15. P. 3187.
11. Bee S.L., Abdullah M.A.A., Bee S.T. et al. // Prog. Polym. Sci. 2018. V. 85. P. 57.
12. Srinivasan R. // Adv. Mater. Sci. Eng. 2011. V. 2011. Article ID 872531. 17 p.
13. Костин А.В., Мостальгина Л.В., Бухтояров О.И. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2015. Т. 51. № 5. С. 477. [Kostin A.V., Mostalygina L.V., Bukhtoyarov O.I. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2015. V. 51. № 5. P. 773.]
14. Алексеева О.В., Родионова А.Н., Багровская Н.А., Носков А.В., Агафонов А.В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2018. Т. 54. № 4. С. 378–383; 2020. Т. 56. № 2. С. 126–131. [Alekseeva O.V., Rodionova A.N., Bagrovskaya N.A., Noskov A.V., Agafonov A.V. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2018. V. 54. № 4. P. 569–573; 2020. V. 56. № 2. P. 256–261.]

15. Мамардашвили Н.Ж., Голубчиков О.А. // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 7. С. 656. [Mamardashvili N.Zh., Golubchikov O.A. // Russ. Chem. Rev. 2001. V. 70. № 7. P. 577.]
16. Кофман О.И., Агеева Т.А. // Высокомолек. соед. С. 2004. Т. 46. С. 2187. [Kofman O.I., Ageeva T.A. // Polym. Sci. Ser C. 2004. V. 46. P. 49.]
17. Сырбу С.А., Семейкин А.С., Сырбу Т.В. // Химия гетероцикл. соед. 1996. № 5. С. 668. [Syrbu S.A., Seimeikin A.S., Syrbu T.V. // Chemistry of Heterocyclic Compounds 1996. V. 32. № 5. P. 573.]
18. Ho Sh. // Scientometrics. 2004. V. 59. № 1. P. 171.
19. Sing K.S.W. // Pure Appl. Chem. 1985. V. 57. № 4. P. 603.
20. Сильверстейн Р., Басслер Г., Моррил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений. / Пер. с англ. под ред. Мальцева А.А. М.: Мир, 1977. 590 с. [Silverstein R.M., Bassler G.C., Morrill T.C. Spectrometric identification of organic compounds. Wiley, Chichester. 1974.]

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 544.74

ВЫЯВЛЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ СОРБЦИОННОГО СВЯЗЫВАНИЯ ИОНОВ КАДМИЯ ПЕКТИНОВЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

© 2021 г. С. В. Алеева¹, *, О. В. Лепилова¹, С. А. Кокшаров¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова
Российской академии наук, ул. Академическая, 1, Иваново, 153045 Россия

*e-mail: sva@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 12.12.2019 г.

После доработки 10.09.2020 г.

Принята к публикации 17.09.2020 г.

Методом ИК-спектроскопии полимерных пленок оценено комплексное влияние сорбции ионов кадмия на состояние пектиновых веществ по изменению полос поглощения, формируемых валентными колебаниями связи С–О карбоксильных групп пектатов, а также деформационными колебаниями связи О–Н вторичных гидроксидов и валентными колебаниями карбонила в сложноэфирных группах. Проведен анализ изотерм адсорбции Cd^{2+} при 293–308 К. Для образцов пектина, выделенных из биомассы лопуха *Arctium lappa* L., ревеня *Rheum* и цитрусовых культур, а также для модельных субстратов пектината, пектата и пектовой кислоты на их основе получено адекватное описание сорбционного процесса с помощью модели сорбции Ленгмюра. Определены термодинамические параметры адсорбции, которые количественно характеризуют связывание кадмия по механизмам ионного обмена с группами –COOH, катионного замещения с группами –COO $Ca_{1/2}$ и координационных взаимодействий с участием спиртовых гидроксидов и карбонильного кислорода метоксилированных галактуронатных звеньев.

Ключевые слова: пектин, строение галактуронатных звеньев, ИК-спектроскопия, адсорбция, термодинамика

DOI: 10.31857/S0044185621010034

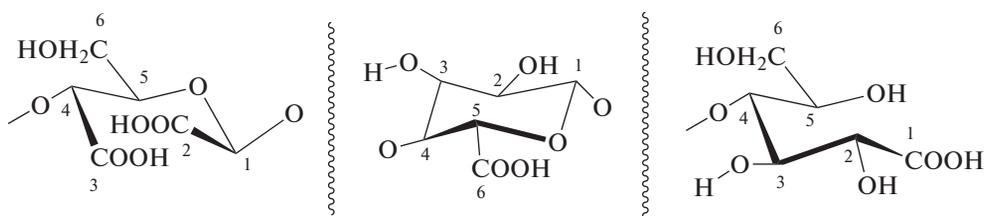
ВВЕДЕНИЕ

Решение проблем экологии неразрывно связано с необходимостью сокращения объемов сточных вод, загрязненных различными химическими токсикантами, включая соли тяжелых металлов. Одним из высокотоксичных металлов, содержащихся в водных стоках, является кадмий, который наряду с мышьяком, свинцом, ртутью отнесен к 1 классу опасности. Согласно СанПин 2.1.4.1074-01 предельно допустимая концентрация кадмия в воде хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования составляет 0.001 мг/дм³. Наиболее интенсивными источниками загрязнения окружающей среды кадмием являются металлургия, гальванотехника, лакокрасочные производства. Повышенный уровень антропогенного загрязнения окружающей среды ионами Cd^{2+} отмечается для процессов сжигания твердого и жидкого топлива.

С 2010 по 2016 г. сброс загрязненных стоков в России снижен с 16.5 до 14.7 млрд м³. Однако их доля в общем объеме водоотведения составляет примерно 1/3 [1]. Более 75% в указанных объемах

составляют промышленные стоки с недостаточной степенью очистки. Их количество в течение указанного периода также сокращено с 13.1 до 11.3 млрд м³, но темпы снижения недостаточны. Для ускоренного развития водоочистных технологий существенное значение имеет совершенствование сорбционных методов, в том числе с применением биополимерных сорбентов [2, 3].

В числе достоинств природных сорбентов отмечают доступность, дешевизну, простоту изготовления, применения и утилизации, а среди ограничительных факторов – недостаточную селективность и невысокую сорбционную емкость [4]. Часто адсорбционные свойства растительных материалов рассматривают лишь в отношении к основному полимерному компоненту – целлюлозе – с поиском методов ее целенаправленной модификации [5, 6]. В частности считают [7], что связывание ионов металлов обеспечивают карбоксильные группы, которые в целлюлозе могут присутствовать при 1, 2, 3 и 6 атомах углерода пиранозного цикла:



В природной целлюлозе COOH-группы практически отсутствуют и могут появляться в результате химической обработки растительного сырья для очистки целлюлозы от примесей. Использование окислительной деструкции целлюлозы может быть оправдано, например, для модификации хлопковых волокон [8], содержащих 95–98% целлюлозы. Для многих видов растительного сырья сорбционные свойства обусловлены присутствием нецеллюлозных полисахаридов [9, 10]. Например, повышенный уровень карбоксильной кислотности биомассы стебля топинамбура (0.82 мг-экв/г) [7] обусловлен присутствием в субстрате 8–10 мас. % полиуронидных соединений.

Комплексообразующую способность пектинов преимущественно связывают с участием во взаимодействиях галактуронатных звеньев с незамещенной карбоксильной группой. В модельных исследованиях часто применяют пектовые кислоты, состоящие в основном из деметоксилированной полигалактуроновой кислоты. Этерификация карбоксиллов понижает реакционную способность биополимера. В частности, высокометоксилированные пектины связывают ионы Pb^{2+} в 1.7 слабее, особенно в кислой среде [11].

Часть галактуронатных звеньев в растительных пектинах присутствует в виде кальциевой соли. Ионы Ca^{2+} образуют межцепные связи, обеспечивая поперечную сшивку макромолекул пектина [12, 13]. Это не исключает возможность участия кальций-пектатных форм в сорбционном связывании неорганических поллютантов в связи с легкостью протекания замены Ca^{2+} на ионы тяжелых *d*- и *f*-металлов. По уровню проявляемого сродства к пектовой кислоте ионы располагаются в возрастающей последовательности: $K^+ < Mg^{2+} < Ca^{2+} < Ni^{2+} < Pb^{2+} < Co^{2+} < Zn^{2+} < Cu^{2+} < Mn^{2+}$. При этом по величине сродства к низкометоксилированному пектину ионы кадмия превышают показатель для ионов свинца: 0.051 и 0.017 ммоль/г соответственно [14].

Настоящая работа продолжает изучение связи между сорбционными свойствами и характеристиками молекулярного строения пектинов. Ранее на примере препаратов растительного пектина и модельных субстратов на их основе выявлены закономерности изменения кинетических характеристик и адсорбционной емкости по кальцию [15].

Показано, что вклад в суммарную сорбционную емкость незамещенного галактуронатного звена превышает активность кальций-пектатных форм и метилгалактуронатных звеньев в 10 и 13 раз соответственно. Предполагается, что различия отражают участие в сорбционном процессе рассматриваемых структурных фрагментов по механизмам ионного обмена, катионного замещения и координационного связывания.

В развитие применяемых подходов к получению пектиновых субстратов с целенаправленным изменением состояния карбоксильных групп и выявлением отклика в изменении их сорбционной активности проведена оценка закономерностей влияния химического строения полиуронидов на проявление сорбционных свойств в отношении растворов солей кадмия. Результаты позволят расширить представления о природе и механизмах протекания взаимодействий и методах управления системой для максимального использования ресурсов, которыми обладают биополимерные растительные материалы с различным сочетанием адсорбционных центров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе применены коммерческий препарат цитрусового пектина P_C (производитель Yantai Andre Pectin, Китай), а также пектины лопуха *Arctium lappa* L. (P_{AL}) и ревеня *Rheum* (P_R), выделение и идентификация которых проведена в соответствии с описанием в работе [15].

В качестве дополнительных модельных сорбентов использованы препараты пектинатов, пектатов и пектовой кислоты, которые применяются для количественной оценки долевого содержания в пектине галактуронатных звеньев с незамещенной карбоксильной группой (unsubstituted group, G_{ug}), а также в метилгалактуронатной (methylgalacturonate group, G_{mg}) и кальций-пектатной (calcium pectate, G_{cp}) формах. Получение модельных сорбентов и анализ карбоксильных групп в полимерах осуществлены в соответствии с рекомендациями [16]. Параметры молекулярного строения исследуемых субстратов представлены в табл. 1. Содержание форм галактуронатных звеньев выражено в долевого соотношении к их общему количеству, принимаемому за единицу.

Таблица 1. Параметры химического строения сравниваемых образцов пектина и модельных препаратов на их основе

Образец пектина	Долевое соотношение форм галактуронатных звеньев в субстратах						
	пектин			пектинат		пектовая кислота	пектат
	G_{ug}	G_{mg}	G_{cp}	G_{mg}	G_{cp}	G_{ug}	G_{cp}
P_{AL}	0.30	0.46	0.24	0.46	0.54	1	1
P_R	0.28	0.53	0.19	0.53	0.47	1	1
P_C	0.15	0.68	0.17	0.68	0.32	1	1

Для исследования изменения состояния пектинов при сорбции ионов кадмия использован метод ИК-спектроскопии полимерных пленок. Анализ образцов проведен на спектрофотометре AVATAR-360 в режиме на пропускание в области частот 400–2000 см^{-1} . Выделение пектиновых веществ из исходной суспензии и после ее обработки в растворе сульфата кадмия осуществляли путем осаждения полимера 96%-ным этанолом. Отделяемый пектиновый коагулят промывали 70 и 96%-ным этанолом и сушили при 303 К. Для получения пленок 10 мл водного раствора пектина с концентрацией 6 г/л выливали на шаблон из фторопласта площадью 60 см^2 и высушивали на воздухе. Поверхностная плотность получаемых пленок составляла 1.0 ± 0.1 мг/см².

Для нивелирования колебания толщины пленки испытуемых образцов при анализе спектрограмм использован прием оценки изменения интенсивности характеристических полос поглощения в относительном выражении к полосе внутреннего стандарта. В качестве внутреннего стандарта выбрана полоса валентных колебаний связей С–С и С–О в пиранозном цикле $\nu_{\text{ас}}(\text{C}–\text{C}) = 1020$ см^{-1} , характеризующая содержание мономерных звеньев.

Показатель относительной оптической плотности dD^i для адсорбционных центров в исследуемых образцах с учетом внутреннего стандарта рассчитывали по формуле:

$$dD^i = \frac{D^i}{D^{1020}}, \quad (1)$$

где D^{1020} – оптическая плотность полосы внутреннего стандарта.

Величину оптической плотности D в максимуме полосы внутреннего стандарта и i -той полосы колебаний для соответствующих функциональных групп, участвующих в адсорбционном процессе, определяли из соотношения:

$$D = \lg \frac{I_0}{I}, \quad (2)$$

где I_0 , I – интенсивность соответственно падающего и прошедшего света.

Величину I_0 определяли с использованием приема построения базисной линии, позволяющей учесть различия толщины анализируемых пленок и изменений величины фона, обусловленных дефектами их поверхности. Базисную линию строили через минимумы поглощения при 1850 и 860 см^{-1} , полностью охватывая зону изменений.

Для получения изотерм сорбции проведены серии экспериментов с варьированием начальной концентрации Cd^{2+} в рабочем растворе сульфата кадмия (квалификация “х. ч.”) в интервале 1–50 ммоль/л при фиксированном значении рН 4.5 с термостатированием в интервале 293–308 К. Остаточное содержание Cd^{2+} в растворе определяли методом атомно-адсорбционной спектроскопии на спектрофотометре ААС-3 по ГОСТ 24596.11-2015. По кинетике взаимодействия Cd^{2+} и пектина установлена продолжительность выхода системы на сорбционное равновесие – 1 час. По истечению необходимого времени сорбент отделяли центрифугированием и определяли равновесную концентрацию ионов кадмия в супернатанте. Равновесную сорбционную емкость пектиновых субстратов (A , ммоль/г) вычисляли по формуле:

$$A = V(C_0 - C_p)/m, \quad (3)$$

где V – объем раствора в инкубационной емкости, л; C_0 и C_p – соответственно начальная и равновесная концентрация Cd^{2+} в растворе, ммоль/л; m – масса пектинового образца, г.

Обработка изотерм поглощения Cd^{2+} образцами пектиновых сорбентов для описания молекулярной адсорбции на полимерах осуществлена с применением модели Ленгмюра. Уравнение изотермы Ленгмюра имеет следующий вид:

$$A = A_m K_L C_p / (1 + K_L C_p), \quad (4)$$

где A_m – адсорбционная емкость сорбента при насыщении, ммоль/л; K_L – константа адсорбционного равновесия, л/ммоль.

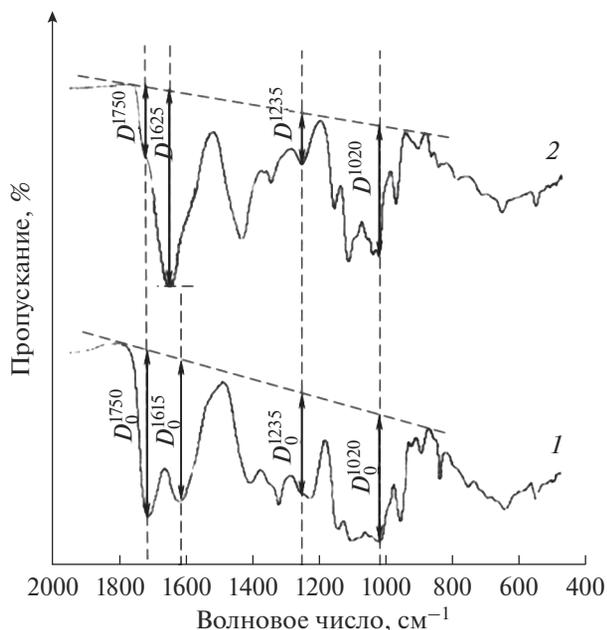


Рис. 1. ИК-спектры пленок пектина P_R (1) и его комплекса с кадмием (2).

Для определения параметров A_m и K_L использовали линейную форму уравнения (4):

$$C_P/A = (K_L A_m)^{-1} + C_P/A_m. \quad (5)$$

Представление экспериментальных данных в координатах $C_P/A = f(C_P)$ линейного уравнения (5) позволяет графически определить значения A_m и K_L соответственно по тангенсу угла наклона и свободному члену линейной зависимости.

Из величины константы K_L определяли параметры коэффициента распределения ионов металла между фазой раствора и фазой полимерного материала K_D :

$$K_D = K_L \times 1000 \times C_0. \quad (6)$$

Сопоставление термодинамических параметров сорбции проведено по показателям свободной энергии Гиббса (ΔG , кДж/моль), внутренней энергии (ΔH , кДж/моль) и энтропии адсорбции (ΔS , Дж/К моль). Расчеты выполнены в соответствии с фундаментальным уравнением термодинамики:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -RT \ln K_D, \quad (7)$$

где R – универсальная газовая постоянная ($R = 8.314$ Дж/К моль); T – температура, К.

Предполагая, что ΔH в узком исследованном интервале температур не зависит от температуры, уравнение (7) можно представить в интегральном виде:

$$\ln K_D = -\Delta H/RT + \text{const}. \quad (8)$$

Тепловой эффект сорбции определяли графически из уравнения прямой линии в координатах Аррениуса $\ln K_D = f(1/T)$.

ΔS рассчитывали из уравнения термодинамики (7).

Математическая обработка экспериментальных данных проведена с использованием программы Statgraphics PLUS 2000 Professional.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Оценка изменения ИК-спектров пектиновых веществ при сорбционном связывании катионов Cd^{2+} демонстрирует комплексный характер взаимодействий с участием нескольких реакционных центров полимера. На рис. 1 приведены спектрограммы пленок пектина ревеня P_R до и после обработки раствором сульфата кадмия. Выделены пики валентных колебаний, отражающие отклик структурных элементов макромолекулы:

– 1235 см^{-1} – деформационные колебания связи в спиртовой ОН-группе вторичных гидроксильных галактуронатных звеньев $\delta(\text{OH})$;

– $1610\text{--}1625 \text{ см}^{-1}$ – валентные колебания связи С–О карбоксильных групп пектатов с ионами металлов $\nu_{\text{as}}(\text{COO}-)$;

– 1750 см^{-1} – валентные колебания карбонила в сложноэфирных группах $\nu_{\text{as}}(\text{C=O})$.

Представленные в табл. 2 результаты обработки ИК-спектров демонстрируют однотипные отклики для всей совокупности полимерных субстратов и получаемых адсорбционных комплексов. Основные отклонения зафиксированы для карбоксильных групп, обеспечивающих ковалентное связывание катионов кадмия. Полоса валентных колебаний связи С–О после сорбции Cd^{2+} смещается в сторону увеличения волнового числа с 1615 до 1625 см^{-1} и возрастает по амплитуде. Для комплекса $\text{Cd}-P_R$ величина относительной оптической плотности dD^{1625} в 2.2 раза превышает значение dD^{1615} для исходного образца P_R . При переходе к соответствующим пикам для образцов на основе P_C и P_{AL} прирост относительной оптической плотности составляет 1.9 и 2.4 раза. Усиление эффекта согласуется с потенциальной способностью препаратов к связыванию металла не только за счет перевода незамещенной формы галактуронатных звеньев в пектат кадмия, но и замещения катиона в кальций-пектатных фрагментах (см. табл. 1).

Сорбция кадмия приводит к уменьшению амплитуды полосы деформационных колебаний гидроксильных групп галактуронатного звена. Для всех адсорбционных комплексов получено одинаковое снижение величины dD^{1235} в 2–2.1 раза, что характеризует равные возможности уча-

Таблица 2. Изменение характеристических полос поглощения ИК-спектров пектиновых веществ при адсорбционном связывании ионов кадмия

Образец	Оптическая плотность					Относительная оптическая плотность			
	D^{1020}	D^{1615}	D^{1625}	D^{1235}	D^{1750}	dD^{1615}	dD^{1625}	dD^{1235}	dD^{1750}
P_{AL}	0.468	0.355		0.271	0.459	0.76		0.58	0.98
$Cd-P_{AL}$	0.512		0.855	0.148	0.149		1.67	0.29	0.29
P_R	0.433	0.364		0.234	0.355	0.84		0.54	0.82
$Cd-P_R$	0.494		0.998	0.133	0.133		2.02	0.27	0.27
P_C	0.476	0.305		0.291	0.566	0.64		0.61	1.19
$Cd-P_C$	0.467		0.569	0.135	0.149		1.22	0.29	0.32

ствия вторичных гидроксидов в координационных взаимодействиях с Cd^{2+} не зависимо от исходного состояния пектиновых веществ.

Изменение амплитуды пика валентных колебаний связи C=O в сложноэфирных группах позволяет считать карбонильный кислород метоксилированных звеньев активным участником комплексообразования. Снижение величины dD^{1750} нарастает с 3 раз для комплекса $Cd-P_{AL}$ до 3.4 и 3.7 раза при переходе соответственно к образцам на основе P_R и P_C . Увеличение эффекта коррелирует с величиной долевого содержания мономерных звеньев G_{mg} в сопоставляемых образцах пектиновых веществ (см. табл. 1).

На рис. 2 продемонстрирован ход зависимостей равновесной сорбции ионов кадмия от концентрации Cd^{2+} в термостатируемом растворе для сравниваемых препаратов пектина и модельных субстратов на основе образца P_R . Аналогичные исследования проведены для температурного интервала 293–308 К.

Зависимости, полученные для каждой из исследуемых биополимерных систем, имеют традиционный вид изотермы адсорбции Ленгмюра для случая химического взаимодействия между поглощаемым веществом и частицами адсорбента. Представленные данные отражают характерную для всех условий сорбционного эксперимента тенденцию к нарастанию величины равновесного поглощения в ряду $P_C < P_R < P_{AL}$. При этом ход изотермы адсорбции модельным образцом пектовой кислоты многократно превышает уровень значений для базового препарата P_R . В свою очередь результаты сорбции модельным субстратом пектата кальция уступают показателям исходного биополимера, но превосходят сорбционную способность пектината.

Аналитическое описание изотерм равновесной адсорбции кадмия на биополимерных материалах осуществлено путем интерпретации результатов в координатах линейного уравнения Ленгмюра $C_p/A = f(C_p)$. Высокую степень аппрок-

симации экспериментальных данных отражают значения коэффициентов детерминации R^2 , указанные в табл. 3.

Применение модели Ленгмюра позволяет охарактеризовать процесс сорбции по двум ключевым показателям: константа адсорбционного равновесия K_L и предельная сорбция A_m . Достижимый уровень A_m отражает количество активных центров в молекулярной цепи полиуронида, которые могут взаимодействовать с Cd^{2+} . Величина константы K_L характеризует изменение энергии взаимодействия с сорбентом. С ростом показателя K_L увеличивается сродство сорбируемого вещества к адсорбционным центрам биополимера, повышается прочность возникающих связей в системе “сорбент–металл”. Расчетные параметры моделирования равновесных закономерностей адсорбционного процесса для сравниваемых биополимер-

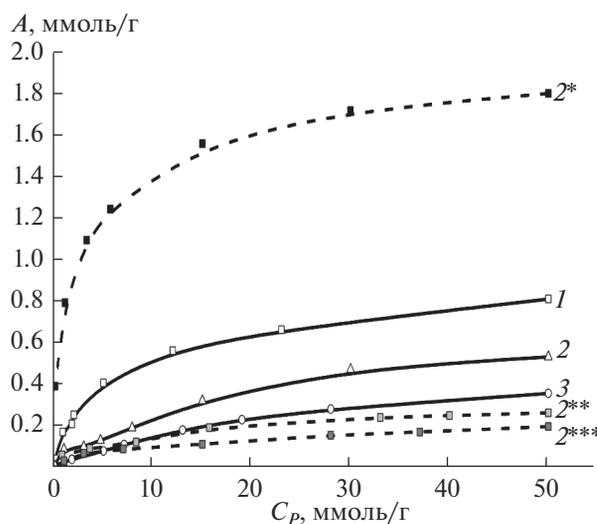


Рис. 2. Изотермы сорбции ионов кадмия сравниваемыми образцами пектина (1–3) и модельными препаратами на основе пектина ревеня (2*–2***) при 303 К: 1 – P_R ; 2 – P_{AL} ; 3 – P_C ; 2* – пектовая кислота; 2** – пектат; 2*** – пектинат.

Таблица 3. Результаты анализа сорбционной способности исследуемых препаратов пектиновых веществ в отношении ионов кадмия по модели Ленгмюра при 303 К

Образцы сорбентов		R^2	A_m , ммоль/г	K_L , л/ммоль
	P_C	0.986	0.35	0.048
	P_{AL}	0.996	0.84	0.196
	P_R	0.983	0.54	0.065
Модельные субстраты на основе P_R	Пектовая кислота	0.995	1.79	0.535
	Пектат	0.995	0.26	0.125
	Пектинат	0.986	0.19	0.088

ных материалов даны в табл. 3. Анализ показал, что выбранный вариант зависимости удовлетворяет условиям адекватности, поскольку различие расчетной величины A_m и экспериментальных значений сорбционной емкости сорбентов (см. рис. 2) не превышает 5%.

Нетрудно проследить связь между расчетной величиной предельной сорбции и характеристиками молекулярного строения исследуемых пектинов. Возрастание показателя A_m симбатно увеличению содержания свободных карбоксильных групп и кальций пектатных форм при снижении доли метоксилированных звеньев в цепи полиуронида. Данные для модельных субстратов позволяют сопоставить роль структурных фрагментов макромолекулы как в плане изменений доступности адсорбционных центров, так и проявляемого к ним сродства сорбируемого вещества.

Получаемые в рамках модели Ленгмюра результаты еще не дают представления о механизме взаимодействий в системах. Вместе с тем выявленные значения константы адсорбционного равновесия K_L позволяют перейти к термодинамическому описанию процесса и количественно охарактеризовать роль структурных компонентов

полимера в суммарном результате реализации различных механизмов хемосорбции.

На рис. 3 приведены температурные зависимости адсорбционного равновесия в координатах Аррениуса для базовых образцов и для модельных субстратов. Интерпретация данных проведена с применением коэффициента распределения ионов металла между фазами раствора и полимерного материала K_D , величина которого определена исходя из данных константы K_L по уравнению (6). Представленные результаты свидетельствуют о высокой степени аппроксимации расчетных параметров K_D всех полимерных сорбентов ($R^2 > 0.98$), что обеспечивает корректное определение основных энергетических составляющих в соответствии с фундаментальными уравнениями термодинамики (7)–(8). Результаты обработки зависимостей представлены в табл. 4.

Для всех рассматриваемых субстратов поглощение Cd^{2+} протекает самопроизвольно ($\Delta G < 0$) и сопровождается выделением тепла ($\Delta H < 0$). Для образцов с однородным составом функциональных группировок – пектовой кислоты и пектата – протекание процесса сорбции более эффективно при низких температурах. При нагревании систем наблюдается уменьшение свободной энергии Гиббса. Максимальная амплитуда различий зафиксирована для варианта сорбции Cd^{2+} на незамещенных карбоксилах пектовой кислоты. Экзотермический эффект сорбции и достигаемый уровень энтальпии для пектовой кислоты свидетельствуют о протекании хемосорбционных взаимодействий с образованием стабильных хелатных структур; сорбция кадмия практически необратима.

Подобная характеристика применима и для образцов пектата из разных препаратов пектина. Меньший уровень показателей ΔH и ΔG обусловлен более существенными энергозатратами на вытеснение из субстрата ионов кальция.

Отрицательные значения структурной (энтропийной) составляющей сорбции для пектовой кислоты и пектата отражают утрату молекулами адсорбтива при взаимодействии опреде-

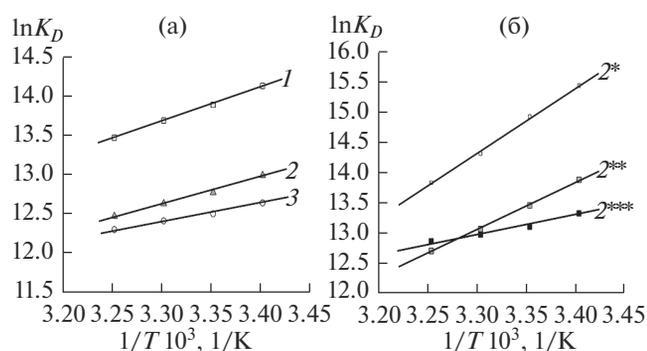


Рис. 3. Температурная зависимость адсорбционного равновесия для исследуемых образцов пектинов (а) и для модельных препаратов на основе полиуронида ревеня (б); 1 – P_R ; 2 – P_{AL} ; 3 – P_C ; 2* – пектовая кислота; 2** – пектат; 2*** – пектинат.

Таблица 4. Термодинамические параметры сорбции ионов кадмия пектиновыми веществами

Препараты пектина		ΔH , кДж/моль	ΔS , Дж/(К моль)	ΔG , кДж/моль		
				293 К	298 К	303 К
Пектин	P_C	-15.01	48.39	-29.19	-29.43	-29.67
	P_R	-22.59	26.07	-30.22	-30.35	-30.48
	P_{AL}	-30.95	7.14	-33.04	-33.07	-33.11
Пектовая кислота	P_C	-80.67	-155.81	-35.28	-34.57	-33.94
	P_R	-79.88	-153.17	-35.00	-34.24	-33.47
	P_{AL}	-80.27	-154.49	-35.17	-34.40	-33.83
Пектат	P_C	-54.74	-72.63	-33.74	-33.37	-32.91
	P_R	-54.34	-71.30	-33.45	-33.09	-32.73
	P_{AL}	-54.19	-70.77	-33.33	-32.97	-32.51
Пектинат	P_C	-10.69	50.00	-25.34	-25.59	-25.84
	P_R	-20.35	20.74	-26.43	-26.53	-26.63
	P_{AL}	-24.94	14.34	-28.71	-28.78	-28.85

ленного количества степеней свободы, включая способность к перемещению по адсорбирующей поверхности, к вращательным и колебательным движениям. В наибольшей степени этот эффект проявляется при переходе пектовой кислоты в состояние пектата кадмия. В этом случае резко ограничивается сегментальная подвижность и молекул полимера, уменьшается возможное число конформаций пиранозных звеньев. Для кальций-пектатной формы результат ионного замещения выражен в меньшей степени, поскольку в исходном виде она уже обладает высокой степенью упорядоченности.

Для пектина и пектината, являющихся полимерами со смешанным составом функциональных групп, с повышением температуры свободная энергия процесса нарастает. По-видимому, в этом случае определяющий вклад вносят метоксилированные звенья полимерной цепи. Хемосорбция для таких систем менее выражена. Показатель энтальпии снижается при уменьшении содержания формы G_{ug} в сравниваемых препаратах пектина, а также при увеличении содержания формы G_{mg} , что обусловлено низким уровнем теплового эффекта для случаев образования координационной связи (10–15 кДж/моль).

Характеризуя энтропийный фактор в рассматриваемых системах, следует отметить, что при связывании кадмия пектинами и пектинатами зафиксировано возрастание показателя и переход в область положительных значений ($\Delta S > 0$). По-видимому, это отражает наименьшую стабильность адсорбционного комплекса на основе координационного связывания ионов металла этерифицированными участками полимерной цепи.

Для поиска корреляций между величиной теплоты адсорбции и строением пектиновых субстратов сформирован подход к оценке вклада структурных фрагментов в величину показателя ΔH с помощью многопараметровой зависимости общего вида:

$$\Delta H = x_1 G_{mg} + x_2 G_{cp} + x_3 G_{ug}. \quad (9)$$

Величину приращенных множителей удалось определить путем последовательного усложнения состава рассматриваемых биополимерных систем с учетом данных табл. 1 и 4.

Для группы двухкомпонентных пектинатов на основе пектинов из цитрусового сырья и ревеня вклад метоксилированной и кальций-пектатной форм структурных звеньев отражает система уравнений (10), которая трансформируется в равенство (11):

$$\begin{cases} \Delta H^{P_C} = x_1 G_{mg}^{P_C} + x_2 G_{cp}^{P_C} \\ \Delta H^{P_R} = x_1 G_{mg}^{P_R} + x_2 G_{cp}^{P_R}, \end{cases} \quad (10)$$

$$x_1 = \frac{\Delta H^{P_C} - x_2 G_{cp}^{P_C}}{G_{mg}^{P_C}} = \frac{\Delta H^{P_R} - x_2 G_{cp}^{P_R}}{G_{mg}^{P_R}}. \quad (11)$$

Выражение (11) позволяет определить величину множителя $x_2 = -54.87$, которая должна быть неизменной для всех видов пектиновых веществ с учетом постоянства значений ΔH в исследуемой группе пектатов (см. табл. 4). Используя значение x_2 при решении уравнений системы (10), получаем численные варианты множителя $x_1 = 10.10$ для пектината на основе P_C и $x_1 = 10.32$ для пектината на основе P_R .

Верификация расчета значений x_1 с использованием зависимости для пектината на основе пектина лопуха: $\Delta H^{PAL} = x_1 G_{mg}^{PAL} + x_2 G_{cp}^{PAL}$ – дает численный вариант множителя $x_1 = 10.56$ для пектината на основе P_{AL} . Среднее значение множителя при показателе G_{mg} в уравнении (9) составляет 10.33 при величине отклонений в дисперсии менее 3%.

Проверка корректности определения множителя x_2 проведена с учетом соблюдения зависимости $\Delta H = x_2 G_{cp}$ по результатам сорбции ионов

кадмия модельными препаратами пектатов на основе исследуемых образцов пектина. Полученные значения показателя составили -54.74 для пектата P_C , -54.34 для пектата P_R и -54.19 для пектата P_{AL} . Таким образом, отличия расчетных значений x_2 для исследуемой группы пектатов от величины, полученной из системы уравнений (10) для пектинатов не превышают 2.0%.

Решая систему уравнений (12) для сорбции кадмия образцами пектиновых препаратов с учетом средних значений x_1 и x_2 находим численные варианты множителя x_3 :

$$\begin{cases} \Delta H^{P_C} = x_1 G_{mg}^{P_C} + x_2 G_{cp}^{P_C} + x_3 G_{ug}^{P_C} & \Rightarrow x_3 = -84.71 \\ \Delta H^{P_R} = x_1 G_{mg}^{P_R} + x_2 G_{cp}^{P_R} + x_3 G_{ug}^{P_R} & \Rightarrow x_3 = -80.03 \\ \Delta H^{P_{AL}} = x_1 G_{mg}^{P_{AL}} + x_2 G_{cp}^{P_{AL}} + x_3 G_{ug}^{P_{AL}} & \Rightarrow x_3 = -82.55. \end{cases} \quad (12)$$

Полученные значения сопоставлены с условиями реализации зависимости $\Delta H = x_3 G_{ug}$ по результатам сорбции Cd^{2+} модельными препаратами пектовой кислоты. Соответствующие значения показателя x_3 составляют -80.67 ; -79.88 и -80.27 для модельных субстратов на основе P_C , P_R и P_{AL} . Отклонения результатов от среднего значения $x_3 = -81.35$ не превышают 3%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, обобщенная математическая модель для описания влияния химического строения пектина на величину теплового эффекта сорбции Cd^{2+} имеет вид:

$$\Delta H = -81.35 G_{ug} - 54.87 G_{cp} + 10.33 G_{mg}. \quad (13)$$

Величина приращенных множителей отражает уровень тепловых эффектов адсорбции катионов кадмия по механизмам:

- ионного обмена на незамещенных карбоксильных группах (-81.35 кДж/моль);
- катионного замещения на участках галактуронатных звеньев в кальций-пектатной форме (-54.87 кДж/моль);
- координационного связывания с участием адсорбционных центров метилгалактуронатных звеньев (10.33 кДж/моль).

Величина множителя при G_{mg} отражает протекание взаимодействия по механизму физической сорбции. Примечателен положительный вклад структурных фрагментов G_{mg} в суммарную величину энтальпии сорбции кадмия многокомпонентными биополимерными материалами. Очевидно, в этом случае процесс сорбции контролируется внутренней диффузией Cd^{2+} в структуре

полимера, которая ускоряется с повышением температуры. Это обстоятельство определяет эндотермический характер связывания ионов металлов на метоксилированных участках полимера, что проявляется в температурной зависимости параметра ΔG для пектинов и пектинатов (см. табл. 4).

Полученная модель адсорбционной активности пектиновых веществ обладает высокой прогностической способностью и позволяет оценить внутреннюю энергию процесса сорбции для любого соотношения форм мономерных галактуронатных звеньев в структуре полимера. Результаты исследований являются обоснованием для развития технологических подходов к повышению сорбционных свойств пектинсодержащих сорбентов, в частности, за счет проведения биокатализируемых процессов демеоксилирования полимера с использованием ферментов пектинэстераза.

Исследования проведены в рамках Государственного задания Института химии растворов им. Г.А. Крестова РАН (проект № 012012 60483). В работе использована приборная база Центра коллективного пользования научным оборудованием “Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. <http://water-uf.ru/water/gosdoc/31.html>
2. Lipatova I.M., Makarova L.I., Yusova A.A. // Chemosphere. 2018. V. 212. P. 1155–1162. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.08.158>
3. Al-Homaidan A.A., Al-Qahtani H.S., Al-Ghanayem A.A. et al. // Saudi J. Biol. Sci. 2018. V. 25. № 8. P. 1733–1738. <https://doi.org/10.1016/j.sjbs.2018.07.011>

4. *Ahmaruzzaman Md.* // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2008. V. 143. P. 48–67.
<https://doi.org/10.1016/j.cis.2008.07.002>
5. *Titov V.A., Stokozenko V.G., Titova Yu.V. et al.* // *High Energ. Chem.* 2015. V. 49 № 6. P. 459–464.
<https://doi.org/10.1134/S0018143915050148>
6. *O'Connell D.W., Birkinshaw C., O'Dwyer T.F.* // *J. Appl. Polym. Sci.* V. 99. № 6. P. 2888–2897.
<https://doi.org/10.1002/app.22568>
7. *Никифорова Т.Е., Козлов В.А.* // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2016. Т. 52. № 3. С. 243–271.
<https://doi.org/10.7868/S0044185616030219>
8. *Никифорова Т.Е., Багровская Н.А., Козлов В.А. и др.* // *Химия растительного сырья.* 2009. № 1. С. 5–14.
9. *Алеева С.В., Лепилова О.В., Курзанова П.Ю. и др.* // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2018. Т. 61. № 2. С. 80–85.
<https://doi.org/10.6060/tcct.20186102.5512>
10. *Qin F., Wen B., Shan X.Q. et al.* // *Environ. Pollut.* V. 144. P. 669–680,
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2005.12.036>
11. *Khotimchenko M., Kovalev V., Khotimchenko Yu.* // *J. Hazard. Mater.* 2007. V. 149. P. 693–699.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.04.030>
12. *Assifaoui A., Lerbret A., Uyen H.T. et al.* // *Soft Mater.* 2015. V. 11. № 3. P. 551–560.
<https://doi.org/10.1039/c4sm01839g>
13. *Лепилова О.В., Алеева С.В., Кокишаров С.А.* // *Журн. прикл. химии.* 2018. Т. 91. Вып. 1. С. 68–73.
<https://doi.org/10.1134/S1070427218010147>
14. *Ленская К.В.* // *Автореф. ... канд. биол. наук:* 14.00.25. Владивосток: ВГМУ. 2007. 22 с.
15. *Алеева С.В., Чистякова Г.В., Лепилова О.В. и др.* // *Журн. физ. химии.* 2018. Т. 92. № 8. С. 1308–1315.
<https://doi.org/10.1134/S0036024418080022>
16. *Алеева С.В., Чистякова Г.В., Кокишаров С.А.* // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2009. Т. 52. № 10. С. 118–121.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 661.183.2

ВЛИЯНИЕ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТИ НАНЕСЕНИЯ МОДИФИЦИРУЮЩИХ КОМПОНЕНТОВ НА ЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА ХИМИЧЕСКОГО ПОГЛОТИТЕЛЯ АММИАКА

© 2021 г. Е. А. Спиридонова¹ *, В. О. Ротко¹, В. В. Самонин¹, М. Л. Подвязников¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)”,
Московский пр., 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия

*e-mail: spiridonova_elena@live.ru

Поступила в редакцию 24.12.2019 г.

После доработки 20.01.2020 г.

Принята к публикации 27.01.2020 г.

В работе получен универсальный сорбент, работающий по механизмам хемосорбции и адсорбции, путем импрегнирования активированного угля марки АГ-5, сульфатом меди и модифицирования раствором фуллерена. Показано влияние последовательности технологических операций на свойства получаемого сорбента. Определены основные пористые и сорбционные характеристики материалов при различных влажностях газовой воздушной смеси.

Ключевые слова: химический поглотитель, активный уголь, адсорбция, время защитного действия, проскоковая концентрация, сорбция бензола, хемосорбция аммиака, импрегнирование сульфатом меди, модифицирование фуллереном

DOI: 10.31857/S0044185621010186

ВВЕДЕНИЕ

Развитие промышленности приводит к увеличению количества газовых выбросов в атмосферу, характеризующихся различным качественным составом, очистку от которых проводят, в том числе с использованием сорбционных методов. В связи с этим актуальным является получение и использование универсальных поглотителей, которые могут совместно поглощать пары веществ различной химической природы, сорбция которых протекает по различным механизмам.

Химические поглотители подобного назначения изготавливаются на основе активных углей с нанесением на их поверхность разнообразных модифицирующих неорганических добавок [1].

Для проведения эффективного процесса химического поглощения токсичных соединений выбирается наиболее активная по отношению к нему добавка из всех соединений, нейтрализующих данную токсичную примесь. Для связывания аммиака наиболее активным и удобным компонентом в применении является соль меди, образующая с аммиаком комплексное соединение по классической схеме [2].

Эффективность противогазовых углей на базе углеродных адсорбентов, выполняющих функцию носителей каталитических и хемосорбцион-

ных добавок, также связана с гидрофобностью углеродных носителей, которая определяется пористой структурой и химической природой поверхности активного угля.

Существуют различные способы повышения гидрофобных свойств угольной основы путем физической, химической или физико-химической обработки. Например, широко используется подход, связанный с разрушением поверхностных кислородных окислов обработкой активного угля химическими реагентами (галогенами, водородом, фтором, аммиаком, гидрофобными жидкостями на основе силиконов) [3–6]. Известен прием увеличения гидрофобности активного угля путем его модифицирования раствором фуллерена, который позволяет значительно увеличить время работы слоя активного угля до его насыщения в условиях влажного потока воздуха [7, 8].

Авторами работы [9] показана принципиальная возможность получения химического поглотителя состава “активный уголь–сульфат меди–фуллерен” для эффективного удаления аммиака и бензола из влажного потока воздуха. Но ввиду взаимного влияния меди и фуллерена в процессе модифицирования, необходимо оптимизировать методику получения эффективных смешанных поглотителей, выполняющих функцию как химического поглотителя с реализацией процесса

поглощения по механизму хемосорбции, так и адсорбента, процесс поглощения на котором протекает по механизму физической адсорбции.

Целью данной работы является определение влияния последовательности нанесения химических добавок на сорбционные характеристики поглотителя, эффективно работающего по парам бензола и аммиака во влажных условиях.

МЕТОДИКА

Одним из наиболее часто применяющихся для получения импрегнированных химических поглотителей пористых носителей, является газовый активный уголь марки АГ-5 (производитель АО «Сорбент» г. Пермь). В настоящей работе был использован данный адсорбент бидисперсной микропористой структуры, представленной ультрамикропорами (предельный адсорбционный объем $W_{01} = 0.20-0.32 \text{ см}^3/\text{г}$, размер пор менее 0.7 нм) и супермикропорами ($W_{02} = 0.10-0.12 \text{ см}^3/\text{г}$, размер пор 0.7–2.0 нм). При импрегнировании активного угля закрепление химической добавки происходит в супермикропорах, при этом сохраняется высокая адсорбционная активность по вредным веществам, поглощение которых происходит в ультрамикропорах [1].

Оптимальное содержание сульфата меди в активном угле составляет 15% по массе, при котором сохраняется высокая адсорбционная способность и проявляется хемосорбционная активность [1]. Наиболее эффективное количество фуллерена (производства ЗАО ИЛИП, г. Санкт-Петербург), вводимое в активный уголь для повышения его гидрофобных свойств, как было показано ранее авторами, составляет 40 мкг/г [8].

Методика модифицирования активного угля фуллеренами заключалась в приготовлении водного раствора фуллерена заданной концентрации с последующей пропиткой, вылеживанием и термообработкой угля при температуре 150°C. Соотношение объема активного угля к объему водного раствора фуллерена составляло 1 : 2.

Существуют разнообразные подходы к получению растворов фуллеренов, обобщенные в обзоре [10]. Растворы фуллеренов в любых растворителях можно рассматривать как коллоидные объекты: размер молекулы C_{60} отвечает нижней границе «истинно коллоидной» степени дисперсности, и она может рассматриваться как частица дисперсной фазы. В настоящей работе водный раствор фуллерена получали ультразвуковой обработкой на диспергаторе УЗГ-13/0,1–22. Пропитку активного угля осуществляли в течение 10 мин после УЗ-обработки. Как показано авторами [11, 12], таким методом можно добиться эффективного диспергирования фуллерена в воде. Диспергирование контролировали путем опреде-

ления оптической плотности раствора фуллерена, которая, достигнув определенного значения, при продолжении обработки УЗ не изменялась.

Аналогично осуществляли импрегнирование активного угля сульфатом меди из водного раствора заданной концентрации, включающее в себя стадии смешения, пропитки, вылеживания и термообработки. Для наилучшего распределения химической добавки по поверхности пор осуществляли пропитку активного угля, нагретого до температуры 70–80°C с последующим вылеживанием материала при температуре 20–25°C. Соотношение объема активного угля к объему пропиточного раствора определяли исходя из суммарного объема пор. Объем пропиточного раствора составлял 115% от суммарного объема пор.

Исследование пористой структуры полученных химических поглотителей проводили стандартными методами. Определение предельного объема сорбционного пространства проводили эксикаторным методом по парам бензола при относительном давлении $P/P_S = 1$ и температуре 25°C [13].

Определение объема микропор проводили гравиметрическим методом путем определения величины сорбции бензола из сухого потока воздуха в изотермических условиях при относительном давлении $P/P_S = 0.175$ и температуре 25°C [13].

Определение времени защитного действия химического поглотителя по парам бензола осуществлялось в стандартных условиях по [14], а по парам аммиака по [15]. Время защитного действия определяли, как время, за которое достигается проскоковая концентрация по парам аммиака, индигированное с помощью газоанализатора «МАГИСТР», а бензола, с помощью анализатора-течеискателя АНТ-3М.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе получены химические поглотители однотипного количественного состава на основе активного угля АГ-5 с содержанием фуллерена 40 мкг/г и сульфата меди 15%. Исследуемые материалы отличаются последовательностью введения химических добавок в пористую структуру активного угля. На рис. 1 даны их условные обозначения и порядок введения модификатора фуллерена и импрегнирующей добавки меди.

Химический поглотитель, полученный по методике *a*, отличается от материала, полученного по методике *b*, порядком нанесения модифицирующих добавок. В первом случае фуллерен наносили на активный уголь с предварительно закрепленной медью, во втором — медь наносили на активный уголь, модифицированный фуллереном. Можно предположить, что данные способы модифицирования повлияют на распределение добавок по поверхности угля, так как предва-

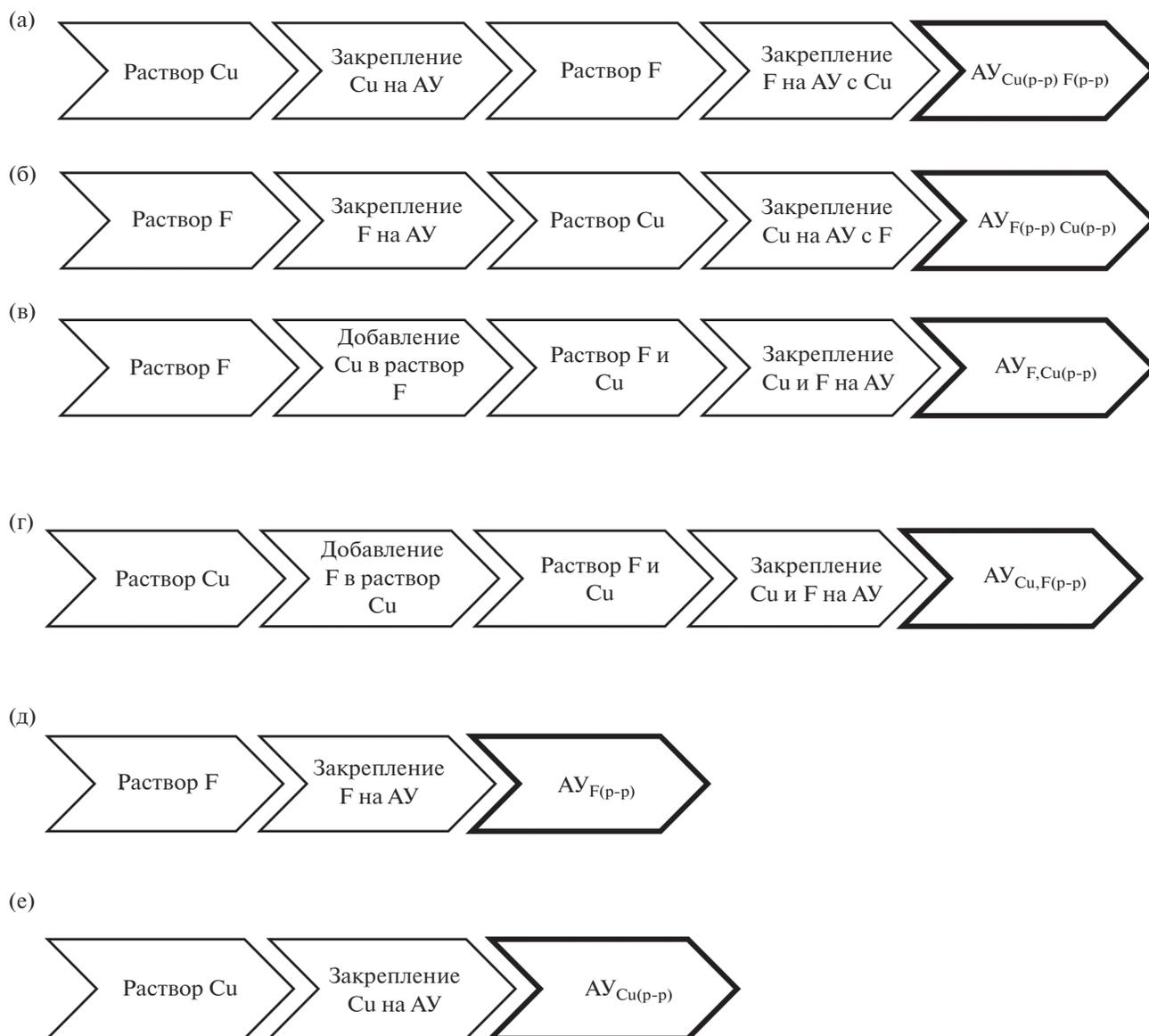


Рис. 1. Последовательность нанесения фуллерена (F) и меди (Cu) на активный уголь (АУ).

рительное закрепление меди в количестве 15% по массе (в пересчете на сульфат меди) приведет к снижению свободного объема адсорбционного пространства, в результате изменится энергия взаимодействия между фуллереном и углеродной поверхностью.

Методики *в* и *г* отличаются от методик *а* и *б* тем, что готовится двухкомпонентный водный раствор модификаторов с последующим закреплением на поверхности активного угля. Такой подход пропитки был выбран в связи с известным влиянием фуллерена на различные компоненты водной среды, обусловленный его способностью образовывать в воде так называемый “гидратированный фуллерен”, в результате чего

происходит значительное изменение свойств раствора [11, 12, 16].

Материалы, полученные в соответствии со схемами *д* и *е* рис. 1, являются образцами сравнения, в первом случае для подтверждения влияния фуллерена на активный уголь, во втором – проявления активным углем свойств хемосорбента по аммиаку.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование материалов включало в себя определение параметров пористой структуры и оценку времени защитного действия по бензолу

Таблица 1. Влияние методики модифицирования на пористую структуру активного угля

№	Образец	Предельный объем сорбционного пространства W_S , см ³ /г	Объем микропор, $V_{ми}$, см ³ /г	Объем мезопор, $V_{ме}$, см ³ /г
а	AУ _{Cu(p-p)} F(p-p)	0.34	0.23	0.11
б	AУ _{F(p-p)} Cu(p-p)	0.35	0.23	0.12
в	AУ _{F,Cu(p-p)}	0.37	0.24	0.13
г	AУ _{Cu,F(p-p)}	0.36	0.26	0.10
д	AУ _{F(p-p)}	0.47	0.35	0.12
е	AУ _{Cu(p-p)}	0.34	0.25	0.09
	АГ-5	0.45	0.33	0.12

(физическая адсорбция) и аммиаку (хемосорбция) в динамических условиях.

В табл. 1 приведены значения пористой структуры полученных материалов, представленные объемом микропор и предельным объемом сорбционного пространства.

Как видно из представленных результатов, предельный объем сорбционного пространства и объем микропор при введении 40 мкг/г фуллерена не изменяется. При введении меди происходит снижение данных характеристик более чем на 30%, что связано с расположением модификаторов преимущественно в микропорах с частичной блокировкой входов в поры. Как уже было отмечено, активный уголь АГ-5 обладает микропористой структурой, представленной собственно микропорами (ультрамикропоры) ($r < 0.7$ нм) и супермикропорами ($0.7 \leq r \leq 1.5$ нм), и при распределении гидратированных ионов меди (эффektivный диаметр 0.6 нм по Киланду [17]) с учетом стерического ограничения, закрепление происходит преимущественно в супермикропорах. Закрепление на поверхности мезопор и в макропорах в данном случае термодинамически невыгодно, так как данные поры отличаются низкой характеристической энергией адсорбции ($E_a = 10-12$ кДж/моль и $E_a =$ менее 5 кДж/моль, соответственно).

В первом приближении можно считать, что изменение пористой структуры (объема микро- и мезопор) не происходит при изменении порядка введения в пористую структуру химических добавок, что обусловлено объемным заполнением пор в активном угле вводимым модификатором.

Фактическое содержание фуллерена в образце АУ_{F(p-p)} составило 35 мкг/г. Экспериментально определенное содержание меди в пересчете на CuSO₄ приведено в табл. 1. При получении лабораторных образцов по однотипной методике расхождение в содержании меди составляло не более 5%.

Технология получения химических поглотителей подразумевает использование избыточной

концентрации сульфата меди в растворе для импрегнирования. Содержание меди в химических поглотителях, таких как ХПА, купрамит и др., регламентируется ТУ и находится в интервале 8–20% в пересчете на CuSO₄.

В соответствии с представленными результатами содержание добавки в данных условиях получения составило 5%, что обусловлено технологическими потерями и незакреплением соли на поверхности угля. Введение фуллеренов позволяет повысить эффективность закрепления меди в угле на 10–20% по сравнению с образцом сравнения. Такой эффект обусловлен значительным влиянием фуллерена на сорбционные свойства активного угля, в том числе по отношению к катионам различных металлов, особенно *d*-элементов. Как ранее авторы показывали в своих работах введение 0.004% масс. д. фуллерена на поверхность активных углей различных марок приводит к повышению сорбционной емкости по ионам меди на 30% и более, что, вероятно, связано с усилением донорно-акцепторного взаимодействия углеродной поверхности и адсорбируемого катиона, а также к возможности образования комплексных соединений с катионами металлов [18–20].

Причем, если приготовление пропиточного раствора осуществляли введением меди (в виде сульфата) в раствор фуллерена, количество меди, закрепленной на поверхности активного угля, достигало наибольшего значения (более чем на 30% по сравнению с АУ_{Cu(p-p)}). Такое повышение закрепленной меди в активном угле обусловлено помимо изменения величины сорбции меди на поверхности активного угля, также физико-химическими взаимодействиями, протекающими между гидратированным фуллереном и ионами меди в воде [11, 12]. Вероятно, при этом фуллерен оказывает влияние на процессы гидратации соединений, растворенных в воде, способствует образованию комплексов различного строения, характеризующихся наличием донорно-акцепторных связей [21]. Таким образом, добавление фуллерена в водный раствор приводит к измене-

Таблица 2. Время защитного действия модифицированных активных углей по парам бензола и аммиака при различных влажностях газа/паро воздушного потока (φ)

№	Химический поглотитель	Время защитного действия, мин					
		по бензолу			по аммиаку		
		$\varphi = 21\%$	$\varphi = 62\%$	$\varphi = 95\%$	$\varphi = 26\%$	$\varphi = 62\%$	$\varphi = 95\%$
а	AУ _{Cu(p-p) F(p-p)}	37	49	40	12	11	13
б	AУ _{F(p-p) Cu(p-p)}	54	55	39	19	28	22
в	AУ _{F,Cu(p-p)}	50	54	37	13	14	16
г	AУ _{Cu,F(p-p)}	53	54	35	12	13	13
д	AУ _{F(p-p)}	70	60	44	1	2	3
е	AУ _{Cu(p-p)}	32	45	30	16	16	19
	АГ-5	56	59	33	1	2	1

нию строения растворенных компонентов в воде, что способствует изменению особенности их закрепления на поверхности активного угля.

На следующем этапе работы определялось время защитного действия полученных материалов в динамических условиях. Результаты представлены в табл. 2.

Расхождение результатов между параллельными экспериментами при определении времени защитного действия составляло не более 10%. Относительная влажность определялась с использованием измерителя влажности Ивит-М.Т. Время защитного действия определялось по достижению проскоковой концентрации за слоем сорбента.

Адсорбционные характеристики химического поглотителя

Снижение времени защитного действия слоя исходного активного угля по бензолу при увеличении влажности газового потока связано, как известно, с протеканием конкурентной сорбции воды и бензола при относительной влажности воздуха P/P_s более 0.7. Введение гидрофобной добавки фуллерена в активный уголь способствует снижению адсорбции паров воды на поверхности активного угля и ведет к значительному повышению дисперсионного взаимодействия между активным углем и бензолом, тем самым повышается время защитного действия слоя адсорбента, в том числе в условиях влажного потока воздуха. При модифицировании активного угля медью время защитного действия по бензолу снижается, в том числе за счет снижения объема пор в активном угле, а также за счет блокирования части активной поверхности углеродного адсорбента медью.

Совместное закрепление фуллерена и меди приводит к повышению времени защитного действия по парам бензола. При этом, как показали

проведенные эксперименты, нанесение фуллерена на углеродную поверхность, свободную от ионов меди, или совместное нанесение меди и фуллерена, когда фуллерен имеет преимущество в скорости адсорбции, обусловленное иным механизмом адсорбции (физической адсорбции) (рис. 1б–1г), обеспечивает сохранение защитных свойств слоя активного угля по парам бензола.

Вероятно, это обусловлено тем, что осаждение меди на активных центрах, расположенных на поверхности углеродного адсорбента [3], происходит с гораздо большей интенсивностью, за счет наличия широкого спектра катионогенных и анионогенных групп, обуславливающих присоединение и удерживание меди по механизмам катионообменного присоединения и комплексообразования, нежели на поверхности фуллеренов. Поэтому осаждение меди на площади, занятой фуллеренами, не происходит, вследствие чего ее поверхность способна к эффективному адсорбционному поглощению молекул органических соединений на примере бензола, реализующемуся по механизму дисперсионного взаимодействия. Кроме этого, как показано в [18], введение фуллеренов в сорбирующие материалы, характеризующиеся наличием ионообменных групп, ведет к повышению ионообменной активности катионогенных групп и угнетению ионообменных характеристик анионогенных групп. Вследствие этого сорбционная способность поверхности активного угля, занятой анионогенными группами, по отношению к катионам d -элементов значительно снижается, и поверхность освобождается для адсорбции молекул органических соединений. Но в то же время общая сорбционная емкость активного угля, модифицированного фуллеренами, по отношению к катионам меди повышается [20] за счет повышения сорбционной катионообменной емкости слабых катионогенных групп [20].

Таким образом, введение фуллерена в химический поглотитель до стадии импрегнирования медью (рис. 1б), или на стадии совместного импрегнирования медью и фуллеренами (рис. 1в, 1г) позволит повысить его активность и продолжительность работы по отношению к молекулам органических соединений в сравнении с химическим поглотителем без использования модификатора фуллерена (рис. 1е).

Хемосорбционные характеристики химического поглотителя

Как видно из табл. 2, хемосорбция аммиака не происходит на исходном активном угле, время защитного действия которого, равное 1–2 мин, обусловлено незначительной физической адсорбцией.

Импрегнирование медью активного угля приводит к формированию защитных характеристик поглотителя по отношению к аммиаку [22]. Так как количество вводимой меди в материалы практически одинаково, эффективность хемосорбции является функцией особенности введения меди в активный уголь и ее состояния на активной углеродной поверхности. При этом следует учитывать специфику проведения процессов поглощения аммиака из влажной газовой среды.

Как видно из табл. 2, наибольшей сорбционной активностью по отношению к аммиаку, сравнимой и даже превосходящей аналогичную характеристику образца, полученного по стандартной методике, обладает образец б. Данный материал был получен нанесением на активный уголь фуллерена с сохранением сильных кислотных групп, активированием слабых кислотных групп и подавлением основных групп на углеродной поверхности [20]. Такой прием ведет к повышению количества закрепленной на углеродной поверхности меди по механизму катионообменного взаимодействия. При этом ионы меди, закрепленные на катионогенных группировках углеродной поверхности, являются наиболее активными и способны эффективно поглощать аммиак, в то время как наличие на углеродной поверхности активных кислородсодержащих функциональных групп основного характера (анионогенных) приводит к взаимодействию их с ионами меди (II) пропиточного раствора и, как показано авторами [23], дезактивирует их по отношению к аммиаку.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что последовательность нанесения меди и фуллерена на активный уголь значительно влияет на защитные свойства получаемого поглотителя по парам бензола и аммиака в результате взаимного влияния модифицирующих добавок.

Установлено, что для совместного поглощения паров бензола и аммиака наиболее эффективен

химический поглотитель $AU_{F(p-p)Cu(p-p)}$, модифицирование которого медью осуществляли после закрепления фуллерена на поверхности угля. Время защитного действия такого комплексного поглотителя превосходит аналогичную характеристику активного угля, модифицированного медью, по аммиаку на 75% и по парам бензола на 22% (влажность газового потока 62%).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Результаты получены в рамках государственного задания Минобрнауки России № 10.7499.2017/8.9 на выполнение государственных работ в сфере научной деятельности – инициативные научные проекты “Научные основы создания гидрофобных микропористых углеродных адсорбентов для повышения селективности сорбционного поглощения микропримесей органических соединений из водных и увлажненных газовых сред” (ЕГИСУ НИОКР № АААА-А17-117040510271-1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Активные угли. Эластичные сорбенты. Катализаторы, осушители и химические поглотители на их основе = Activated carbons. Plastic sorbents. Catalysts, desiccants and chemical absorbents on their base : Номенклатур. кат. / Под общ. ред. Мухина В.М. М.: Руда и металлы, 2003. 278 с. [Activated carbons. Plastic sorbents. Catalysts, desiccants and chemical absorbents on their base : Nomenclatura. kat. / Pod obshch. red. Muchina V.M. M.: Ruda i metally, 2003. 278 s.]
2. Мельников А.Х. Основы хемосорбции: Хемосорбция и хемосорбенты в противогазовой технике. М., Л.: НК ОП СССР Гос. изд-во оборон. промсти. 1938. 216 с. [Mel'nikov A.H. Osnovy chemosorbzii: Chemosorbziy i chemosorbenty v protivogazovoy tehnike. M., L.: NKOP SSSR Gos. izd-vo obron. promsti. 1938. 216 s.]
3. Bansal R., Goyal M. Activated carbon adsorption. Boca Raton: Taylor & Francis, 2005. 497 p.
4. Chowdhury Z.K., Summers R.S., Westerhoff G.P. et al. Activated carbon: solutions for improving water quality. Denver : American Water Works Association, 2013. 318 p.
5. Polyakov N.S., Petukhova G.A., Vnukov S.P. et al. // Adsorption Science and Technology. 1993. V. 10. № 1–4. P. 165.
6. Han-Bing L., Bing Y, Nan-Dong X. // J. Hazardous Materials. 2016. V. 318. P. 425–432.
7. Самонин В.В., Подвязников М.Л., Никонова В.Ю. и др. Сорбирующие материалы, изделия, устройства и процессы управляемой адсорбции. СПб.: Наука, 2009. 270 с. [Samonin, V.V., Podvyaznikov, M.L., Nikonova, V.Yu. et al. Sorbiruyushchie materialy, izdeliya, ustroystva i protsessy upravlyaemoi adsorbtsii. St. Petersburg: Nauka, 2009. 270 s.]
8. Спиридонова Е.А., Хрылова Е.Д., Самонин В.В. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55. № 2. С. 209. [Spiridonova E.A., Khrylova E.D., Samonin V.V. et al. // Protection of Met-

- als and Physical Chemistry of Surfaces. 2019. V. 55. № 2. P. 335.]
9. *Парамохина Т.А., Спиридонова Е.А., Подвязников М.Л. и др.* // VI Межвузовский конкурс-конференция научных работ студентов (с международным участием) “Физическая химия – основа новых технологий и материалов” имени А.А. Яковкина, 21 ноября 2017 года. СПб.: СПбГТИ(ТУ), 2017. 59 с. [*Paramohina T.A., Spiridonova E.A., Podvyaznikov M.L. et al.* // VI Mezhvuzovskij konkurs-konferenciya nauchnyh rabot studentov (s mezhdunarodnym uchastiem) “Fizicheskaya himiya – osnova novyh tekhnologij i materialov” imeni A.A. Yakovkina, 21 noyabrya 2017 goda. SPb.: SPbG-TI(TU), 2017. 59 s.]
 10. *Мчедлов-Петросян Н.О.* // Хімія, фізика та технологія поверхні. 2010. Т. 1. № 1. С. 19–37. URL: <http://dspace.nbu.gov.ua/bitstream/handle/123456789/28955/02-Mchedlov-Petrossyan.pdf?sequence=1>
 11. *Самонин В.В., Спиридонова Е.А., Тихомирова А.Д. и др.* // Альтернативная энергетика и экология. 2014. № 19. С. 63–69. [*Samonin V.V., Spiridonova E.A., Tihomirova A.D. i dr.* // *Alternativnaya energetika i ekologiya*. 2014. № 19. S. 63.]
 12. *Спиридонова Е.А., Самонин В.В., Подвязников М.Л.* // Сорбционные и хроматографические процессы. 2019. Т. 19. № 1. С. 75. [*Spiridonova E.A., Samonin V.V., Podvyaznikov M.L.* // *Sorbcionnye i hromatograficheskie processy*. 2019. T. 19. № 1. S. 75.]
 13. *Кельцев Н.В.* Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1983. 511 с. [*Kel'cev N.V.* *Osnovy adsorbcionnoj tekhniki*. М.: Himiya, 1983. 511 s.]
 14. ГОСТ 17218-71. Угли активные. Метод определения времени защитного действия по бензолу. Введ. 1973 – 01.01. М.: Издательство стандартов, 1988. 15 с. [GOST 17218-71. *Ugli aktivnyye. Metod opredeleniya vremeni zashchitnogo dejstviya po benзолу*. Vved. 1973 – 01.01. М.: Izdatel'stvo standartov, 1988. 15 s.]
 15. ГОСТ 12.4.159-90. Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Средства индивидуальной защиты органов дыхания фильтрующие. Методы определения времени защитного действия фильтрующе-поглощающих коробок по газообразным вредным веществам. – Введ. с 01.01.1991. М.: ИПК Издательство стандартов, 2004. 23 с. [GOST 12.4.159-90. *Sistema standartov bezopasnosti truda (SSBT). Sredstva individual'noj zashchity organov dyhaniya fil'truyushchie. Metody opredeleniya vremeni zashchitnogo dejstviya fil'truyushche-pogloshchayushchih korobok po gazoobraznym vrednym veshchestvam*. – Vved. s 01.01.1991. М.: ИПК Izdatel'stvo standartov, 2004. 23 s.]
 16. *Ширинкин С.В., Шапошников А.А., Волкова Т.О. и др.* // Научные ведомости Белгородского государственного университета. Серия: Медицина. Фармация. 2015. № 16. С. 20. [*Shirinkin S.V., Shaposhnikov A.A., Volkova T.O. i dr.* // *Nauchnye ведомosti Belgorodskogo gosudarstvennogo universiteta*. Seriya: Medicina. Farmaciya. 2015. № 16. S. 20.]
 17. *Золотов Ю.А., Дорохова Б.Н., Фадеева В.И.* Основы аналитической химии. Т. 1. М.: Высш. шк., 1996. 383 с. [*Zolotov Yu.A., Dorohova B.N., Fadeeva V.I.* *Osnovy analiticheskoy himii*. Tom 1. М.: Vyssh. shk., 1996. 383 s.]
 18. *Морозова В.Ю., Спиридонова Е.А., Подвязников М.Л., Самонин В.В.* // Журн. прикладной химии. 2019. Т. 92. № 1. С. 68. [*Morozova V.Y., Spiridonova E.A., Podvyaznikov M.L., Samonin V.V.* // *Russian J. Applied Chemistry*. 2019. V. 92. № 1. P. 87.]
 19. *Самонин В.В., Никонова В.Ю., Подвязников М.Л.* // Защита металлов. 2008. Т. 44. № 2. С. 204. [*Samonin V.V., Nikonova V.Yu., Podvyaznikov M.L.* // *Protection of Metals*. 2008. T. 44. № 2. S. 190.]
 20. *Самонин В.В., Никонова В.Ю., Подвязников М.Л.* // ЖФХ. 2008. Т. 82. № 8. 2008. С. 1542. [*Samonin V.V., Nikonova V.Yu., Podvyaznikov M.L.* // *Russian J. Physical Chemistry A*. 2008. T. 82. № 8. S. 1371.]
 21. *Yakimova N.I., Mjakin S.V., Vasiljeva I.V., Samonin V.V.* Activation of adsorbents // Electron beam modification of solids. New York: Nova Science Publishers, 2009. Chapter 3.3. P. 49.
 22. Основы индивидуальной защиты человека от опасных химических и радиоактивных веществ: Науч.-метод. изд. / МЧС России. М.: ФГБУ ВНИИ ГОЧС (ФЦ), 2016. 204 с. [Osnovy individual'noj zashchity cheloveka ot opasnyh himicheskikh i radioaktivnyh veshchestv: Nauch.-metod. izd. / MCHS Rossii. М.: FGBU VNIИ GO CHS (FC), 2016. 204 s.]
 23. *Фарберова Е.А., Тиньгаева Е.А., Кузьминых К.Г., Смирнов С.А.* // Известия высших учебных заведений. Серия “химия и химическая технология”. 2019. Т. 62. № 9. С. 117. [*Farberova E.A., Tin'gaeva E.A., Kuz'minyh K.G., Smirnov S.A.* // *Izvestiya vysshih uchebnyh zavedenij*. Seriya “himiya i himicheskaya tekhnologiya”. 2019. T. 62. № 9. S. 117.]

**НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ**

УДК 541.64 532.135:536.6

**ОКИСЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА В СМЕСИ С ПОЛИКАРБОНАТОМ
ПОСЛЕ ПЛАСТИЧЕСКОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ
ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ**

© 2021 г. В. А. Жорин¹, *, М. Р. Киселев², В. В. Высоцкий², В. А. Котенев²

¹Учреждение Российской академии наук Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,
ул. Косыгина, 4, Москва, Россия

²Учреждение Российской академии наук Институт физикохимии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский пр., 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: vzhorin@mail.ru

Поступила в редакцию 15.06.2019 г.

После доработки 24.06.2020 г.

Принята к публикации 01.07.2020 г.

Окисление смеси порошка Fe с поликарбонатом на основе бисфенола-А изучали на термогравиметрическом анализаторе (ТГА) Q500 после ее пластического деформирования под давлением 10 и 25 кб в динамическом и изотермическом режимах нагрева. Анализ кривых ТГА получившегося металл-полимерного композита показал наличие 2-х участков: участок потери и роста веса. Определены их температурные и весовые значения, установлена барическая зависимость указанных параметров, в том числе и окисляемость порошка Fe. После программируемого отжига активированной деформированием металл-полимерной смеси формируется пористый металл-оксид-полимерный нанокompозит, состоящий из покрытых тонким ПК-нанослоем наночастиц (наносов и нанолистьев гематита), вертикально растущих из частиц железа, армирующих окружающую полимерную матрицу. Установлено наличие поликарбоната и продуктов его распада на поверхности окисленных частиц Fe. Удаление образовавшегося “покрытия” увеличивает окисляемость металла. Показано снижение температуры терморазложения поликарбоната (с 400 до 270°C) при его взаимодействии с окисленной поверхностью частиц железа, что объяснено высокой каталитической активностью формируемых при окислении частиц железа 1-мерных наноструктур гематита.

DOI: 10.31857/S0044185621010253

ВВЕДЕНИЕ

Нанокompозитные полимерные материалы на основе наноразмерных неорганических наполнителей представляют несомненный интерес, что обусловлено их широким практическим использованием [1–3]. Особый интерес в последнее время вызывает использование в качестве неорганической подсистемы полимерного композита механо-активированных металлических частиц для непосредственного взаимодействия их свежеразработанной поверхности с материалом полимерной матрицы и ее компонентами. Формируемые при такой механообработке и последующей термообработке металл-оксидные и металл-органические соединения позволяют получать новые нанокompозиционные материалы.

Эффективным методом активирования полимерных смесей и порошкообразных металлов является метод интенсивного пластического деформирования (ИПД), в том числе на аппаратах высокого давления типа наковален

Бриджмена [4–6]. При деформировании в таких условиях происходит уменьшение размеров индивидуальных частиц металла и полимера с образованием свежевскрытых поверхностей, а также дальнейшее формирование развитой межфазной границы полимер-металл с повышенной адгезией.

При превышении температуры термообработки металл-полимерной смеси выше температуры плавления/деградации полимерной фазы, активированные металлические частицы будут окисляться с высокой эффективностью экзотермических процессов, как в результате прямого окисления атмосферным кислородом, так и при взаимодействии металла с полимером и продуктами его деградации [6]. Очевидно, при этом могут формироваться металл-оксид-органические композиционные частицы, состоящие из металл-оксидного ядра и тонкой полимерной оболочки. Такие наночастицы сочетают в себе функциональные возможности полимерных матриц с уникальными свойствами неорганических наночастиц [1–3].

Металл-оксид-полимерные наночастицы и нанокompозиты на их основе востребованы с точки зрения разработки новых магнитных и оптических композиционных материалов [7, 8]. Действительно, такие материалы обладают низкой диэлектрической проницаемостью и высокой прозрачностью, просты в изготовлении [9]. Металл-оксидные наночастицы также обладают значительными преимуществами, такими как низкая плотность и большая удельная поверхность [10]. Эти свойства дают возможность металл-оксид-полимерным нанокompозитам оказывать значительное влияние на диссипацию электромагнитной и тепловой энергии в композите, что является крайне важным параметром оптических и электромагнитных материалов. Очевидно, качество и термооптические параметры таких материалов сильно зависят от процессов термодеградации полимера и термоокисления наночастиц, а также их химического взаимодействия [11].

В данной работе исследовалась возможность прямого термохимического синтеза металл-оксид-органических композиционных наночастиц. С этой целью для активированного металл-органического композита, полученного методом интенсивного пластического деформирования смесей железный порошок — поликарбонат (ПК), исследовались процессы его термической деградации, а также процессы окисления входящих в состав смеси частиц железа, когда полимерная фаза уже частично разложилась.

Особенность работы была связана с тем, что оксиды ряда металлов могут являться эффективным катализатором терморазложения полимеров [12, 13], что позволяет существенно ускорить данный процесс. При этом можно было ожидать существенного снижения температуры терморазложения наполненного поликарбоната при его взаимодействии с окисленной поверхностью частиц железа в объеме полимерной матрицы, что связано с высокой каталитической активностью формируемых при окислении частиц железа 1-мерных наноструктур гематита, являющихся крайне эффективными катализаторами¹.

¹ Проблема утилизации поликарбонатов в настоящее время является одной из наиболее насущных. Дело в том, что промышленные поликарбонатные отходы во всем мире весьма значительны. Их необходимо быстро и эффективно перерабатывать, что требует разработки новых методов утилизации. В этой связи разработка новых металл-оксидных катализаторов для экономичной по энергозатратам переработки не только поликарбонатов, но и широкого ассортимента полимерных отходов представляет собой особо насущную проблему. Экономические и экологические выгоды, связанные с повторным использованием отходов полимеров и поликарбонатов для производства новых металл-оксид-полимерных наночастиц и композитов могут быть значительными.

МЕТОДЫ И ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Степень окисления оценивали по изменению веса образца на термогравиметрическом анализаторе TGA Q500 фирмы Intertech (США) в среде осушенного воздуха в ходе двух тепловых режимов — динамическом и изотермическом: динамический прогрев проводился в диапазоне температур 25–600°C при скорости нагрева 20 град/мин и при достижении 600°C прогрев продолжался в изотермическом режиме, при котором образцы выдерживались в течении 120 мин.

Объектом исследования были выбраны порошки карбонильного железа с размером частиц 5–10 мкм и линейного ароматического поликарбоната на основе бисфенола А, обладающего хорошей пластичностью и устойчивостью к термоокислению. Порошки при одинаковом весовом соотношении компонентов 50 : 50 механически перемешивались в фарфоровой ступке, после чего смесь помещалась в установку типа Бриджмена для проведения пластической деформации с углом поворота 500 град под высокими давлениями 10 и 25 кб. Пластическое деформирование проводили при комнатной температуре на наковальнях из твердого сплава ВК6 с диаметром рабочих поверхностей наковален 15 мм. Образцы после деформирования представляли собой хрупкие диски с характерным металлическим блеском диаметром 12–13 мм.

Можно было предполагать, что после такого механического воздействия часть полимера могла оказаться в качестве покрытия на поверхности окисленных частиц железа и таким образом препятствовать доступу кислорода к металлу. Часть приготовленных образцов для частичного удаления полимера “отмывалась” в хлороформе с последующей сушкой.

В контрольном эксперименте снимали аналогичные ТГА-кривые для исходного и деформированного порошка железа, а также для порошка линейного ароматического поликарбоната на основе бисфенола А.

Для контроля морфологии и атомного состава поверхности образцов использовали метод электронной микроскопии и рентгеноспектрального анализа. Использовался растровый электронно-микроскопический комплекс (РЭМ) с полевым катодом Quanta 650 FEG (FEI, Нидерланды) в режиме детектирования вторичных электронов. Прибор был снабжен приставкой рентгеноспектрального микроанализа элементного состава анализируемой поверхности.

Наличие и фазовый состав металл-оксидной пленки при окислении частиц железа в полимерной матрице контролировался с использованием спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) света на модульном спектрометре Ava-Raman-532, снабженном волоконно-оптическим

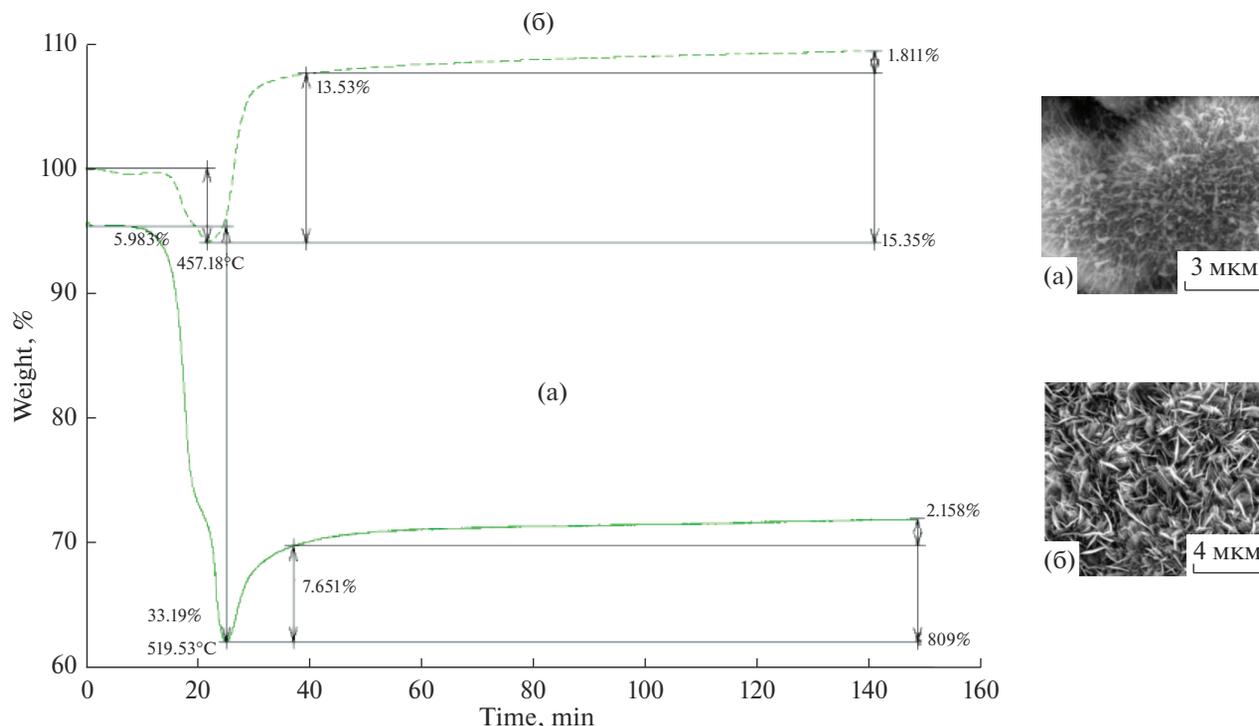


Рис. 1. Кривые ТГА и фотографии смесевых образцов Fe–ПК, полученных под давлением 10 кб исходного (а) и обработанного хлороформом (б).

зондом AvaRaman-PRB-FC-532 с возможностью фокусировки возбуждающего излучения. Для этого образец размещали на микрометрический столик с возможностью фокусирования возбуждающего лазерного излучения Раман-спектрометра. Спектры регистрировали на длине волны возбуждения $\lambda_{\text{возб}} = 532$ нм и мощности лазера 2–10 мВт в области $200\text{--}1400$ см^{-1} . Подробно методика получения спектров и обработки спектральных данных описана в [14]. Идентификация фазового состава пленок спектров велась сравнением полученных КР-спектров с известными спектрами поглощения индивидуальных оксидов или КР-спектрами оксидных пленок [14–17].

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены интегральные кривые ТГА 2-х образцов смеси железа (Fe) и поликарбоната (ПК), полученных под давлением 10 кб без “отмыва” (а) и “отмытого” (б) в хлороформе полимера. Прежде всего, отмечается одинаковый ход кривых, которые условно можно разбить на два участка: первый участок отображает потерю массы, второй ее рост. На участке потеря довольно заметны отличия значений температур окончания убыли веса соответственно в (а) $T = 519.53^\circ\text{C}$, $w = 33.19\%$, (б) $T = 457.18^\circ\text{C}$, $w = 5.983$. Из графиков виден резкий переход участка по-

терь в участок роста, причем ускоренное увеличение массы наблюдается практически до 600°C , т.е. в динамическом режиме. В этом температурном и временном интервалах прирост массы составил соответственно для (а) свыше 7% и (б) 13.5%. С переходом в изотермический режим следует продолжение увеличения массы, но сам процесс роста имеет слабо текущий характер. В результате 2-х часовой выдержки вес образца (а) увеличился примерно на 2%, (б) на 1.8%, а в суммарном исчислении прирост составил соответственно 9.8 и 15.3%.

На рис. 2 представлены интегральные кривые ТГА 2-х образцов той же смеси Fe и ПК, но полученных под давлением 25 кб (а) без обработки и (б) обработанного в хлороформе. Увеличение давления, как можно видеть, не изменило профиль кривых, на которых также два участка: участки потери и роста веса, сохраняется вид их взаимного перехода, наибольший привес происходит, как и на рис. 1 от температуры конца участка потерь до начала изотермического прогрева, также присутствует слабо текущий прирост веса, оказавшийся для образцов одинаковым и равным 2.2%, а общий прирост составил для (а) 14.54%, (б) 18.7%.

Ранее в работе [18] для ряда металл-полимерных композитов, полученных методом интенсивного пластического деформирования смесей же-

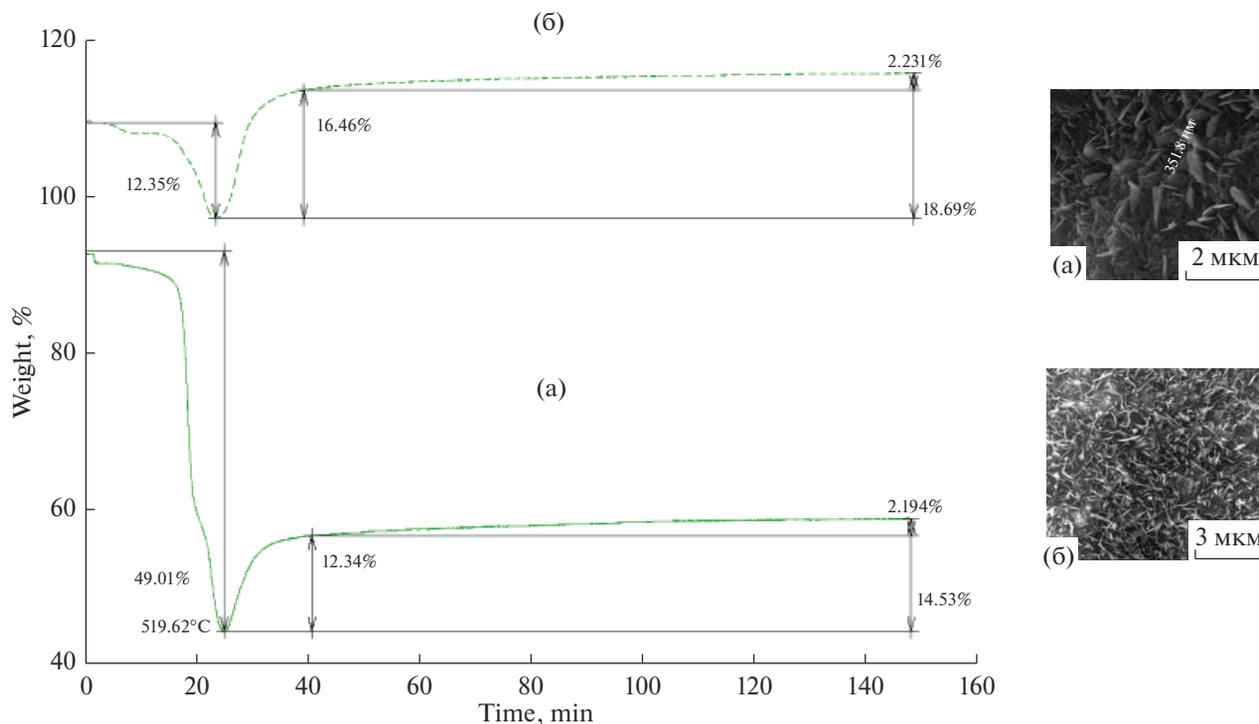


Рис. 2. Кривые ТГА и фотографии смесевых образцов Fe–ПК, полученных под давлением 25 кб исходного (а) и обработанного в хлороформе (б).

лезный порошок – полимер, было показано, что при нагревании деформированных смесей в калориметре в T -диапазоне 30–400°C регистрировали уменьшение массы связанное с разложением органических соединений, а в T -диапазоне 400–800°C увеличение массы связанное с окислением железа. Изменения массы в обоих T -диапазонах сопровождались экзотермическими эффектами. Очевидно, в случае нагревания деформированной смеси железа с поликарбонатом имеет место аналогичная картина.

Сравнение рис. 1 и 2 позволяет формально предположить, что смеси, подвергнутые обработке хлороформом и большему механическому воздействию защищены от окисляемости в меньшей степени (по приросту массы на участке роста массы), чем смеси, полученные при меньшем давлении и с сохранением своего состава². В отличие от образцов не подвергавшихся воздействию растворителя (хлороформа) их кривые ТГА на участке потери веса четко разделяются на две температур-

² Температурные области терморазложения ПК и окисления железного наполнителя частично совпадают (рис. 4), поэтому ТГА кривые на рис. 1, 2 являются суммарными, отражающими разницу между приростом веса за счет окисления металла и убылью веса за счет терморазложения ПК. Видимо, поэтому сделанное заключение о снижении степени защиты металла при росте давления механообработки нуждается в дополнительных исследованиях, тем более, что в [19] на чистом железном порошке был получен противоположный результат.

ные области (рис. 1, 2). Детальный анализ участков потерь показал (рис. 3), что первая (начальная) температурная область практически одинакова для образцов и ее диапазон 25–285°C, на котором зафиксированы потери веса 0.5% “а” и 1.5% “б”. Указанные потери привязаны к температурам соответственно 183 и 201°C и обязаны уходу легколетучих соединений, в первую очередь физически и химически адсорбированной воды и возможно низкомолекулярным фракциям ПК. Вторая температурная область берет начало от 285°C (близкой к температуре начала разложения ПК) и заканчивается при температурах и потерях веса соответственно $T = 460^\circ\text{C}$, $w = 6\%$ (а), $T = 476^\circ\text{C}$, $w = 12.34\%$ (б). Существенно отметить наличие корреляции между температурными и весовыми значениями и барическими условиями получения образцов (10 и 25 кб).

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что механическая активация смеси Fe–ПК создает условия для физикохимического взаимодействия металл–полимер, металл–окружающая среда, в результате чего сформированный на поверхности частиц Fe защитный слой или покрытие понижает степень окисления металла.

Для идентификации состава оксидного слоя на поверхности термообработанных частиц использовалась Раман-спектроскопия обработанных хлороформом отмытых образцов (фото образца на рис. 1б). На рис. 5 приведены спектры комбинационного рассеяния соответствующего

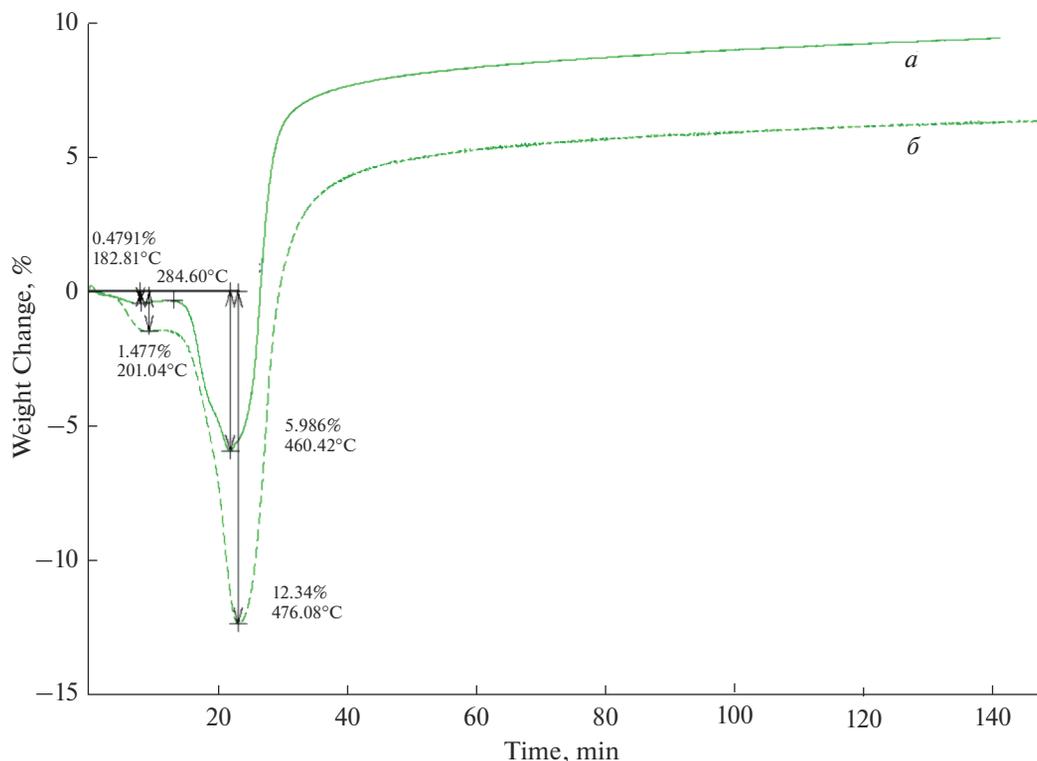


Рис. 3. Кривые ТГА смесевых образцов Fe–ПК, полученных под давлением 10 кб (а), 25 кб (б) и обработанные в хлороформе.

термообработанного образца. Наблюдаемые в спектрах полосы поглощения в основном соответствуют оксидам железа [14–17]. В низкочастотной области спектра доминируют полосы 225, 279, 410, 495 см^{-1} , которые можно отнести к гематитовой фазе, что подтверждает вывод о гематитовой природе зарегистрированных в отожженных деформированных образцах 1-мерных

наноструктур. В более высокочастотной области спектра наблюдается широкая полоса 590–620 см^{-1} , которую можно отнести как к гематитовой, так и к магнетитовой фазам.

Морфологию оксидного и полимерного слоя на поверхности термообработанных частиц порошка Fe исследовали по данным SEM (вставки справа на рис. 1, 2). Видно, что на поверхности оксидных наночастиц Fe для образцов обработанных хлороформом в процессе заданного температурного режима формируется характерная игольчатая структура 3D-слоя 1-мерных наночастиц гематита [19] с четкими геометрическими границами (рис. 1б)³. Для неотмытого образца видно, что каждая металл-оксидная наночастица покрыты тонким слоем полимера (рис. 1а). Можно предполагать, что полимерный слой может состоять из части молекул ПК, вступивших во взаимодействие со свежесформированной поверхностью металла на стадии пластической деформации под высоким давлением, либо это взаимодействие

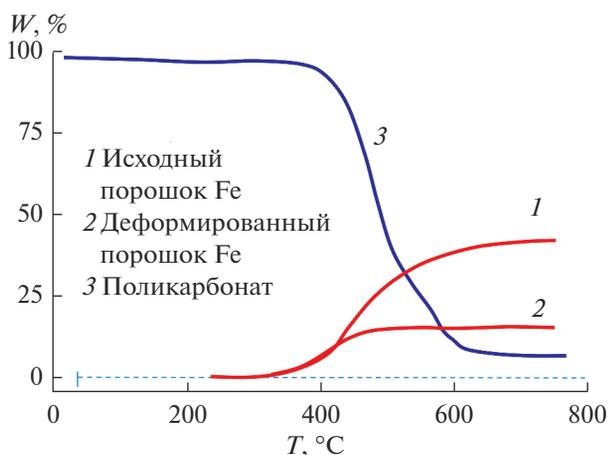


Рис. 4. Кривые ТГА исходного порошка железа (1), деформированного порошка железа (2) и поликарбоната (3).

³ Особенностью термообработанного деформированного образца является слой преимущественно ориентированных чешуек – “nanoflakes, nanoplates”, растущих нормально к поверхности частиц металл-оксидного и металл-оксид-полимерного композита и формирующих так называемый “гематитовый лес” [22]. Судя по данным известных работ [22, 25] структура чешуек соответствует 1-мерной фазе гематита.

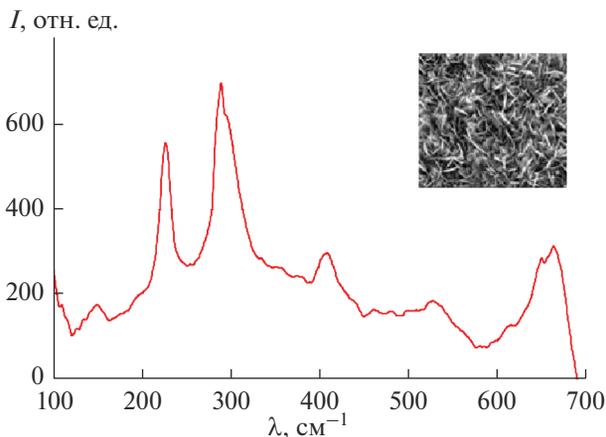


Рис. 5. Спектры комбинационного рассеяния поверхностного слоя термообработанных образцов Fe–ПК (10 кб, 600°C) после многократной отмывки в хлороформе.

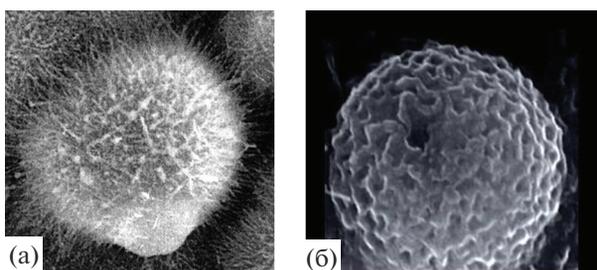


Рис. 6. Морфология поверхности частицы железа: механо-термообработанной (10 кб, 600°C) в металл-полимерной смеси с ПК (а), механо-термообработанной в металл-полимерной смеси с ПК (25 кб, 600°C) (б).

той же поверхности окисленных частиц Fe с продуктами разложения ПК.

Из сравнения рис. 4 с рис. 1, 2 следует существенное снижение начала терморазложения по-

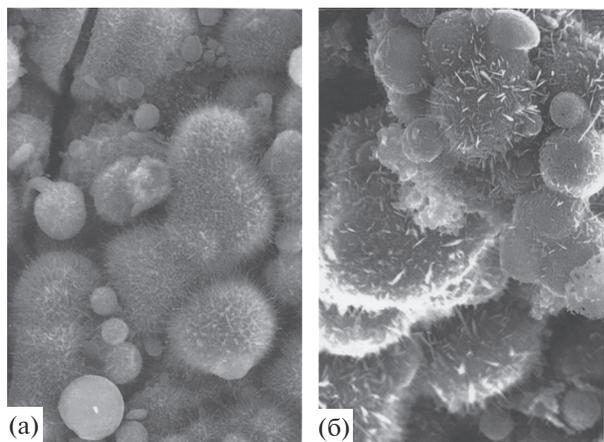


Рис. 7. Морфология нанокompозита: механо-термообработанного (15 кб, 600°C) в металл-полимерной смеси с ПК (а), механо-термообработанного в металл-полимерной смеси с ПК (25 кб, 600°C) (б).

ликарбоната при его наполнении окисленными частицами железа с 400 до 270°C. Очевидно это обусловлено взаимодействием поликарбоната с окисленной поверхностью частиц железа в объеме полимерной матрицы. Как известно, такие полимерные наполнители как оксиды металлов [12, 13], в том числе оксиды железа [20, 21] способны катализировать термическое разложение поликарбонатов. Полученная нами картина ТГА позволяет заключить, что полученный в процессе окисления частиц железа наноструктурированный гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ также действует как эффективный катализатор при разложении ПК. С учетом структуры формируемого оксида железа, можно предположить повышенную термокаталитическую активность формируемых при окислении частиц железа 1-мерных наноструктур гематита по сравнению со стандартными частицами оксидного наполнителя.

Полученные нами при термоокислении металл-оксид-полимерные наночастицы по существу представляют собой Urchine-like-композитные короначастицы [14], состоящие из покрытых тонким слоем полимера наночастиц и наночастиц гематита, вертикально растущих из частиц железа

(рис. 6б). Ранее в работах [14, 26] нами исследовались механизмы формирования и причины каталитической активности таких короначастиц. Было показано, что существенный рост функциональных свойств и активности таких наночастиц можно связать с повышенной активностью индивидуальных 1-мерных оксидных наночастиц, и возможностью получения огромной удельной поверхности слоев 1-мерных оксидных наноструктур (“гематитовой травы”) на поверхности окисляющихся частиц металлов (рис. 7).

При росте поверхностного ансамбля оксидных наночастиц удельная поверхность металл-оксидной частицы железа резко возрастает, что очевидно позволяет объяснить наблюдаемый в данной работе значительный рост термokatалитической активности металл-оксидных наночастиц железа для процесса терморазложения ПК. Это также объясняет полученный в целом ряде работ [22–24] рост функциональных свойств (каталитических, фотоэлектрохимических и др.) при росте такого “гематитового леса”.

После программируемого отжига активированной деформированием при 10 кб металл-полимерной смеси формируется пористый металл-оксид-полимерный нанокомпозит, состоящий из покрытых тонким ПК-нанослоем наночастиц (наноусов и нанолистьев гематита), вертикально растущих из частиц железа, армирующих окружающую полимерную матрицу (рис. 7а). При этом при росте давления деформирования до 25 кб после оксидирования при 600°C получается более компактный металл-оксидный-полимерный нанокомпозит с контактирующими и сросшимися композиционными частицами порошка железа, на поверхности которых формируются упорядоченные массивы 1-мерных гематитовых наночастиц (рис. 7б).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом результаты измерений массовых потерь в деформированных смесях, связанных с термическим разложением органических компонентов, свидетельствуют о том, что в смесях протекают процессы химического взаимодействия органики с металлом. Такое взаимодействие может протекать как при деформировании, так и при последующем нагревании смесей. При этом на поверхности металлических частиц образуется слой новых продуктов, который, по-видимому, и определяет протекание процесса окисления железа, а также разложения поликарбоната.

В смесях изменения массы деформированных образцов происходит в двух температурных диапазонах. В диапазоне 300–400°C происходит снижение массы связанное с термическим разложением органического компонента смеси, а в диа-

пазоне 400–800°C происходит увеличение массы связанное с окислением железа.

Показано существенное снижение температуры терморазложения поликарбоната (с 400 до 270°C) при его взаимодействии с окисленной поверхностью частиц железа, что объяснено высокой каталитической активностью формируемых при окислении частиц железа 1-мерных наноструктур гематита.

Показано, что после программируемого отжига активированной деформированием металл-полимерной смеси формируется пористый металл-оксид-полимерный нанокомпозит, состоящий из покрытых тонким ПК-нанослоем наночастиц (наноусов и нанолистьев гематита), вертикально растущих из частиц железа, армирующих окружающую полимерную матрицу.

Показана повышенная термokatалитическая активность металл-оксидных короначастиц железа в отношении реакции терморазложения поликарбонатов, что может быть использовано при решении проблем экономичной и производительной утилизации полимерных отходов с использованием наноструктурированных металл-оксидных катализаторов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hybrid Nanocomposites for Nanotechnology. Ed. Mehrani L. Springer Science + Business Media, LLC. 2009.
2. Sarita Kango, Susheel Kalia, Annamaria Celli, James Njuguna, Youssef Habibi, Rajesh Kumar // Progress in Polymer Science. 2013. V. 38. P. 1232–1261.
3. Yuvaraj Haldorai, Jae-Jin Shim // Fabrication of Metal Oxide–Polymer Hybrid Nanocomposites // Adv. Polym. Sci. // Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2014. https://doi.org/10.1007/12_2014_285
4. Жорин В.А., Киселев М.Р., Котенев В.А. // Физико-химия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55. № 3. С. 261–266.
5. Котенев В.А., Жорин В.А., Киселев М.Р., Высоцкий В.В., Аверин А.А., Ролдугин В.И., Цивадзе А.Ю. // Физико-химия поверхности и защита материалов. 2015. Т. 51. № 5. С. 512–516.
6. Жорин В.А., Киселев М.Р., Котенев В.А. // Физико-химия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55. № 4. С. 350–358.
7. Liu W.C., Li A.D., Tan J. et al. // J. Applied Physics. 2005. V. 98. P. 024112.
8. Fang F.F., Liu Y.D., Choi H.J. // IEEE Transactions on Magnetics. 2009. V. 45. № 6. P. 2507.
9. Robinson B.H., Dalton L.R., Harper A.W. et al. // Chemical Physics. 1999. V. 245. P. 35–50.
10. Zhou X., Shin E., Wang K.W. et al. // Composites Science and Technology. 2004. V. 64. P. 2425–2437.
11. Shi Y., Li Z., Xu C., Miao W. et al. // Front. Mater. Sci. China. 2008. V. 2. P. 16–19.
12. Gupta M.C., Viswanath S.G. // J. Thermal Analysis. 1996. V. 46. P. 1671–1679.

13. *Mizuguchi J.* // J. Electrochemical Society. 2001. V. 148. P. J55–J58.
14. *Kotenev V.A.* // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2020. V. 56. № 6. P. 1159–1167.
15. *Gardiner D.J., Littleton C.J., Thomas K.M., Stratford K.N.* // Oxidation of Metals. 1987. V. 27. P. 57.
16. *Tjong S.C.* // Mater. Res. Bull. 1983. V. 18. P. 157.
17. *Thibeau R.J., Brown C.W., Heidersbach R.H.* // Appl. Spectroscopy. 1978. V. 32. P. 532.
18. *Жорин В.А., Киселев М.Р., Котенев В.А.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2020. Т. 56. № 3. С. 374–381.
19. *Kotenev V.A., Zhorin V.A., Kiselev M.R. et al.* // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2014. V. 50. P. 792–796.
20. *Tomić N.Z., Vuksanović M.M., Veljović Đ. et al.* // Science of Sintering. 2019. V. 51. P. 265–276.
21. *Sivalingam G., Madras G.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2004. V. 43. P. 7716–7722.
22. *Vayssieres L., Manthiram A.* // One-Dimensional Metal Oxide Nanostructures, Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology. 2008. V. 8. P. 147.
23. *Lu J., Chang P., Fan Z.* // Mater. Sci. Eng. 2006. V. R52. P. 49.
24. *Comini E., Baratto C., Faglia G. et al.* // Prog. Mater. Sci. 2009. V. 54. P. 1.
25. *Vayssieres L., Hagfeldt A., Lindquist S.* // Pure Appl. Chem. 2000. V. 72. P. 47.
26. *Котенев В.А., Киселев М.Р., Высоцкий В.В., Аверин А.А., Цивадзе А.Ю.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2016. Т. 52. № 5. С. 510–516.

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 538.915:544.6

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ СЛОЯ ТВЕРДОГО
ЭЛЕКТРОЛИТА, СФОРМИРОВАННОГО НА ПОВЕРХНОСТИ
ЭЛЕКТРОДНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ
НАНОКОМПОЗИТА $\text{SnO}_x/\text{Sn@MWCNTs}$

© 2021 г. П. М. Корусенко^{1,3,*}, С. Н. Несов¹, В. В. Болотов¹,
С. Н. Поворозник¹, Е. О. Федоровская²

¹Омский научный центр СО РАН,
пр. К. Маркса, 15, Омск, 644024 Россия

²Research Group of Electrochemical Energy Conversion and Storage, Department of Chemistry,
School of Chemical Technology, Aalto University, P.O. Box 16100, FI-00076 Aalto, Finland

³Омский государственный технический университет,
пр. Мира, 11, Омск, 644050 Россия

*e-mail: korusenko_petr@mail.ru

Поступила в редакцию 14.03.2020 г.

После доработки 04.05.2020 г.

Принята к публикации 12.05.2020 г.

В ходе проведенных исследований получена новая информация о составе и структуре слоя твердого электролита (SEI – Solid Electrolyte Interface), образованного на поверхности электродов на основе исходного композита $\text{SnO}_x/\text{Sn@MWCNTs}$ (оксид олова/многостенные углеродные нанотрубки), а также композита $\text{SnO}_x/\text{Sn@MWCNTs}$, сформированного с применением облучения импульсным ионным пучком наносекундной длительности. Показано, что после длительного циклирования электрода на основе облученного композита ($\text{SnO}_x/\text{Sn@MWCNTs}$) концентрация олова сохраняется практически на том же уровне. Этот результат указывает на высокую межфазную адгезию металлоксидного компонента к поверхности MWCNTs в облученном композите. С использованием методов рентгеновской спектроскопии установлено, что образуемый при данных условиях SEI слой состоит преимущественно из карбоната и оксида лития, а также органических соединений, являющиеся продуктами взаимодействия растворителей (этиленкарбоната и диметилкарбоната) электролита с поверхностью электродов. Установлено, что электрод на основе облученного композита показывает наилучшие электрохимические характеристики в качестве материала для электрода литий-ионных аккумуляторов.

Ключевые слова: электроды, слой твердого электролита, SEI, композиты, многостенные углеродные нанотрубки, SnO_x/Sn наночастицы со структурой ядро-оболочка, методы рентгеновской спектроскопии (XPS, NEXAFS), синхротронное излучение, EIS

DOI: 10.31857/S0044185621010137

1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время, одним из перспективных устройств накопления и преобразования энергии являются литий-ионные аккумуляторы (ЛИА), в которых в качестве анодного материала используется графит с теоретической удельной емкостью 372 mA h g^{-1} [1]. Перспективными материалами для производства анодов ЛИА являются металлическое олово (Sn) и оксид олова (SnO_2), которые имеют значение удельной емкости ~ 991 и 790 mA h g^{-1} соответственно [1]. Высокая величина удельной емкости таких материалов обеспечивается за счет способности к образованию интерметаллидных фаз Li_xSn ($0 \leq x \leq 4.4$) [1, 2]. Однако изменение

объема олова до 250–300% в процессе литирования/делитирования (внедрение и удаление ионов лития) при циклах заряда-разряда приводит к нестабильности материала и ухудшению его характеристик [1, 3]. Для уменьшения влияния изменений объема, растрескивания, отслоения олова и, следовательно, снижения деградации электрохимических характеристик электродов в процессе зарядки/разрядки используют наночастицы оксида олова [4]. В частности, в ряде работ [5–7] показана перспективность использования наночастиц Sn/SnO_2 со структурой ядро-оболочка для ЛИА. Удельная емкость такого материала находится в пределах 790 – 991 mA h g^{-1} , в зависимости

от толщины “оболочки” (SnO_x), которая предотвращает окисление “ядра” (Sn). Кроме того, уменьшение толщины “оболочки” до нескольких нанометров может значительно снизить необратимую емкость, связанную с образованием Li_2O , и увеличить отношение Sn к Li_2O в матрице анода [5–7]. Однако, деградация электрохимических свойств электродов на основе наночастиц Sn/ SnO_2 составляет от 68 до 96% после 30 циклов заряда/разряда, что ограничивает их практическое применение в качестве анодов ЛИА. Одним из подходов снижения негативных последствий коагуляции наночастиц Sn/ SnO_2 , их отслаивания от токосъемной подложки в процессе циклического заряда/разряда является нанесение Sn/ SnO_2 на углеродные нанотрубки (MWCNTs – Multi-Walled Carbon Nanotubes) [7–9]. Каркас из углеродных нанотрубок благодаря своей гибкости способен минимизировать эффект изменения объема наночастиц оксида металла во время циклических процессов литирования/делитирования. Кроме того, углеродные нанотрубки имеют низкое электрическое сопротивление, что помогает улучшить перенос заряда в циклах зарядки/разрядки. Исследование электрохимических характеристик показало, что такие композиты $\text{SnO}_x/\text{Sn}@MWCNTs$ имеют высокую удельную емкость в первом цикле заряда/разряда до $\sim 2100 \text{ mA h g}^{-1}$, значение которой сохраняется после 30 циклов на уровне $\sim 400\text{--}800 \text{ mA h g}^{-1}$ [7–9].

Одним из важных факторов, влияющих на производительность ЛИА, является особенность формирования твердой фазы электролита на поверхности электродных материалов [10, 11]. Данный слой образуется на границе электрод-электролит в течение нескольких первых циклов заряда/разряда. Одна из его функций заключается в предотвращении дальнейшего восстановления электролита для поддержания необходимого срока службы и производительности ЛИА [10]. Несмотря на большое количество исследований в данной области до сих пор остаются открытыми вопросы, связанные с пониманием механизмов образования SEI слоя (Solid Electrolyte Interface), его составом и структурой в зависимости от материала электрода, используемых органических растворителей и добавок в составе электролита [11–13].

Ранее авторами был предложен оригинальный метод формирования нанокompозита $\text{SnO}_x/\text{Sn}@MWCNTs$ со структурой металлооксидного компонента ядро-оболочка, основанный на высокоэнергетическом воздействии импульсного ионного пучка (ИИП) [14]. Было показано, что использование ИИП для модификации исходного композита $\text{SnO}_{2-x}@MWCNTs$, полученного простым CVD-методом (Chemical Vapor Deposition), позволяет создавать структурные дефекты и кис-

лородсодержащие группы на наружных стенках MWCNTs, а также за один цикл облучения формировать равномерно диспергированные на поверхности нанотрубок наночастицы Sn/ SnO_x .

Целью данной работы является получение информации о составе, структуре SEI слоя, а также электрохимических свойствах электродов на основе исходного и модифицированного нанокompозитов с использованием сканирующей электронной микроскопии (SEM – Scanning Electron Microscopy), энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (EDX – Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy), рентгенофотоэлектронной спектроскопии (XPS – X-ray Photoelectron Spectroscopy) и рентгеновской абсорбционной спектроскопии (NEXAFS – Near Edge X-Ray Fine Structure). Исходный и облученный нанокompозиты были исследованы с использованием спектроскопии импеданса (EIS – Electrochemical Impedance Spectroscopy).

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Слои MWCNTs формировались методом CVD при пиролизе смеси ацетонитрила и ферроцена (100 : 1) на подложках Si/ SiO_2 с поверхностным оксидным слоем толщиной $\sim 100 \text{ nm}$. Синтез MWCNTs был проведен при температуре 800°C в течение 30 min. Толщина выращенных слоев MWCNTs составляла $\sim 15 \pm 3 \text{ nm}$.

Нанокompозит $\text{SnO}_x@mWCNTs$ был получен путем гидролиза и термического разложения соединения $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ массой 0.6 g в CVD реакторе при температуре 380°C с последующим осаждением паров на разогретую до 240°C подложку Si/ SiO_2 с массивом MWCNTs. Модифицирование нанокompозита $\text{SnO}_x@mWCNTs$ проводилось ИИП на ускорителе TEMP-4M (15% H^+ , 85% C^+ , энергия ионов: 250 keV, длительность импульса: 120 ns) [15] путем трехкратного облучения при плотности энергии 0.5 J/cm^2 .

Приготовление электродов для структурных и электрохимических исследований проводилось в несколько этапов. На первом этапе производилось удаление слоя нанокompозита или исходных MWCNTs с подложки Si/ SiO_2 путем продольного относительно подложки среза. Полученный, таким образом, порошок использовался в дальнейшем в качестве активного материала при изготовлении рабочих электродов. На втором этапе происходило смешивание активного материала 85 wt %, высокопроводящего углерода марки Supra 5 wt % и связующего материала поливинилидендифторида (PVDF) – 10 wt % с добавлением органического растворителя N-метил-2-пирролидона (NMP) с последующим тщательным перемешиванием в течение 10 мин. Полученная суспензия наносилась на медную фольгу толщиной 10 μm и затем

сушилась при 80°C в течение 12 часов в вакууме ($\sim 10^{-2}$ Торр) для удаления остатков NMP.

Для измерения электрохимических характеристик электродных материалов использовалась полуячейка на основе элемента питания CR2032. В качестве противоиэлектрода были использованы пластинки из металлического лития. В качестве электролита был использован 1 молярный раствор LiPF_6 в смеси этиленкарбоната (EC) и диметилкарбоната (DMC) в соотношении 1 : 1. Сборка полуячеек проводилась в атмосфере сухого аргона в перчаточном боксе при концентрации паров воды < 5 ppm.

Измерение электрохимических характеристик электродов проводилось в гальваностатическом режиме при постоянной плотности тока 100 mA h g^{-1} с использованием станции потенциостата-гальваностата A211-BTS-35-1U. Рабочие электроды сначала разряжали в гальваностатическом режиме в диапазоне напряжений от 3.0 до 0.1 V (литирование), а затем заряжали до напряжения 3.0 V (делитирование) относительно Li/Li^+ . EIS измерения полуячеек были выполнены на электрохимической рабочей станции Elins P45X с использованием анализа частотного отклика. Спектры импеданса были получены в диапазоне частот от 0.01 до 100 000 Hz.

Для исследования морфологии и химического состава рабочих электродов были использованы методы SEM и EDX, реализованные на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM 6610 LV в центре коллективного пользования ОНЦ СО РАН (ОмЦКП СО РАН). При проведении SEM измерений энергия первичного электронного пучка составляла 20 keV. Исследование атомной и электронной структуры поверхностных слоев электродов было проведено с применением методов NEXAFS и XPS, реализованных с использованием синхротронного излучения электронного накопительного кольца BESSY II (Берлин, Германия), на оборудовании Российско-Германской канала (RGL) станции RGL-PES. Давление остаточных газов в измерительной камере составляло $\sim 2 \times 10^{-10}$ Торр. XPS спектры лития (Li 1s) были получены при энергии фотонов 150 eV с использованием полусферического анализатора RHOIBOS 150 при значении энергии пропускания 15 eV. Глубина выхода фотоэлектронов для XPS составляла ~ 5 nm. NEXAFS спектры углерода были получены путем регистрации тока утечки с образца. Разрешение монохроматора в энергетическом диапазоне К-края поглощения углерода при $h\nu \sim 285$ eV составляло ~ 70 meV. Глубина анализа методом NEXAFS составляла ~ 15 nm. Были проведены исследования структуры исходных электродов (без контакта с электролитом), а также после первого цикла заряда/разряда и продолжительного циклирования (30 циклов заря-

да/разряда). Для проведения SEM, EDX, XPS и NEXAFS исследований структуры электродов после интеркаляции/деинтеркаляции лития, полуячейки были разобраны в перчаточном боксе в среде аргона. Для удаления остатков электролита все электроды промывались в диметилкарбонате (DMC) и оставались в перчаточном боксе в среде аргона в течение 12 ч.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Анализ морфологии и химического состава

На рис. 1 приведены SEM изображения электродов на основе исходного и облученного композита до и после циклирования. Видно, что поверхность электродов до циклирования является пористой и содержит преимущественно MWCNTs с металлооксидным компонентом. В случае электрода, сформированного из исходного композита, наблюдается наличие кластеров оксида олова с размером ~ 100 nm (рис. 1а), тогда как в электроде из облученного композита размер металлооксидных кластеров меньше 40 nm и они более равномерно распределены по поверхности MWCNTs (рис. 1б). Результаты EDX анализа показывают, что электроды до циклирования содержат следующие химические элементы: [C], [O], [F], [Cl], [Cu], [Sn] (табл. 1). Наличие фтора связано с присутствием поливинилиденфторида (связующего), а меди – с сигналом от токосъемной подложки электродов. Количественный анализ показал, что электроды обладают практически одинаковым содержанием олова.

Анализ SEM изображений электродов после циклирования показывает, что поверхность электродов значительно изменяется по сравнению с исходными электродами (рис. 1в, 1г). Это является следствием взаимодействия электродов с электролитом и формированием сплошного SEI слоя на границе электрод-электролит. Достаточно высокая глубина анализа методом EDX (до 10 μm) позволяет оценить изменение концентрации олова под сформированным SEI слоем (табл. 2). Видно, что концентрация олова в электроде на основе исходного композита существенно снижается, тогда как для электрода на основе облученного композита данное значение практически не изменяется. Снижение концентрации олова в электроде из исходного композита связано с удалением кластеров оксида олова с поверхности MWCNTs при циклических процессах заряда/разряда, что обусловлено, вероятно, низкой межфазной адгезией кластеров олова с поверхностью нанотрубок. В случае электрода из облученного композита сохранение концентрации олова может объясняться повышением межфазной адгезии на границе “MWCNTs-металлооксидный компонент” вследствие формирования дефектов и функциональ-

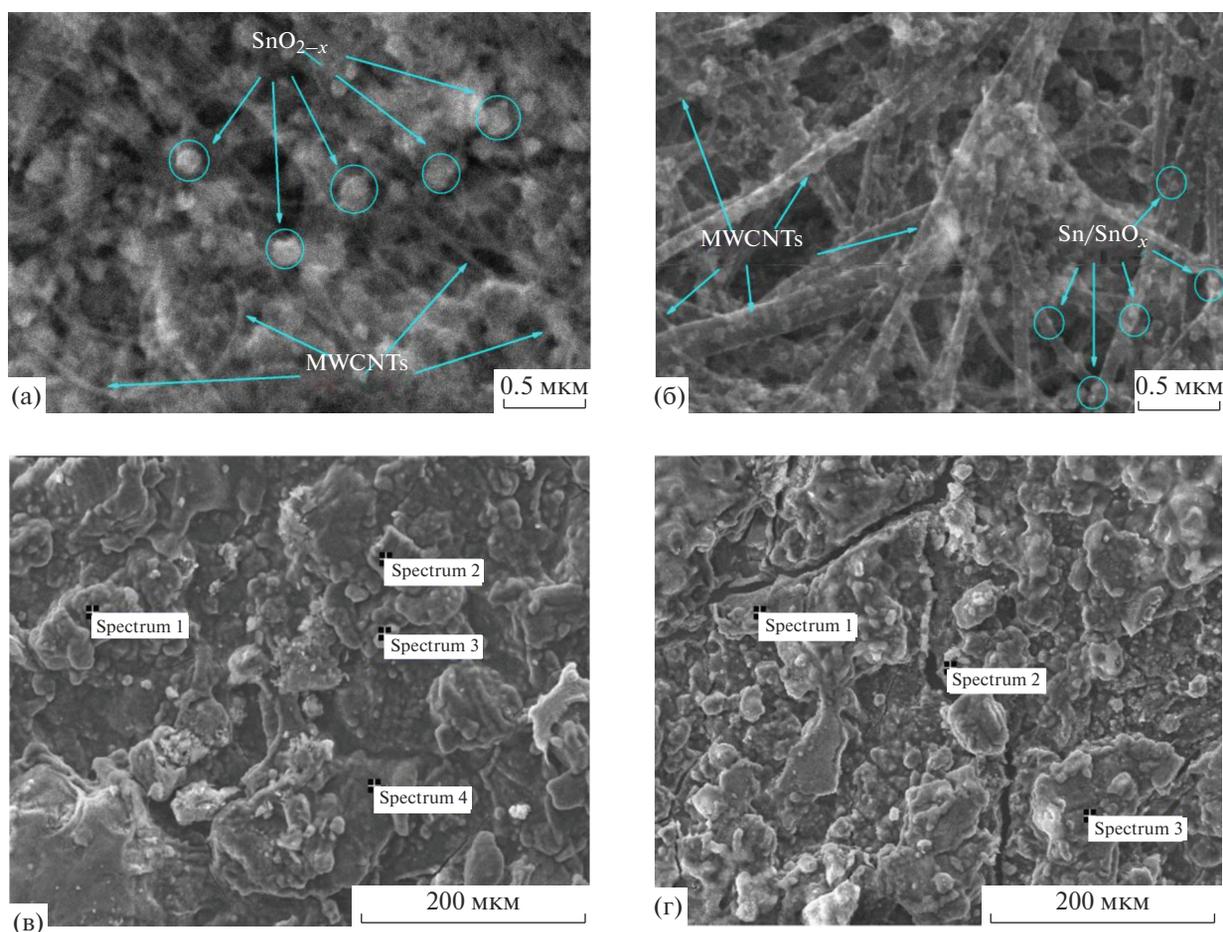


Рис. 1. SEM изображения поверхности электродов до циклирования: (а) $\text{SnO}_x\text{@MWCNTs}$; (б) композит $\text{SnO}_x/\text{Sn@MWCNTs}$ после облучения ИИП и электродов после циклирования: (в) исходный композит $\text{SnO}_x\text{@MWCNTs}$; (г) композит после облучения $\text{SnO}_x/\text{Sn@MWCNTs}$.

ных кислородсодержащих групп на поверхности MWCNTs под воздействием ИИП, а также снижением характерного размера металлоксидных кластеров и их равномерным распределением по поверхности MWCNTs [16].

3.2. Анализ локальной атомной и электронной структуры

На рис. 2 приведены NEXAFS спектры углерода электродов, сформированных на основе исходного и облученного композитов после различных этапов циклирования. Как видно, спектры исходных электродов содержат интенсивные максимумы на ~ 285 и ~ 291 eV, которые отвечают π^* и σ^* состояниям sp^2 -гибридизованного углерода [16, 17]. Форма спектров углерода указывает на сохранение структуры стенок MWCNTs после изготовления рабочих электродов (рис. 2, кривая 1). Присутствие слабоинтенсивных состояний в интервале энергий 286–290 eV указывает на наличие некоторого количества функциональных групп

на поверхности MWCNTs [16–18]. Как видно, после первого цикла заряда/разряда форма спектров электродов практически не изменяется (рис. 2, кривая 2). Это свидетельствует об устойчивости поверхности MWCNTs к воздействию электролита. Спектры электродов после длительного циклирования значительно отличаются от спектров исходных электродов (рис. 2, кривая 3). Это может быть следствием наличия на поверхности электродов SEI слоя, состоящего из оксидов и фторидов лития. Формирование SEI слоя подтверждается результатами анализа кривых заряда и разряда, полученными нами ранее в [16]. При этом присутствие в спектрах циклированных электродов высокоинтенсивного максимума, отвечающего $-\text{CO}_3$ группам (~ 290 эВ) [17] может свидетельствовать о наличии Li_2CO_3 в составе SEI слоя. Присутствие слабоинтенсивного максимума, отвечающего $\pi^*(\text{C}=\text{C})$ состояниям углерода указывает на сохранение структуры MWCNTs после циклирования.

Таблица 1. Количественный анализ EDX электродов на основе исходного и облученного композитов до циклирования

Номер точки	Концентрация, at %						
	[C]	[O]	[F]	[P]	[Cl]	[Cu]	[Sn]
Исходный композит (SnO _x @MWCNTs)							
Точка 1	55.13	29.94	9.62	1.69	0.21	1.80	1.61
Точка 2	74.66	12.71	4.00	0.74	0.20	1.34	6.35
Точка 3	60.05	27.52	6.65	1.63	0.14	1.30	2.71
Среднее	63.28	23.39	6.75	1.35	0.18	1.48	3.55
Облученный композит (SnO _x /Sn@MWCNTs)							
Точка 1	53.76	15.87	24.79	0.58	0.16	0.48	4.36
Точка 2	76.67	3.51	13.25	0.27	0.19	0.56	5.55
Точка 3	53.92	20.68	19.05	0.39	0.15	0.50	5.31
Среднее	61.45	13.35	19.03	0.41	0.16	0.51	5.07

Таблица 2. Количественный анализ EDX электродов на основе исходного и облученного композитов после 30 циклов заряда/разряда

Номер точки	Концентрация, at %						
	[C]	[O]	[F]	[P]	[Cl]	[Cu]	[Sn]
Исходный композит (SnO _x @MWCNTs)							
Точка 1	28.52	55.98	13.71	0.79	0.08	0.24	0.68
Точка 2	25.21	67.08	5.40	0.68	0.12	0.29	1.22
Точка 3	22.53	58.91	15.81	0.60	0.09	0.26	1.80
Точка 4	26.89	63.80	6.93	0.99	0.12	0.38	0.89
Среднее	25.78	61.44	10.46	0.76	0.10	0.29	1.14
Облученный композит (SnO _x /Sn@MWCNTs)							
Точка 1	14.83	48.26	30.14	1.61	0.17	0.81	4.18
Точка 2	21.95	51.64	17.63	2.25	0.21	1.46	4.86
Точка 3	16.46	34.58	41.85	1.88	0.16	0.90	4.17
Среднее	17.74	44.82	29.87	1.91	0.18	1.05	4.40

На рис. 3 приведены XPS спектры лития для электродов на основе исходного и облученного композитов после первого и тридцатого циклов заряда/разряда. Видно, что спектры обладают практически одинаковой формой для обоих электродов. Следовательно, можно заключить, что SEI слой в обоих электродах имеет близкий состав. Согласно литературным данным низкоэнергетические состояния на энергии связи ~55 эВ, отвечает оксиду литию [19, 20]. Высокоэнергетические состояния на энергии связи ~56 эВ соответствуют литию в связях с фтором (LiF) и литию в карбонате (Li₂CO₃) [19, 20]. Наличие Li₂CO₃ коррелирует с данными NEXAFS.

На рис. 4 приведены спектры Sn M_{5,4}-края поглощения для электродов на основе исходного и облученного композитов. Спектр M-края олова для электрода на основе исходного композита

(рис. 4, кривая 1) практически идентичен спектру кристаллического порошка SnO₂ с тетрагональной кристаллической решеткой [16, 18]: наблюдается наличие четких максимумов А, В, С, D и Е. В тоже время в спектре электрода на основе исходного композита наблюдается особенность А₁ при энергии фотонов ~487 эВ, которая соответствует кислородным вакансиям в оксиде олова. Следовательно, можно утверждать, что оксид олова в электроде на основе исходного композита находится в кристаллическом состоянии и обладает дефицитом кислорода (SnO_{2-x}) [16, 18]. В спектре Sn M_{5,4}-края электрода на основе облученного ИИП композита наблюдается слияние резонансов А, В (край М₅) и D, Е (край М₄) и значительное повышение интенсивности особенности А₁ (рис. 4, кривая 2). Слияние основных резонансов в спектре Sn M_{5,4}-края облученного композита

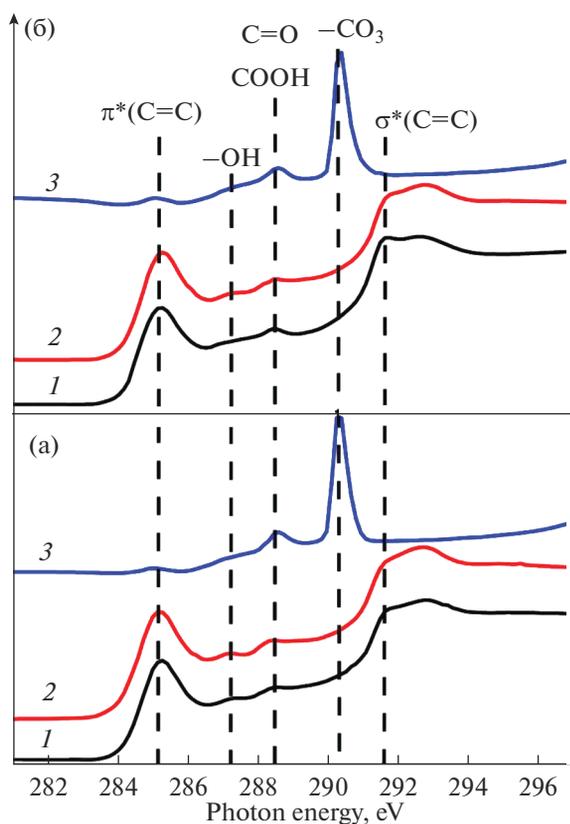


Рис. 2. NEXAFS спектры К-края поглощения углерода электродов, полученных на основе исходного композита $\text{SnO}_x\text{@MWCNTs}$ (а) и композита $\text{SnO}_x/\text{Sn@MWCNTs}$ после облучения (б): 1 – исходных электродов; 2 – электродов после 1-го цикла заряда/разряда; 3 – электродов после 30-го цикла заряда/разряда.

связано с присутствием сигналов от металлического “ядра” Sn и оксидной “оболочки” SnO_x наночастиц Sn/ SnO_x [16]. Ввиду слабого сигнала от олова, расположенного под сформированным SEI слоем, для обоих электродов исследования после первого и тридцатого циклов заряда/разряда не проводились.

3.3. Исследование электрохимических характеристик

На рис. 5 представлены годографы импедансов в координатах Найквиста для электродов, сформированных на основе исходного и облучен-

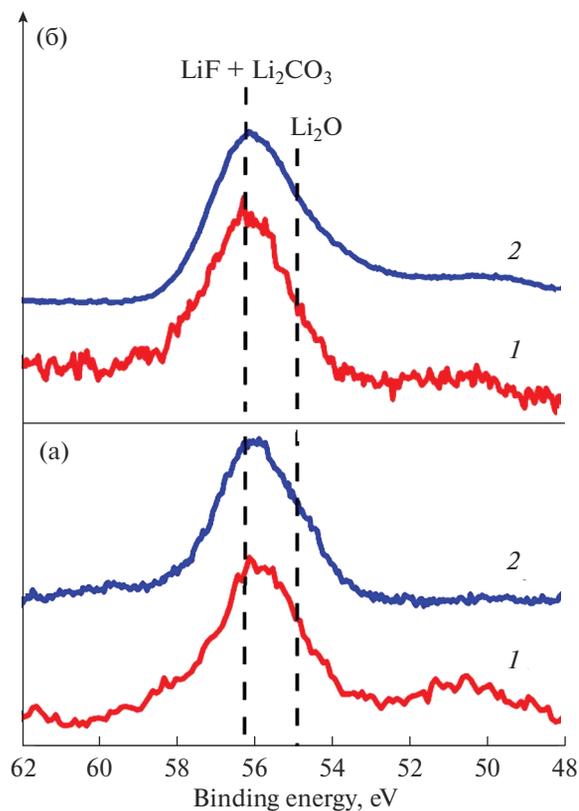


Рис. 3. XPS спектры 1s лития электродов, полученных на основе исходного композита $\text{SnO}_x\text{@MWCNTs}$ (а) и композита $\text{SnO}_x/\text{Sn@MWCNTs}$ после облучения (б): 1 – электродов после 1-го цикла заряда/разряда; 2 – электродов после 30-го цикла заряда/разряда.

ного композитов, а также для MWCNTs. Начало полуокружностей годографов в области высоких частот, соответствует сопротивлению SEI слоя и/или контактному сопротивлению (R_f) [21]. Радиус полуокружности связан с сопротивлением переноса заряда (R_{ct}) на интерфейсе электрод/электролит [8, 21]. Низкочастотная область годографа отвечает импедансу Варбурга, связанному с диффузией ионов Li в электрод [8, 21]. Кинетические параметры электродов приведены в табл. 3.

Для анализа годографов импеданса электродов была использована эквивалентная схема, приведенная на вставке рис. 5а. Проверка правильности выбранной эквивалентной схемы была выполнена на электроде на основе MWCNTs с использовани-

Таблица 3. Данные EIS

Электрод	R_f , Ohm	R_{ct} , Ohm	Угол наклона кривой, град	i_0 , mA cm^{-2}
Исходный композит	6.4	17.0	51	0.34
Облученный композит	9.2	4.4	35	1.32
MWCNTs	6.7	63.7	19	0.40

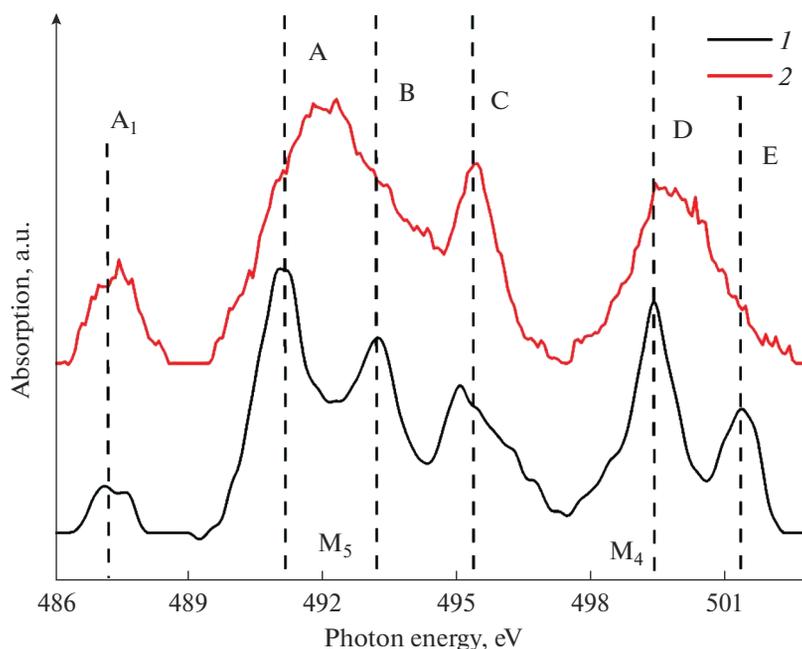


Рис. 4. NEXAFS спектры М-края поглощения олова исходных электродов, полученных на основе исходного композита $\text{SnO}_x\text{@MWCNTs}$ (1) и композита $\text{SnO}_x/\text{Sn@MWCNTs}$ после облучения (2).

ем программного пакета EC-LAB, позволяющего анализировать графики импеданса. Как видно (рис. 5б), аппроксимирующая кривая, имитирующая эквивалентную схему, полученная с использованием программного пакета EC-LAB, достаточно хорошо описывает экспериментальную кривую, что подтверждает правильность выбранной эквивалентной схемы. R_f соответствует сопротивлению SEI слоя и/или контактному сопротивлению, CPE и R_{ct} представляют собой элемент постоянной фазы, который моделирует поведение двойного слоя несовершенного конденсатора на границе раздела электрод-электролит и сопротивление переноса заряда соответственно. Импеданс Варбурга Z_w связан с диффузией ионов лития в объем электрода. Плотность обменного тока i_0 может быть рассчитана согласно уравнению $i_0 = RT/nFR_{ct}$, где R – газовая постоянная, T – абсолютная температура, n – количество переданных электронов, F – постоянная Фарадея [22].

Известно [22], что разложение электролита сильно зависит от свойств поверхности электродных материалов. Поэтому более высокое значение R_f для электрода на основе облученного композита мы связываем с более сильным разложением электролита на поверхности наночастиц Sn/SnO_x , вследствие аморфного состояния оксидной оболочки данных наночастиц, а также более высокой степенью дефектности стенок углеродных нанотрубок.

Как видно из рис. 5а и данных табл. 3 значение R_{ct} для электродов на основе исходного (17 Ohm) и облученного композитов (4.4 Ohm), значительно ниже, чем значение сопротивления переноса заряда электрода на основе MWCNTs (63.7 Ohm). Эти результаты указывают на формирование более проводящего SEI слоя в случае применения электродов из композитов. Наименьшее значение R_{ct} для электрода из облученного композита может указывать на сохранение хорошего электронного контакта между наночастицами Sn/SnO_x и MWCNTs после интеркаляции/деинтеркаляции лития, вследствие более сильной межфазной адгезии, обусловленной наличием дефектов и функциональных групп на поверхности MWCNTs.

Как видно из рис. 5в линии зависимости импеданса Варбурга от обратного квадратного корня угловой частоты обладают практически одинаковым наклоном [23], что свидетельствует о близких значениях коэффициентов Варбурга и, соответственно, близких значениях коэффициентов диффузии лития в электродах на основе композитов. Однако, как видно из табл. 3 для электрода на основе облученного композита наблюдается более высокое значение обменного тока (i_0), что свидетельствует о высокой скорости электрохимических реакций [22]. Это, вероятно, может быть обусловлено уникальной архитектурой частиц Sn/SnO_x . Мы полагаем, что оболочка наночастиц на первом цикле заряда/разряда полностью преобразуется в Li_2O и последующее форми-

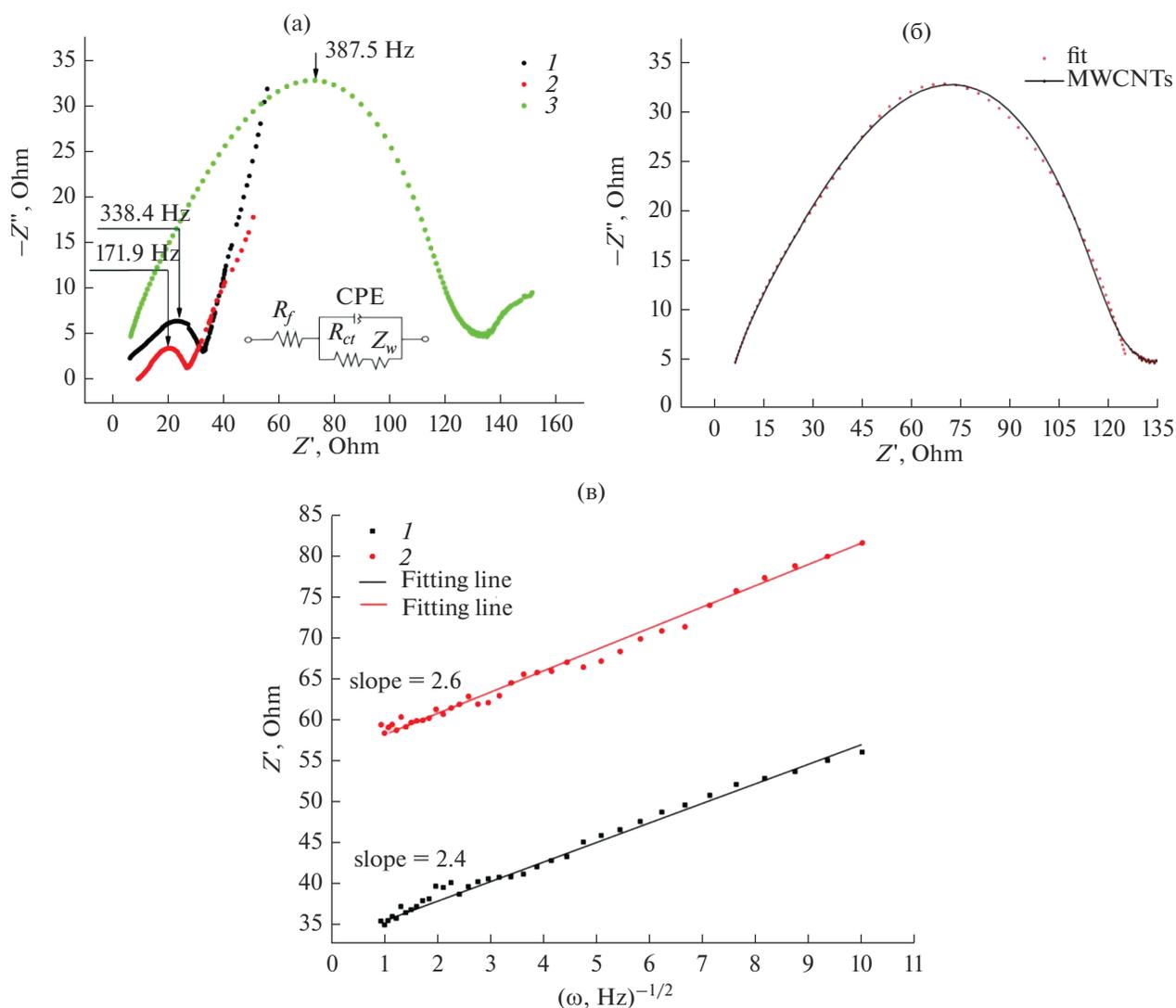


Рис. 5. (а) Годографы импедансов в координатах Найквиста для электродов после циклирования: 1 – на основе исходного композита $\text{SnO}_x\text{@MWCNTs}$; 2 – композита $\text{SnO}_x/\text{Sn@MWCNTs}$ после облучения; 3 – на основе MWCNTs. (б) Сопоставление экспериментального годографа импеданса в координатах Найквиста для электрода на основе MWCNTs и аппроксимирующей кривой, имитирующей эквивалентную схему. (в) График зависимости Z' от квадратного корня угловой частоты $(\omega^{-1/2})$ для электрода на основе исходного композита $\text{SnO}_x\text{@MWCNTs}$ (1) и композита $\text{SnO}_x/\text{Sn@MWCNTs}$ после облучения (2).

рование Li_xSn_y фаз при внедрении ионов Li в ядра наночастиц протекает без дополнительного расхода ионов лития на восстановление SnO_x .

Таким образом, представленные результаты показывают, что электрод из облученного композита обладает наилучшими электрохимическими характеристиками, которые обеспечиваются за счет высокой межфазной адгезией между функционализированными MWCNTs и наночастицами Sn/SnO_x , а также уникальной архитектурой данных наночастиц.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С применением комплекса методов анализа SEM, EDX, XPS и NEXAFS проведено сравнительное исследование состава и структуры электродных материалов для литий-ионных аккумуляторов на основе исходного композита $\text{SnO}_x\text{@MWCNTs}$ и композита $\text{SnO}_x/\text{Sn@MWCNTs}$, обладающего структурой “ядро–оболочка”, сформированного с применением импульсного ионного пучка. Получены данные о влиянии процессов циклической интеркаляции/деинтеркаляции лития на изменение структуры и химического со-

стояния электродов. Установлено, что длительное циклирование электрода из исходного композита приводит к значительному снижению концентрации олова в электроде, тогда как в электроде из облученного композита количество олова практически не изменяется. Это свидетельствует об устойчивости модифицированного импульсным ионным пучком композита к процессам деградации, вследствие повышенной адгезии металлоксидного компонента к поверхности MWCNTs. Анализ поверхности электродов после циклирования позволил определить состав групп входящих в SEI слой. Установлено, что формируемый при данных условиях SEI слой состоит преимущественно из Li_2CO_3 , Li_2O и органических соединений, являющиеся продуктами взаимодействия растворителей электролита (DMC, EC) с поверхностью электродов. Показано, что электрод на основе облученного композита демонстрирует наилучшие электрохимические характеристики в качестве материала для электрода ЛИА, что обусловлено высокой межфазной адгезией между функционализированными MWCNTs и наночастицами Sn/SnO_x , а также уникальной архитектурой данных наночастиц.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена по государственному заданию Омского научного центра СО РАН “Исследование физических процессов в гетероструктурах на основе новых функциональных наноматериалов и нанокомпозитов для микросенсорики, химических источников тока и медицинских применений”, а также при частичной поддержке гранта Президента Российской Федерации № МК-843.2019.8 (в части отработки методики формирования электродов и проведения исследований электрохимических характеристик методом спектроскопии импеданса).

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность сотрудникам ОНЦ СО РАН к. х. н. Ю.А. Стенькину, за синтез массивов MWCNTs и К.Е. Ивлеву за формирование композитов методом CVD, а также сотруднику ТПУ, д. ф.-м. н. А.И. Пушкареву за облучение образцов композитов ИИП. Авторы также благодарят руководство ОмЦКП СО РАН за предоставление оборудования для анализа образцов методами SEM и EDX, а также администра-

цию российско-германского канала синхротронного накопителя BESSY II за помощь в проведении исследований методами XPS и NEXAFS.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chen J.* // *Materials*. 2013. V. 6. P. 156.
2. *Osiak M., Geaney H., Armstrong E. et al.* // *J. Mater. Chem. A*. 2014. V. 2. P. 9433.
3. *Ren Zong H., Hui L., Mei Qin Z. et al.* // *Chin. Sci. Bull.* 2012. V. 57. P. 4119.
4. *Hu R., Sun W., Liu H. et al.* // *Nanoscale*. 2013. V. 5. P. 11971.
5. *Osiak M.J., Armstrong E., Kennedy T. et al.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2013. V. 5. P. 8195.
6. *Wang X.-L., Feyngenson M., Aronson M.C. et al.* // *J. Phys. Chem. C*. 2010. V. 114. P. 14697.
7. *Alaf M., Akbulut H.* // *J. Power Sources*. 2014. V. 247. P. 692.
8. *Alaf M., Tocoglu U., Kayis F. et al.* // *Fullerenes, Nanotub. Carbon Nanostruct.* 2016. V. 24. P. 630.
9. *Liu C., Huang H., Cao G. et al.* // *Electrochim. Acta*. 2014. V. 144. P. 376
10. *Veith G.M., Mathieu D., Sacchi R.L. et al.* // *Sci Rep.* 2017. V. 7. P. 6326.
11. *Gauthier M. et al.* // *J. Phys. Chem. Lett.* 2015. V. 6. P. 4653.
12. *Nie M. et al.* // *J. Phys. Chem. C*. 2013. V. 117. P. 1257.
13. *Aurbach D.* // *J. Power Sources*. 2000. V. 89. P. 206.
14. *Korusenko P.M., Nesov S.N., Bolotov V.V. et al.* // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*. 2017. V. 394. P. 37.
15. *Pushkarev A.I., Isakova Yu.I., Khailov I.P.* // *Eur. Phys. J. D*. 2015. V. 69. P. 1.
16. *Korusenko P.M., Nesov S.N., Bolotov V.V. et al.* // *J. Alloys and Compounds*. 2019. V. 793. P. 723.
17. *Fedoseeva Yu.V., Okotrub A.V., Bulusheva L.G. et al.* // *Diam. Relat. Mater.* 2016. V. 70. P. 46.
18. *Nesov S.N., Korusenko P.M., Povoroznyuk S.N. et al.* // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*. 2017. V. 410. P. 222.
19. *Wu M., Jin J., Wen Z.* // *RSC Adv*. 2016. V. 6. P. 40270.
20. *Yoon T., Chapman N., Seo D.M. et al.* // *J. Electrochemical Society*. 2017. V. 164. P. A2082.
21. *Bulusheva L.G., Arkhipov V.E., Fedorovskaya E.O., Zhang Su et al.* // *J. Power Sources*. 2016. V. 311. P. 42.
22. *Bulusheva L.G., Okotrub A.V., Kurenaya A.G. et al.* // *Carbon*. 2011. V. 49. P. 4013.
23. *He Y., Xu G., Wang C. et al.* // *Electrochimica Acta*. 2018. V. 264. P. 173.

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 544.6:621.355

ЕМКОСТНАЯ ДЕИОНИЗАЦИЯ ВОДЫ С ЭЛЕКТРОДАМИ
ИЗ НАНОПОРИСТОГО АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ
И КАТИОНО-АНИОНООБМЕННОЙ МЕМБРАНОЙ
МОЗАИЧНОЙ СТРУКТУРЫ

© 2021 г. Ю. М. Вольфович^{1, *}, А. А. Михалин¹, А. Ю. Рычагов¹, М. М. Кардаш²

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН),
Ленинский пр., 31, Москва, 119071 Россия

²Саратовский государственный технологический институт,
Саратовская обл., Энгельс, Россия

*e-mail: yuvolf40@mail.ru

Поступила в редакцию 20.01.2020 г.

После доработки 06.02.2020 г.

Принята к публикации 13.02.2020 г.

Была исследована емкостная деионизация воды (ЕДВ) с целью получения чистой воды. Для этого были применены катионо-анионообменные мембраны мозаичной структуры а также активированные угольные электроды. Мозаичные мембраны содержали катионообменные и анионообменные компоненты в матрицах на основе синтетических волокон. Способ получения прессованных мозаичных мембран включал в себя впрессовывание катионообменной и анионообменной мембран друг в друга. Другим способом было последующее образование полос катионообменника и анионообменника в волокнистой матрице (в полосатой мембране). Активированные угольные электроды и мозаичные мембраны обладали достаточными величинами удельной ионной поверхности и проницаемости даже в чистой воде. Удельные энергозатраты составили 31.9 и 111.7 Вт-моль⁻¹ для установок ЕДВ, содержащих полосатые и прессованные мембраны, соответственно. Таким образом, полосатая мембрана была предпочтительна для получения чистой питьевой воды. Было установлено, что максимальная производительность работы установки ЕДВ с полосатой мозаичной мембраной имеет место при напряжении 2 В и потоке раствора 15 см³/мин.

Ключевые слова: емкостная деионизация воды, активированный уголь, двойной электрический слой, мозаичная мембрана, поверхностная проводимость, пористая структура, электрохимическая адсорбция ионов

DOI: 10.31857/S0044185621010216

ВВЕДЕНИЕ

Метод емкостной деионизации водных растворов (ЕДВ) – это новый перспективный и наиболее экономичный метод опреснения воды [1–26]. Он заключается в прокачке водного раствора через электрохимическую ячейку между двумя пористыми электродами с высокоразвитой поверхностью, между которыми, задается определенная разность потенциалов >1.2 В. Под действием электрического поля, анионы адсорбируются на положительном, а катионы на отрицательном электродах, и таким образом происходит зарядка двойного электрического слоя (ДЭС), как в суперконденсаторах [27–34]. В результате имеет место деионизация (опреснение) водного раствора. В качестве электродов обычно используются углеродные электроды с высокой удельной поверхностью $S = 500–3000$ м²/г. Чаще всего ис-

пользуются электроды на основе активированных углей (АУ). При замыкании цепи или реполюсовке ионы с межфазной поверхности диффундируют в раствор, что приводит к концентрированию отводимого из установки раствора и регенерации энергии. Таким образом, стадия деионизации соответствует зарядке, а стадия концентрирования (регенерации) разрядке суперконденсатора.

Основным преимуществом ЕДВ является самый низкий расход энергии, составляющий примерно одну треть от главного конкурирующего метода – обратного осмоса, который в настоящее время в основном применяется в промышленности. В [35] установлено, что измеренная для ЕДВ энергия удаления соли приближается к термодинамическому минимуму для опреснения таких концентрированных растворов, как морская во-

да. У ЕДВ есть следующие существенные преимущества перед другими методами очистки воды: 1) низкие эксплуатационные расходы, которые составляет приблизительно одну треть от соответствующих эксплуатационных расходов для обратного осмоса; 2) длительная циклируемость материалов электродов; 3) химически стабильные компоненты исключают введение инородных материалов в обрабатываемый поток; 4) ЕДВ может работать при разных уровнях удаления ионов и получения чистой воды; 5) минимальная забивка пор осадком; 6) очень высокая потенциальная наукоемкость ЕДВ, на основе которой можно прогнозировать существенный рост эффективности этого метода в ближайшие годы.

Как было отмечено выше, в стадии концентрирования, т.е. регенерации, энергия возвращается в установку для ЕДВ и поэтому происходит частичная компенсация затрат на деионизацию. Поэтому результирующая энергия деионизации $W_{\text{ЕДВ}}$ равна разности

$$W_{\text{ЕДВ}} = W_{\text{деион}} - W_{\text{конц}}, \quad (1)$$

где $W_{\text{деион}}$ — энергия, затраченная на стадии деионизации, а $W_{\text{конц}}$ — энергия, высвободившаяся при концентрировании. Именно энергия $W_{\text{ЕДВ}}$ должна учитываться при работе установки, так как имеет место выигрыш за счет энергии на стадии концентрирования. Этот фактор объясняет минимальные затраты энергии в ЕДВ по сравнению с другими опреснительными методами. В стадии деионизации имеет место зарядка двойнослойного конденсатора (ДСК), являющегося основой метода, а в стадии концентрирования происходит разрядка ДСК.

Зарядно-разрядные процессы в электрохимической ячейке для ЕДВ могут осуществляться в одном из двух режимов: в потенциостатическом режиме при постоянном напряжении (U) или в гальваностатическом режиме при постоянном токе (I). Для потенциостатического режима энергия деионизации и концентрирования рассчитывается по формуле:

$$W = U \int_{t_1}^{t_2} Id, \quad (2)$$

а для гальваностатического режима энергия рассчитывается по формуле:

$$W = I \int_{t_1}^{t_2} Udt, \quad (3)$$

где t — время.

Целью настоящей работы является усовершенствование метода ЕДВ с целью получения чистой питьевой воды. Для этого в первую очередь в качестве основы для электродов было применено активированных углей (АУ).

1. МАТЕРИАЛЫ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ

1.1. Материалы

В данной работе исследовались следующие материалы на основе АУ: 1) активированная углеродная ткань (АУТ) “ВИСКУМАК”, НПО “Неорганика”, г. Электросталь (РФ); 2) АУТ СН900 компании Kuragay (Япония); 3) Композитные электроды SAIT на основе АУ SAIT + 5% политетрафторэтилен (ПТФЭ) (республика Корея); 4) Композитные электроды СКБ “РИКОН” (г. Воронеж, РФ), изготовленные путем каландрирования смеси АУ Norit со связующим в виде 4% порошка ПТФЭ. 5) АУ АГ-3, НПО “Неорганика”, г. Электросталь (РФ); 6) АУ СКТ-6А, НПО “Неорганика”, г. Электросталь (РФ); 7) KJES 600, Nouryon Polymer chemistry, США.

Синтез мозаичных мембран (ММ)

Впервые мозаичные мембраны для ЕДВ были использованы в [36]. В настоящей работе были использованы два варианта катионо-анионообменных мембран мозаичной структуры. 1) Волокнистые “Polyscon” ММ готовили по методике, предложенной в [37, 38]. Затем мембраны были термостатированы при 120°C и 60 МПа [38, 39]. Затем катионообменная и анионообменная мембраны были методом горячего прессования впрессованы друг в друга. Толщина такой прессованной мембраны составляла 0.45 мм. 2) Полосатая мембрана получена на основе фенолоформальдегидной волокнистой матрицы “Kynol” (KYNOL EUROPA GmbH, Германия [40]). Те же катионообменные и анионообменные смолы были применены для модификации матрицы. Полосы толщиной 4 мм таких мембран формировались последовательно на поверхности и в объеме волокнистой матрицы. Формирование осуществлялось непосредственно в волокнистых матрицах. Прежде всего были сформированы катионообменные полосы, а затем анионообменные полосы. Толщина полосатой ММ составляла 0.6 мм.

1.2. Исследование пористой структуры

Для исследования пористой структуры и гидрофильно-гидрофобных свойств АУ использовался метод эталонной контактной порометрии (МЭКП) [41–44]. Этот метод позволяет не только исследовать пористую структуру любых материалов в максимально широком диапазоне радиусов пор ~ от 1 до 3×10^5 нм, но и изучать их гидрофильно-гидрофобные свойства. При использовании в качестве измерительной жидкости октана измеряются порометрические кривые для всех

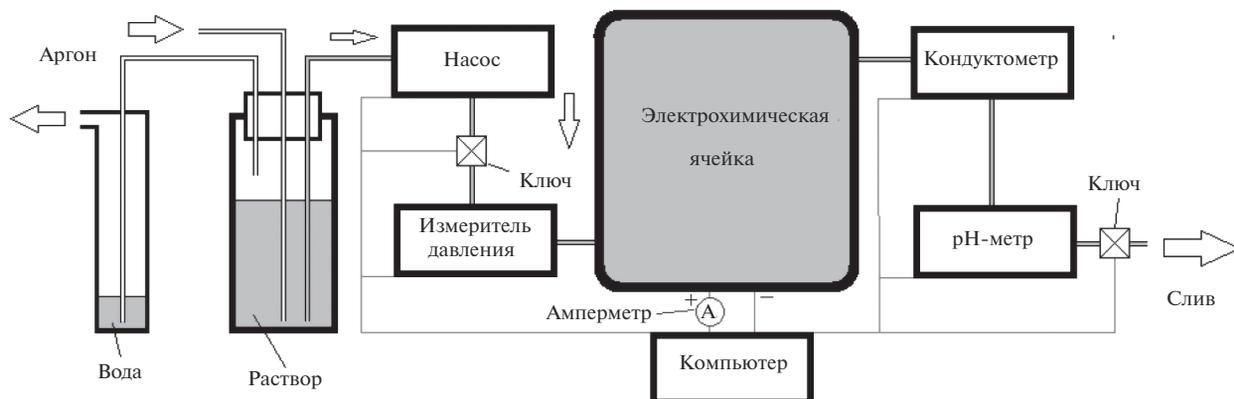


Рис. 1. Схема динамической установки Samsung Electronics Co., для ЕДВ.

пор, а при использовании воды — только гидрофильных пор. Этот метод был признан IUPAC [45].

1.3. Измерение катионообменной и анионообменной емкости

Полную катионообменную и анионообменную ёмкость мозаичных мембран определяли по стандартной методике [46]. Катионообменная емкость (Q_c) была определена для образцов Н⁺-формы путем титрования Н⁺-ионов, полученных в ходе нейтрализации основания. Анионообменную емкость (Q_a) определяли для образцов ОН⁻-формы путем титрования ионов ОН⁻, образующихся в процессе кислотной нейтрализации [47].

1.4. Измерение электропроводности мембран в зависимости от концентрации

Электропроводность мозаичной мембраны определяли из сопротивления мембраны, измеренному как активная часть импеданса мембраны с помощью ртутно-контактного метода [48]. Измерения проводимости мембраны проводились в разбавленных растворах для определения предельного значения (поверхностной проводимости) в воде путем экстраполяции полученных концентрационных зависимостей на нулевую концентрацию [36].

1.5. Электрохимические измерения

Измерение гальваностатических и циклических вольтамперных (ЦВА) кривых осуществлялось во фторопластовой ячейке согласно методике, описанной в [49]. Известно, что в активированных углях содержится большое количество поверхностных групп [50, 51]. Ионогенные поверхностные группы (ПГ) придают активированным углям свойство поверхностной проводимости

(ПП). В [52] была впервые разработана и детально описана методика измерений ионной поверхностной проводимости пористых электродов вообще и угольных электродов в частности. Для измерений ПП использовалась 6-камерная 5-электродная стеклянная ячейка. Один из этих электродов — исследуемый угольный электрод; кроме того в состав ячейки входят два противоэлектрода из платинированной платины и два электрода сравнения. Данный метод измерения ПП является еще одним методом исследования ДЭС.

1.6. Исследования в динамической ячейке ЕДВ

На рис. 1 приведена схема динамической установки Samsung Electronics Co., для ЕДВ. Перестальтиковый насос подает раствор для закачивания. Далее он поступает во входной клапан и проходит через датчики давления, затем он протекает через саму ячейку где при рабочих режимах и происходят либо стадия деионизации, либо стадия концентрирования. Для этого от корпуса установки к токоотводам ячейки подведены контакты, с помощью которых задаются и измеряются ток и напряжение. Далее раствор протекает по очереди через кондуктометр и рН-метр; и на завершающей стадии он проходит через последний клапан и в слив.

Поскольку на стадии концентрирования происходит замыкание контактов ячейки, важной информацией являлось количество электричества, прошедшего при этом через ячейку. Однако в схеме ячейки Samsung Electronics Co. не было предусмотрено измерения тока при коротком замыкании, поэтому мы присоединили свой амперметр к схеме последовательно с ячейкой. Амперметр был связан с ПК и в дальнейшем после интегрирования кривой для зависимости тока от времени для

Таблица 1. Характеристики пористой структуры и гидрофильно-гидрофобных свойств АУ электродов [53]

Электрод	Площадь удельной поверхности, м ² /г		Отношение гидрофильной к полной удельной поверхности	Пористость полная (по октану)	Пористость гидрофильная (по воде)	Пористость гидро фобная
	полная (по октану)	гидрофильная (по воде)				
СН900	1520	850	0.56	0.85	0.786	0.064
“ВИСКУ-МАК”	600	416	0.70	0.729	0.623	0.106
SAIT	940	520	0.55	0.715	0.490	0.225
“РИКОН”	1705	825	0.48	0.762	0.673	0.089
КJEC 600	2500	2600	—	0.89	0.84	0.05

стадии концентрирования предоставлял информацию о количестве электричества.

но, АУ по широте диапазона размеров пор являются уникальными материалами.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

2.1. Исследование пористой структуры активированных угольных электродов

Основные результаты измерений МЭКП приведены в табл. 1 [53]. Как видно, пористая структура всех АУ электродов включает как гидрофильную, так и гидрофобную пористость. Величины гидрофобной пористости у композитных АУ электродов SAIT и РИКОН больше, чем у АУТ электродов СН900 и ВИСКУМАК, потому что в состав композитных электродов входят частицы гидрофобного фторопластового связующего.

Даже для АУТ СН900 и ВИСКУМАК, не содержащих гидрофобного связующего, имеются как гидрофильные, так и гидрофобные поры. Это является существенным свойством активированных углей, отличающих их от практически всех других материалов, являющихся или полностью гидрофильными (например, металлы, их оксиды, иониты), или полностью гидрофобными (например, политетрафторэтилен и полиэтилен). Это можно объяснить тем, что гидрофильные свойства обусловлены кислородосодержащими ПГ, имеющимися в большом количестве в АУ [52, 53], тогда как графит, не содержащий ПГ, является гидрофобным материалом. Эти гидрофильно-гидрофобные свойства АУ нужно учитывать при их применении в водных растворах, в которых электрохимические процессы протекают только в гидрофильных порах. Как видно из табл. 1, значения в октане полной площади удельной поверхности довольно высоки (600–2500 м²/г) и они достаточно сильно отличаются друг от друга. Сравнение данных, полученных в водной и октановой средах, показывает более высокую гидрофильную пористость по сравнению с гидрофобной. Согласно [53] все АУ имеют максимально широкий диапазон радиусов пор от долей нанометра до 100 микрон, т.е. более 5 порядков. Следователь-

2.2. Поверхностная проводимость

Удельная электропроводность раствора в порах (κ) представляет собой сумму удельной электропроводности свободного равновесного раствора (κ_v) и ПП. Поверхностная проводимость является, таким образом, продольной (тангенциальной) проводимостью двойного электрического слоя (ДЭС). В свою очередь, ПП, согласно нашим представлениям, равна сумме проводимости, обусловленной проводимостью противоионов ПГ в высокодисперсном углеродном электроде (κ_{sg}) и поверхностной проводимости (κ_{sch}), обусловленной электростатическим зарядом, т.е. классическим ДЭС [42]. Величина κ_{sg} зависит от концентрации поверхностных групп C_{sg} на угле, т.е. их обменной емкости Q , а κ_{sch} зависит от потенциала E и концентрации раствора (c). Таким образом, можно написать:

$$\begin{aligned} \kappa(c, E) &= \kappa_v(c) + \kappa_s(c, E) = \\ &= \kappa_v(c) + \kappa_{sch}(E, c) + \kappa_{sg}(Q). \end{aligned} \quad (4)$$

На рис. 2а, 2б приведены зависимости измененных величин электропроводности κ от концентраций KCl для электродов СН900 и SAIT при их стационарных потенциалах. Как видим, в области $c = 0.0001$ – 0.0004 М эти зависимости практически линейны. Величины κ_{sg} были получены путем экстраполяции этих зависимостей на величину $c = 0$.

Таким образом, даже в чистой воде АУ обладают ионной электропроводностью, обусловленной наличием большого количества ПГ. Этой электропроводности достаточно для получения чистой воды методом ЕДВ [37].

Из рис. 2 видно, что величины κ_{sg} равны 1.25×10^{-4} и 0.4×10^{-4} См/см² соответственно для СН900 и SAIT. Поскольку величины κ_{sg} зависят от концентрации ПГ, то были измерены величины

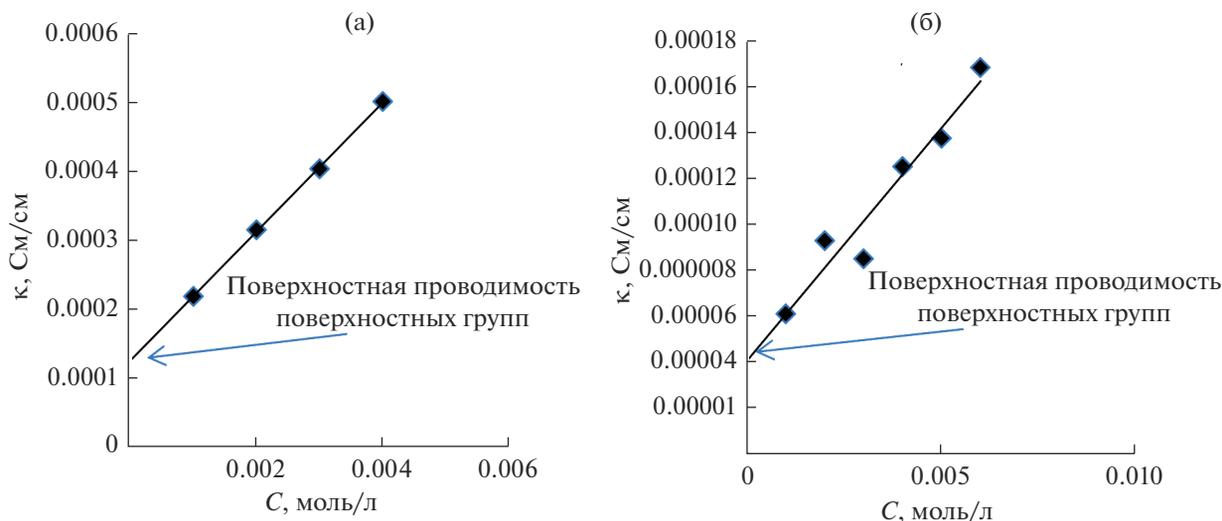


Рис. 2. Зависимости электропроводности κ от концентраций KCl для электродов SN900 (а) и SAIT (б) при их стационарных потенциалах. Иллюстрация экстраполяционного получения величины κ_{sg} .

их обменной емкости Q в разбавленных растворах KCl.

В табл. 2 приведены величины стационарных потенциалов ($E_{\text{стан}}$) для поверхностной проводимости (κ_{sg}), и величины обменной емкости по иону калия (Q).¹

Из таблицы видно, что соотношение величин Q для электродов SN900 и SAIT равно 3.08, а соответствующее соотношение величин κ_{sg} равно 3.12. Из практического равенства между собой этих величин можно сделать важный вывод, что при $c = 0$ величина κ_{sg} практически пропорциональна обменной емкости поверхностных групп:

$$\kappa_{sg} = Q\kappa_{sgi}, \quad (5)$$

где κ_{sgi} – ПП приходящаяся на единичную обменную емкость $Q = 1$ мгэкв/г.

В отличие от ПП, исследовавшейся в работах по коллоидной химии для пористых мембран и капилляров, принципиальным отличием ПП для АУ электродов является то, что АУ обладают не только ионной проводимостью, но также и электронной проводимостью. Таким образом, активированные угли являются электроно-ионообменниками, что является их уникальной особенностью.

При применении АУ электродов для емкостной деионизации воды важно было измерить их величины катионообменной и анионообменной емкости. В табл. 3 приведены эти величины, измеренные для АУ Norit и SN900 [36].

¹ Величины обменной емкости были измерены В.В. Милютиним.

Таким образом, активированные угли обладают как катионообменными, так и анионообменными свойствами. Благодаря этому свойству АУ являются наиболее предпочтительными электродными материалами для получения чистой воды методом ЕДВ. Однако при этом лимитирующим элементом становится пористый сепаратор, поскольку вода в его порах обладает огромным сопротивлением, что приводит к очень большим энергозатратам. Поэтому в [36] была разработана ионообменная мембрана мозаичной структуры, обладающая катионообменными и анионообменными свойствами.

2.3. Мозаичные мембраны

Такая мозаичная мембрана (ММ) была использована вместо обычного пористого сепаратора для получения чистой воды, поскольку она обладает достаточной ионной проводимостью даже в чистой воде. На рис. 3 приведено схематическое изображение структуры мозаичной мембраны.

2.3.1. Проблема неоднородности структуры мозаичных мембран. На рис. 4 приведены СЭМ фотографии, сделанные в разных местах торца спрессованной мозаичной мембраны. Из рис. 4 видно, что прессование не привело к достаточно однородной по толщине и по поверхности структуре мембраны.

Полосатая мозаичная мембрана имела коричневую окраску (см. рис. 5). Исходная суммарная масса катионитовых и анионитовых полосок была одинаковой – по 4 мм. Однако, при пропитке в мономере волокна стали занимать больший объем и в результате ширина полосок увеличивалась, причем в разной степени. В результате свет-

Таблица 2. Стационарные потенциалы ($E_{\text{стац}}$) для поверхностной проводимости (κ_{sg}), и обменная емкость по иону калия (Q) [53]

СН900	SAIT
$E_{\text{стац}} = 0.497 \text{ В}$	$E_{\text{стац}} = 0.482 \text{ В}$
$\kappa_{\text{sg}} = 0.000123 \text{ См/см}$	$\kappa_{\text{sg}} = 0.00004 \text{ См/см}$
Q (по иону Ca^+) = 1.14 мг-экв/г	Q (по иону Ca^+) = 0.37 мг-экв/г

Таблица 3. Катионообменная и анионообменная емкость АУ

Активированные угли	Статическая катионообменная емкость, ммоль/г	Статическая анионообменная емкость, ммоль/г
Norit	0.56	0.20
СН900	0.06	0.70

лые (анионитовые) полоски становились более широкими, чем темные (катионитовые) полоски. В отличие от спрессованной мембраны, полосатая мембрана имела однородную структуру по толщине.

2.3.2. Ионообменная емкость мозаичных мембран. Величины катионообменной (Q_c) и анионообменной (Q_a) емкости были измерены для мозаичных мембран (табл. 4). Из табл. 3 и 4 видно, что как АУ электроды, так и мозаичные мембраны обладают как катионообменной, так и анионообмен-

ной емкостью. Это принципиально важно для метода ЕДВ для получения чистой воды.

2.3.3. Проводимость мозаичных мембран. Рисунок 6 показывает зависимости удельной электропроводности спрессованных и полосатых ММ от концентрации равновесного раствора. Экстраполяция кривых до нулевой концентрации дает значение проводимости мембран в деионизированной воде (поверхностная проводимость), которая зависит от наличия функциональных групп, аналогичных обычным ионообменным мембранам.

Как видно из рис. 6, обе исследованные ММ обладают существенной поверхностной проводимостью, что обуславливает их возможное применение для ЕДВ при получении чистой воды. Из этого рисунка также видно, что величина поверхностной проводимости у спрессованной мембраны больше, чем у полосатой мембраны. Это объясняется тем, что согласно табл. 4 суммарная величина катионообменной и анионообменной емкости у спрессованной ММ больше, чем у полосатой ММ (см. табл. 4).

2.3.4. Измерения в статических ячейках в чистой воде. В статической электрохимической ячейке для ЕДВ (без потока жидкости) были проведены измерения ЦВА кривых. Ячейка состояла из двух АУ электродов Norit, между которыми находилась ММ. Поры электродов и ММ были пропитаны дважды перегнанной водой.

На рис. 7 приведены измеренные таким образом циклические вольтфарадные (ЦВФ) кривые при разных скоростях развертки напряжения (w), где $C = I/w$ – емкость, I – удельный ток, деленный на массу.

Был установлен следующий механизм работы электрохимической ячейки с чистой водой. При включении электрического поля противокатионы одного АУ электрода вследствие наличия поверхностных групп и поверхностной проводимости мигрируют по эстафетному механизму от од-

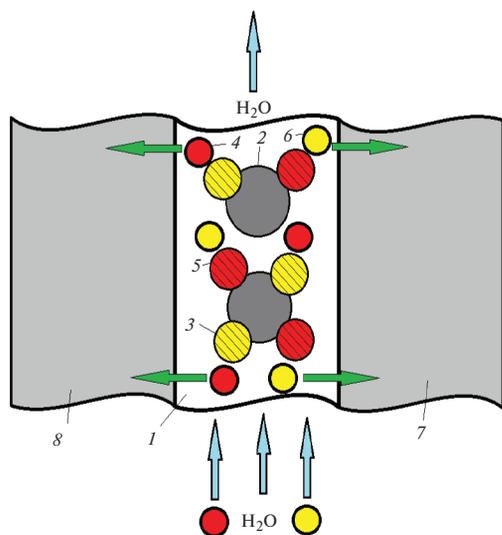


Рис. 3. Схематическое изображение структуры мозаичной мембраны. 1 – полимерная матрица; 2 – микропоры; 3 – положительно заряженные фиксированные ионогенные группы, входящие в состав частиц анионита; 4 – анионы; 5 – отрицательно заряженные фиксированные ионогенные группы, входящие в состав частиц катионита; 6 – катионы.

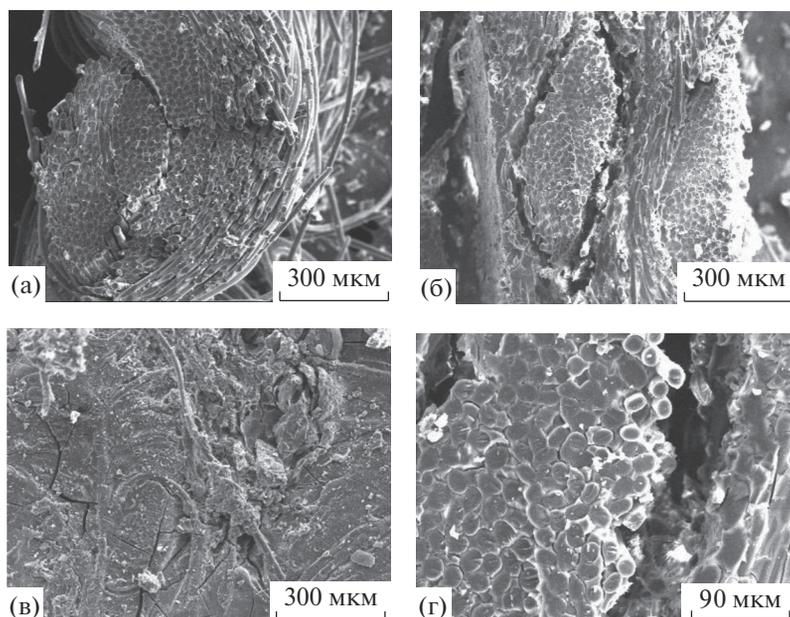


Рис. 4. СЭМ микрофотографии, сделанные в разных местах торца спрессованной мозаичной мембраны.

ного противокатиона к другому, и далее они мигрируют к ММ, где они по аналогичному механизму мигрируют к противозлектроду. В это же время противоионы первого АУ электрода мигрируют по эстафетному механизму от одного противоиона к другому, и далее к ММ, где они также переносятся по эстафетному механизму от одного противоиона к другому, и далее мигрируют к противозлектроду, в котором они мигрируют от одного противоиона к другому. Таким образом происходит зарядка двойного электрического слоя (ДЭС) обоих электродов.

Как видим, форма ЦВФ кривых на рис. 7а соответствует форме соответствующих кривых для



Рис. 5. Фотография полосатой мембраны.

двойнослойного конденсатора, и при минимальной скорости развертки напряжения 0.1 мВ/с она имеет вид близкий к прямоугольнику, т.е. характеризует зарядку ДЭС [27, 29, 30]. При этом величина удельной емкости АУ электродов равна 66 Ф/г. Учитывая, что согласно данным МЭКП величина гидрофильной удельной поверхности АУ Норит (электроды “РИКОН”) равна 825 м²/г (см. табл. 1), то удельная емкость этих электродов на единицу гидрофильной удельной поверхности равна 8 мкФ/см². Поскольку измерения проводились в чистой воде, то, учитывая также микропо-

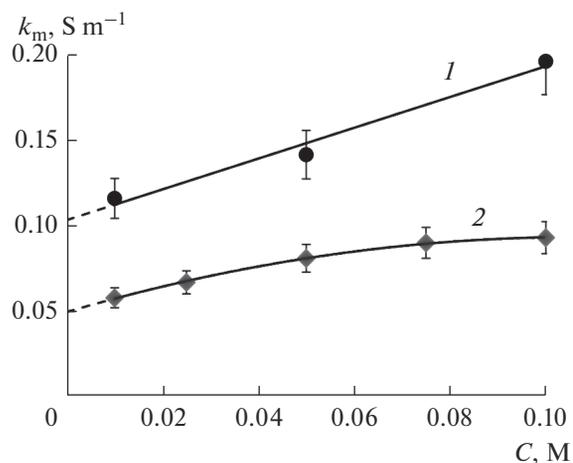


Рис. 6. Зависимость удельной электропроводности спрессованных и полосатых ММ от концентрации равновесного раствора. 1 – спрессованная мембрана, 2 – полосатая мембрана.

Таблица 4. Катионообменная и анионообменная емкость мозаичных мембран

Мозаичная мембрана	Q_c , ммоль $г^{-1}$	Q_a , ммоль $г^{-1}$
Полосатая	1.00 ± 0.01	0.50 ± 0.02
Прессованная	1.50 ± 0.02	1.03 ± 0.01

ристый характер структуры АУ, влияние диффузного ДЭС здесь практически исключено, и вероятно, можно говорить только о плотном двойном электрическом слое Гельмгольца.

На рис. 7б приведены ЦВФ кривые для ячейки с АУ электродами Норит и ММ для концентраций КСl $c = 0; 0.01$ и 0.05 М при скорости развертки напряжения 0.1 мВ/с.

Как видим, эти кривые имеют типичный двойнослойный вид и они практически совпадают друг с другом. Следовательно, концентрация соли практически не влияет на емкость ДЭС АУ электродов, в отличие от емкости ДЭС для металлических электродов, например, для Pt и Hg, для которых, как известно, диффузная часть емкости возрастает (как корень квадратный) с увеличением концентрации электролита [54]. Отсюда можно сделать вывод, что емкость ДЭС АУ электродов определяется практически только концентрацией ПГ.

3. ИЗМЕРЕНИЯ В ДИНАМИЧЕСКОЙ ЯЧЕЙКЕ ЕДВ

3.1. Степень деионизации и удельный расход энергии на деионизацию

В динамической ячейке (см. рис. 1) были проведены сравнительные исследования работы ЕДВ для электрохимической ячейки с двумя мозаичными мембранами. Целью работы было получение чистой питьевой воды. В качестве исходной соли была взята соль КСl с концентрацией 0.004 М. Задава-

лись следующие постоянные величины напряжения на ячейке: $1.2, 1.4, 1.6, 1.8$ и 2.0 В при скоростях потока $2.5, 5, 10$ и 15 мл/мин. Измерялись зависимости электропроводности водного раствора от времени в процессе стадий деионизации (заряжения) и концентрирования (разряднения) а также зависимости тока от времени. Из этих данных рассчитывались зависимости концентрации от времени (рис. 8а–8в), а также степени деионизации $\gamma = [(C_{исход} - C_{конеч})/C_{исход}] \times 100\%$ и удельных затрат энергии на единицу изменения концентрации соли ($\Delta C = C_{исход} - C_{конеч}$) в деионизованном водном растворе $W_{ЕДВ}^*$ (табл. 5–12).

При увеличении скорости потока степень деионизации уменьшается при прочих равных условиях, однако, возрастает производительность по очищенной воде в единицу времени. С увеличением напряжения степень деионизации в общем случае возрастает, энергозатраты также возрастают, а удельные энергозатраты на моль воды мало изменяются.

На стадии регенерации энергия частично передается в ячейку для ЕДВ. Таким образом, энергия для опреснения воды частично компенсируется. Результирующая энергия ($W_{ЕДВ}$) описывается выражением (1). Энергия деионизации и энергия концентрирования описываются выражением (2). Удельный расход энергии на единицу изменения концентрации соли (ΔC) в деионизованном водном растворе определяется как

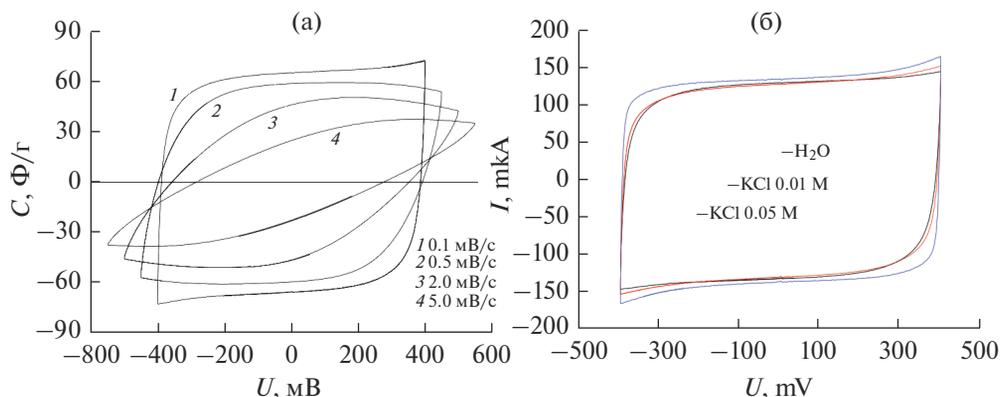


Рис. 7. Вольтфарадные кривые, для концентраций КСl (а) $c = 0$, (б) $c = 0; 0.01; 0.05$ М при скоростях развертки напряжения 0.1 мВ/с (а и б), 0.5 мВ/с (а), 2 мВ/с (а), 5 мВ/с (а). Электроды Норит и мозаичная мембрана.

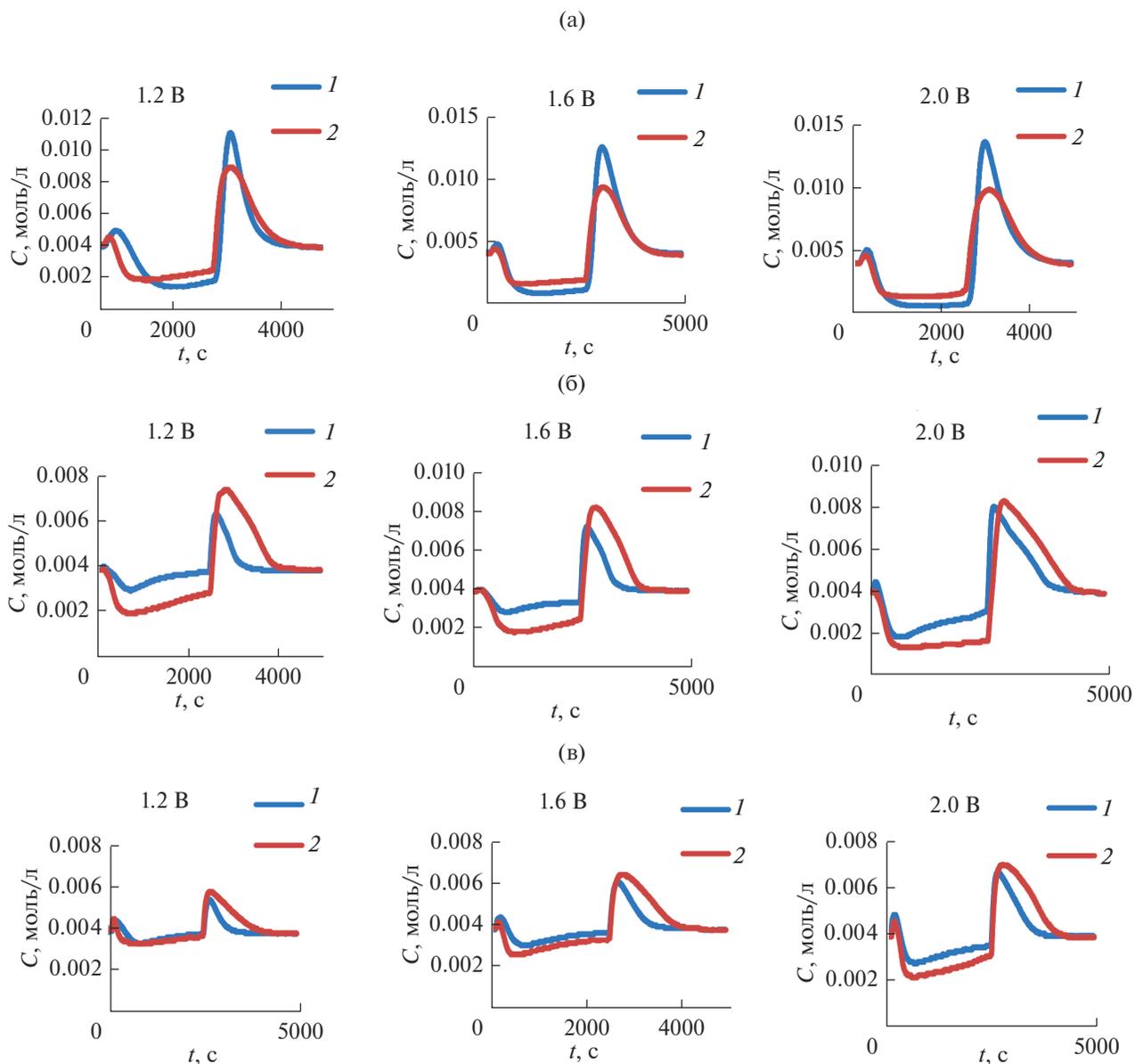


Рис. 8. (а) Зависимости концентрации КСl от времени деионизации и концентрирования для потока $2.5 \text{ см}^3/\text{мин}$ для ЕДВ с спрессованной (1) и с полосатой (2) мембраной; (б) зависимости концентрации КСl от времени деионизации и концентрирования для потока $10 \text{ см}^3/\text{мин}$; (в) зависимости концентрации КСl от времени деионизации и концентрирования для потока $15 \text{ см}^3/\text{мин}$ для ЕДВ с спрессованной (1) и с полосатой (2) мембраной.

$$W_{\text{ЕДВ}}^* = W_{\text{ЕДВ}} / \Delta C. \quad (6)$$

Было установлено, что при малой скорости потока ($2.5 \text{ мл}/\text{мин}$) величина $W_{\text{ЕДВ}}^*$ меньше для

спрессованной мембраны, в то время как для больших скоростей потока ($10\text{--}15 \text{ мл}/\text{мин}$) удельный расход энергии меньше для полосатой мембраны. Степень деионизации γ для малых скоростей потока больше для спрессованной мембра-

Таблица 5. Величины степени деионизации для скорости потока $w = 2.5 \text{ см}^3/\text{мин}$

$U, \text{ В}$	1.2	1.4	1.6	1.8	2.0
Спрессованная мембрана	0.626	0.774	0.810	0.856	0.866
Полосатая мембрана	0.544	0.597	0.620	0.658	0.679

Таблица 6. Величины степени деионизации для $w = 5 \text{ см}^3/\text{мин}$

$U, \text{ В}$	1.2	1.4	1.6	1.8	2.0
Спрессованная мембрана	0.365	0.467	0.531	0.627	0.688
Полосатая мембрана	0.366	0.471	0.515	0.638	0.673

Таблица 7. Величины степени деионизации для $w = 10 \text{ см}^3/\text{мин}$

$U, \text{ В}$	1.2	1.4	1.6	1.8	2.0
Спрессованная мембрана	0.248	0.282	0.280	0.409	0.547
Полосатая мембрана	0.496	0.531	0.558	0.579	0.676

ны, а для больших скоростей потока больше для полосатой мембраны. Эти факты иллюстрируются рис. 8а–8в и табл. 5–12, в которых приведены величины степени деионизации а также величины удельного расхода энергии на деионизацию для разных напряжений и скоростей потока $w = 2.5, 10$ и $15 \text{ см}^3/\text{мин}$.

Из этих данных следует, что для получения чистой питьевой воды с учетом производительности установки ЕДВ намного предпочтительнее использовать полосатую мембрану. В этом случае имеют место большие величины степени деионизации и меньшие величины удельных затрат энергии.

3.2. Производительность деионизации

В целях оптимизации режимов работы ЕДВ были рассчитаны зависимости производительности P по удалению NaCl от скорости потока раствора v при разных напряжениях U . Величины P рассчитывались из зависимостей концентрации (NaCl) C от времени деионизации t (подобных рис. 8) по выражению

$$P = \int_0^t \frac{(C - C_{\text{исх}})dt}{\Delta t}, \quad (7)$$

где $C_{\text{исх}}$ – исходная концентрация, Δt – интервал времени от начала стадии деионизации до ее

окончания и начала стадии концентрирования. На рис. 9 приведены рассчитанные таким образом зависимости P от v для различных напряжений U для ЕДВ с полосатой мозаичной мембраной и $C_{\text{исх}} = 0.004 \text{ М NaCl}$. Как видим, эти зависимости имеют максимумы, что объясняется следующим образом. Как видно из табл. 5–8, наибольшие степени деионизации γ имеют место при малых скоростях потока, однако при этом наблюдаются минимальные величины производительности удаления соли в единицу времени. При очень больших величинах v , наоборот, имеют место очень малые величины γ , которые не компенсируются этими большими потоками. Этими двумя тенденциями и объясняются максимумы на кривых, изображенных на рис. 9. При построении этих кривых использовалось Δt – время, при котором кривая концентрации соли опускалась ниже исходной концентрации. Из этого рисунка видно, что для напряжений 1.2, 1.4, 1.6 В максимумы P имеют место при $v = 6 \text{ см}^3/\text{мин}$, а для $U = 2 \text{ В}$ максимум P имеет место при $v = 15 \text{ см}^3/\text{мин}$. Поскольку при одинаковых потоках величины P возрастают при увеличении напряжения, то максимальная производительность работы установки ЕДВ имеет место при напряжении 2 В и потоке раствора $15 \text{ см}^3/\text{мин}$.

Таблица 8. Величины степени деионизации для скорости потока $15 \text{ см}^3/\text{мин}$

$U, \text{ В}$	1.2	1.4	1.6	1.8	2.0
Спрессованная мембрана	0.152	0.153	0.165	0.254	0.323
Полосатая мембрана	0.164	0.222	0.320	0.409	0.470

Таблица 9. Величины удельного расхода энергии на деионизацию в Втч/моль для $w = 2.5 \text{ см}^3/\text{мин}$

$U, \text{ В}$	1.2	1.4	1.6	1.8	2.0
Спрессованная мембрана	31.8	31.0	35.1	45.8	67.0
Полосатая мембрана	39.5	49.9	55.6	64.5	90.0

Таблица 10. Величины удельного расхода энергии на деионизацию в Втч/моль для $w = 5 \text{ см}^3/\text{мин}$

$U, \text{ В}$	1.2	1.4	1.6	1.8	2.0
Спрессованная мембрана	35.6	38.8	40.5	48.7	61.9
Полосатая мембрана	34.3	46.7	44.3	33.5	39.5

Таблица 11. Величины удельного расхода энергии на деионизацию в Втч/моль для $w = 10 \text{ см}^3/\text{мин}$

$U, \text{ В}$	1.2	1.4	1.6	1.8	2.0
Спрессованная мембрана	57.2	37.5	53.5	56.6	57.1
Полосатая мембрана	12.7	15.4	19.1	17.9	18.2

Таблица 12. Величины удельного расхода энергии на деионизацию в Втч/моль для $w = 15 \text{ см}^3/\text{мин}$

$U, \text{ В}$	1.2	1.4	1.6	1.8	2.0
Спрессованная мембрана	69.5	101.4	114.3	107.6	111.7
Полосатая мембрана	41.7	42.7	25.6	33.3	31.9

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Была исследована емкостная деионизация воды (ЕДВ) с целью получения чистой воды. Для этого были применены катионо-анионообменные мембраны мозаичной структуры а также активированные угольные электроды. Мозаичные мембраны содержали катионообменные и анионообменные компоненты в матрицах на основе синтетических волокон. Способ получения прессованных мозаичных мембран включал в себя впрессовывание катионообменной и анионообменной мембран друг в друга. Другим способом было последующее образование полос катионообменника и анионообменника в волокнистой матрице (в полосатой мембране). Активирован-

ные угольные электроды и мозаичные мембраны обладали достаточными величинами удельной ионной поверхностной проводимости даже в чистой воде. Удельные энергозатраты составили 31.9 и 111.7 Вт-моль⁻¹ для установок ЕДВ, содержащих полосатые и прессованные мембраны, соответственно. Таким образом, полосатая мембрана была предпочтительна для получения чистой питьевой воды. Было установлено, что максимальная производительность работы установки ЕДВ с полосатой мозаичной мембраной имеет место при напряжении 2 В и потоке раствора 15 см³/мин.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФХЭ РАН им. А.Н. Фрумкина (регистрационный номер: АААА-А19-119041890032-6) а также в рамках выполнения проекта РФФИ № 19-08-00721.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Oren Y. // Desalination. 2008. V. 228. P. 10.
2. Avraham E., Noked M., Bouhadana Y. et al. // J. Electrochem. Soc. 2009. V. 156. P. 157.
3. Suss M.E., Baumann T.F., Bourcier W.L. et al. // Energy Environ Sci. 2012. V. 5. P. 9511.
4. Farmer J.C., Fix D.V., Mack G.V. et al. // "The Use of Capacitive Deionization with Carbon Aerogel Electrodes to Remove Inorganic Contaminants from Water," Low Level Waste Conference, Orlando, USA (1995).
5. Strathmann H. // Ion-Exchange Membrane Processes in Water Treatment Sustainability Science and Engineering, Elsevier Publ., 2010.
6. Rica R.A., Ziano R., Salerno et al. // Phys. Rev. Lett. 2012. V. 109. P. 156103.

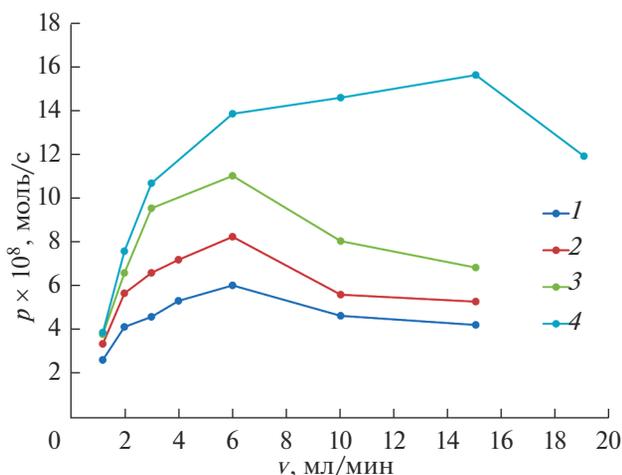


Рис. 9. Зависимости P от v для различных напряжений U . 1 – 1.2 В; 2 – 1.4 В; 3 – 1.6 В; 4 – 2.0 В $w(\text{NaCl}) = 0.004 \text{ М}$.

7. *Porada S., Zhao R., Van Der Wal et al.* // Prog. Mater. Sci. 2013. V. 58. P. 1388.
8. *Jande Y.A., Kim W.S.* // Desalination. 2013. V. 329. P. 29.
9. *Soffer A., Folman M.* // J. Electroanal. Chem. 1972. V. 38. P. 25.
10. *Li H., Pan L., Lu T. et al.* // J. Electroanal. Chem. 2011. V. 653. P. 40.
11. *Вольфкович Ю.М.* // Электрохимия. 2020. Т. 56. С. 20. [*Volkovich Yu.M.* // Russ. J. Electrochem. 2020. V. 56. P. 1.]
12. *Kang J., Kim T, Jo K. et al.* // Desalination. 2014. V. 352. P. 52.
13. *Kim T., Dykstra J.E., Porada S. et al.* // J. Colloid Interface Sci. 2015. V. 446. P. 317.
14. *Yang Li., She J., Jiansheng Li. et al.* // Carbon, 2017. V. 116. P. 21.
15. *Krüner B., Srimuk P., Fleischmann S. et al.* // Carbon. 2017. V. 117. P. 46.
16. *Choi S., Chang B., Kang J.H. et al.* // J. Membrane Sci. 2017. V. 541. P. 580.
17. *Andelman M.* // Separation and Purification Technology. 2011. V. 80. P. 262.
18. *Anderson M.A., Cudero A.L., Palma J.* // Electrochimica Acta. 2010. V. 55. P. 3845.
19. *Xu P., Jorg E., Drewes J.E. et al.* // Water Research. 2008. V. 42. P. 2605.
20. *Strathmann H.* // Ion-exchange membrane process: their principle and practical applications. Balaban Desalination pub. Hopkinton. USA. 2016.
21. *Liu S., Kyle C., Smith K.C.* // Electrochimica Acta. 2017. V. 230. P. 333.
22. *Yang S.C., Choi J., Yeo J. et al.* // Environ. Sci. Technol. 2016. V. 50. P. 5892.
23. *Biesheuvel P.M., Bazant M.Z., Cusick R.D. et al.* // Applied Physics. 2017. V. 16. P. 19.
24. *Xie J., Xue Y., He M.* // Carbon. 2017. V. 123. P. 574.
25. *Tang W., He D., Zhang et al.* // Water Research. 2017. V. 121. P. 302.
26. *Hassanvand A., Chen G.Q., Webley P.A. et al.* // Desalination. 2017. V. 417. P. 36.
27. *Conway B.E.* // Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications, Springer, 1999.
28. *Burke A.* // J. Power Sources. 2000. V. 91. P. 37.
29. *Вольфкович Ю.М., Сердюк Т.М.* // Электрохимия. 2002. Т. 38. С. 1043. [*Volkovich Yu.M., Serdyuk T.M.* // Russ. J. Electrochem. 2002. V. 38. P. 93.]
30. *Pandolfo A.G., Hollenkamp A.F.* // J. Power Sources. 2006. V. 157. P. 11.
31. *Sharma P., Bhatti T.S.* // Energy Conversion and Management. 2010. V. 51. P. 2901.
32. *Volkovich Yu.M., Bograchev D.A., Mikhailin A.A., Bagotsky V.S.* // J. Solid State Electrochem. 2014. V. 18. P. 1351.
33. *Вольфкович Ю.М., Мазин В.М., Уриссон Н.А.* // Электрохимия. 1998. Т. 34. С. 825. [*Volkovich Y.M., Mazin V.M., Urison N.A.* // Russian J. Electrochemistry. 1998. V. 34. P. 740.]
34. *Bagotsky V.S., Skundin A.M., Volkovich Yu.M.* // Electrochemical Power Sources. Batteries, Fuel Cells, Supercapacitors. Jhon Wiley & Sons Inc. Publisher. N.J. 2015.
35. *Andelman M.* // Separation and Purification Technology. 2011. V. 80. P. 262.
36. *Volkovich Yu.M., Rychagov A.Yu., Mikhailin A.A. et al.* // Desalination. 2018. V. 426. P. 1.
37. *Kardash M.M., Volkovich Yu.M., Tyurin I.A. et al.* // Petroleum Chemistry. 2013. V. 53. P. 482.
38. *Kardash M.M., Terin D.V.* // Petroleum Chemistry. 2016. V. 56. P. 413.
39. *Kardash M.M., Fedorchenko N.B., Epancheva O.V.* // Fibre Chem. 2002. V. 34. P. 466.
40. <http://www.kynol.de/pdf/>
41. *Volkovich Yu.M., Bagotzky V.S.* // J. Power Sources. 1994. V. 48. P. 339.
42. *Volkovich Yu.M., Filippov A.N., Bagotsky V.S.* // Structural properties of porous materials and powders used in different fields of science and technology. 2014. Springer Publisher. London.
43. *Volkovich Yu.M., Sakars A.V., Volinsky A.A.* // Int. J. Nanotechnology. 2005. V. 2. P. 292.
44. *Dzyazko Yu.S., Ponomaryova L.N., Volkovich Yu.M. et al.* // Microporous and Mesoporous Materials. 2014. V. 198. P. 55.
45. *Rouquerol J., Baron G., Denoyel et al.* // Pure Appl. Chem. 2012. V. 84. P. 107.
46. *Fedorchenko N.B., Kardash M.M., Fedorchenko A.A.* // Fibre Chemistry. 2003. № 5. P. 352.
47. ГОСТ 17552-72. Ионообменные мембраны. Методы измерения общей и равновесной обменной емкости. Москва. 1972.
48. *Berezina N.P., Kononenko N.A., Dyomina O.A. et al.* // Advances in Colloid and Interface Sci. 2008. V. 139. P. 3.
49. *Volkovich Yu.M., Bograchev D.A., Mikhailin A.A., Bagotsky V.S.* // J. Solid State Electrochem. 2014. V. 18. P. 1351.
50. *Kinoshita K.* // Carbon: electrochemical and physicochemical properties. New York, 1988.
51. *Тарасевич М.П.* // Электрохимия углеродных материалов. М.: Изд. "Наука", 1984.
52. *Вольфкович Ю.М., Михалин А.А., Рычагов А.Ю.* // Электрохимия. 2013. Т. 49. С. 667. [*Volkovich Yu.M., Mikhailin A.A., Rychagov A.Yu.* // Russ. J. Electrochemistry. 2013. V. 49. P. 594.]
53. *Volkovich Yu.M., Bograchev D.A., Mikhailin et al.* // Chapter 9. Nano-Optics, Nanophotonics, Nanomaterials, and Their Applications. Edited by Olena Fesenko and Leonid Fesenko. Shpringer publ. 2018. P. 127.
54. *Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А.* Электрохимия. "Химия". Москва. 2001.

НОВЫЕ ВЕЩЕСТВА,
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 541.124:542.952.6:547.313

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И БИОЦИДНЫЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ
НИКЕЛЬ–ОЛОВО И НИКЕЛЬ–ОЛОВО–ДИОКСИД ТИТАНА

© 2021 г. А. В. Пянко^{1,*}, И. В. Макарова¹, Д. С. Харитонов², И. С. Макеева³,
Д. С. Сергиевич¹, А. А. Черник¹

¹Белорусский государственный технологический университет,
ул. Свердлова, 13а, Минск, 220006 Беларусь

²Jerzy Haber Institute of Catalysis and Surface Chemistry of Polish Academy of Sciences,
Niezaropiniąjek, 8, Krakow, 30-239 Poland

³Киевский национальный университет технологий и дизайна,
ул. Немировича-Данченко, 2, Киев, 01011 Украина

*e-mail: hanna.pianka@mail.ru

Поступила в редакцию 12.05.2020 г.

После доработки 01.06.2020 г.

Принята к публикации 08.06.2020 г.

Методами сканирующей электронной микроскопии и элементного анализа изучены морфология и состав покрытий Ni–Sn и Ni–Sn–TiO₂. Изучено электрохимическое поведение полученных покрытий в 3% растворе NaCl. Показано влияние включения диоксида титана в состав покрытия Sn–Ni на механические и антибактериальные свойства. Установлены зависимости влияния времени инкубирования и воздействия ультрафиолетового излучения на концентрацию жизнеспособных клеток на поверхности покрытия Ni–Sn–TiO₂. На образцах покрытий Ni–Sn–TiO₂, осажденных в электролите с содержанием TiO₂ в количестве 2 г/дм³ концентрация жизнеспособных клеток *Staphylococcus aureus* уменьшается с 130 до 90 КОЕ/мл и с 70 до 30 КОЕ/мл без и при воздействии УФ излучения соответственно.

Ключевые слова: сплав никель–олово, диоксид титана, коррозия, биоцидные свойства

DOI: 10.31857/S0044185621010162

ВВЕДЕНИЕ

По данным Всемирной организации здравоохранения [1, 2], ежегодно в мире переносят инфекционные заболевания свыше 1 млрд человек, из которых, из-за вызванных осложнений умирает от 290 до 650 тыс. человек. Скорость распространения инфекционных заболеваний зависит от многих факторов [3–5]. Наиболее значимыми являются эпидемиологическая ситуация в стране, степень контагиозности заболевания и климатические условия. Степень контагиозности в свою очередь зависит от пути передачи заболевания, одним из которых является контактный путь [6, 7]. В данном случае возбудитель передается через кожные покровы при непосредственном соприкосновении или через поверхности общего пользования (поручни, ручки дверей и т.д.) [1–14]. Таким образом разработка нового класса металлических композиционных материалов, обладающих антибактериальными свойствами, является перспективным направлением в области материаловедения.

В качестве металлической основы для антибактериальных покрытий могут использоваться

композиционные материалы на основе Cu [15–18], Ni [19–23], Fe [19, 20]. Сплав никель–олово обладает высокой коррозионной стойкостью и не оказывает раздражающего действия на кожу человека [10–14]. В предыдущей работе [24] описаны механизм формирования сплава никель–олово, структура и морфология формирующегося покрытия. Данный сплав применяется в промышленности в качестве защитно-декоративного покрытия для изделий из меди и стали [25, 26].

В качестве инертной фазы для композиционных покрытий могут использоваться наночастицы TiO₂ [27–29], SiC [30, 31], Ag [32, 33]. Композиционные покрытия с внедрением таких наночастиц проявляют высокую эффективность против резистентных бактерий [13, 34–36] за счет подавления жизнедеятельности возбудителя инфекционной болезни в результате угнетения специфического для микроорганизмов метаболического процесса [7].

Ввиду уникальных свойств наноразмерный TiO₂ широко используется в качестве фотокатализатора для разложения органических загрязни-

телей и ингибиторов [37], модифицирующих микроорганизмы [38]. Широкое использование TiO_2 основано на его эффективной фотокаталитической активности [39–41] и высокой химической стабильности [42–44]. В работах [42–48] изучена его антибактериальная эффективность под действием УФ-излучения. Следует отметить, что оксид титана, который встречается в природе в различных модификациях (анатаз, рутил, брукит), как правило, не является фотокатализатором. Для придания фотокаталитических свойств TiO_2 должен быть синтезирован в определенных условиях и иметь наноразмерную структуру. В работах [39–41] отмечено, что наибольшей фотокаталитической активностью обладают частицы TiO_2 размером от 10 до 50 нм.

Таким образом, электрохимически сформированный сплав никель–олово обладает рядом преимуществ по сравнению с покрытиями индивидуальными металлами. Введение наноразмерного диоксида титана в структуру сплава позволит придать металлической поверхности ряд уникальных свойств. В связи с этим, целью данной работы являлось исследование механических, трибологических, коррозионных и антибактериальных свойств покрытий никель–олово и никель–олово–диоксид титана.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Покрытия никель–олово и никель–олово–диоксид титана электрохимически осаждали из электролитов в соответствии с методикой [24]. В качестве анодов использовали оловянные и никелевые пластины с соотношением площадей 1 : 5. Покрытия осаждали на медные и стальные пластины, предварительно подготовленные согласно ГОСТ 9.305–84.

Наноразмерный диоксид титана синтезировали прямым окислением порошкообразного металлического титана по методике [49]. В результате получали смесь двух полиморфных модификаций диоксида титана – анатаза и рутила, с размером частиц 30–50 нм [50].

Электрохимические измерения проводили с помощью потенциостата Autolab PGSTAT 302N в трехэлектродной ячейке с насыщенным хлоридсеребряным электродом сравнения и платиновым вспомогательным электродом. В качестве коррозионной среды использовали 3% раствор NaCl. Поляризационные кривые снимали при скорости развертки потенциала 1 мВ/с через 30 мин после опускания рабочего электрода в раствор хлорида натрия для установления стационарного потенциала. Спектры электрохимического импеданса регистрировали в диапазоне частот от 10 кГц до 0.01 Гц с амплитудой переменного напряжения 10 мВ. Снятие частотных спектров импеданса

проводили через 30 мин после выдерживания образца в исследуемом растворе. Обработку полученных данных проводили с использованием программного обеспечения Nova 2.1.

Морфологию поверхности полученных образцов изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе JEOL JSM–5610 LV и методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на микроскопе Nanosurf FlexAxiom с контроллером C3000 в прерывисто-контактном режиме “tapping mode” с использованием кремниевого кантиливера “n-тип” с радиусом острия иглы в пределах 8 нм (HQ:NSC15, MikroMasch). Элементный состав покрытий определяли методом энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (EDX) с использованием системы химического микрорентгеноспектрального анализа EDX JED-2201.

Адгезию покрытий Ni–Sn и Ni–Sn– TiO_2 к стальной подложке измеряли адгезиметром Defelsko Positest AT, а также испытывали методами нанесения сетки царапин и изгиба.

Микротвердость покрытий толщиной 20 мкм измеряли микротвердомером AFFRI-MVDM8 по ГОСТ 2999–75 при нагрузке на индентор 50 г.

Антибактериальные свойства покрытий изучали по отношению к грамположительным *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*, ATCC 6538) и грамотрицательным *Escherichia coli* (*E. coli*, ATCC 8739) бактериям. Перед антибактериальными исследованиями поверхность образцов стерилизовали в этаноле (70%) в течение 2 ч и сушили при комнатной температуре под УФ-облучением.

Тест-бактерии (одну колонию) переносили в пробирку с 2 мл питательного бульона (ПБ) и определяли количество бактерий. Жидкость с бактериями и ПБ разбавляли, чтобы полученный раствор содержал от 5.5×10^5 до 2.5×10^6 КОЕ/мл бактерий. Данный раствор использовали в качестве испытательной жидкости с бактериями. Жидкость объемом 0.1 мл высевали на испытуемый образец, накрывали пленкой, слегка прижимали, чтобы жидкость распределялась по всей поверхности. Облучение образца проводили в течение 1 ч при интенсивности ультрафиолетового излучения ~ 0.01 мВт/см² и температуре $20 \pm 1^\circ\text{C}$. Затем образцы промывали в стерильных полиэтиленовых упаковках содержащих 10 мл физиологического раствора и Тритон X-100 (концентрация 0.1%) в течение 10 мин. Смытую жидкость немедленно высевали на питательный агар. Отбирали стерильной пипеткой 0.1 мл смытой жидкости и вносили в чашку Петри. Втирали раствор в агаризованную среду, накрывали чашки крышкой и оставляли при комнатной температуре на 5 мин. Засеянные чашки помещали в термостат, где инкубировали их в течение 48 ч при температуре $30 \pm 1^\circ\text{C}$. Далее производили подсчет коли-

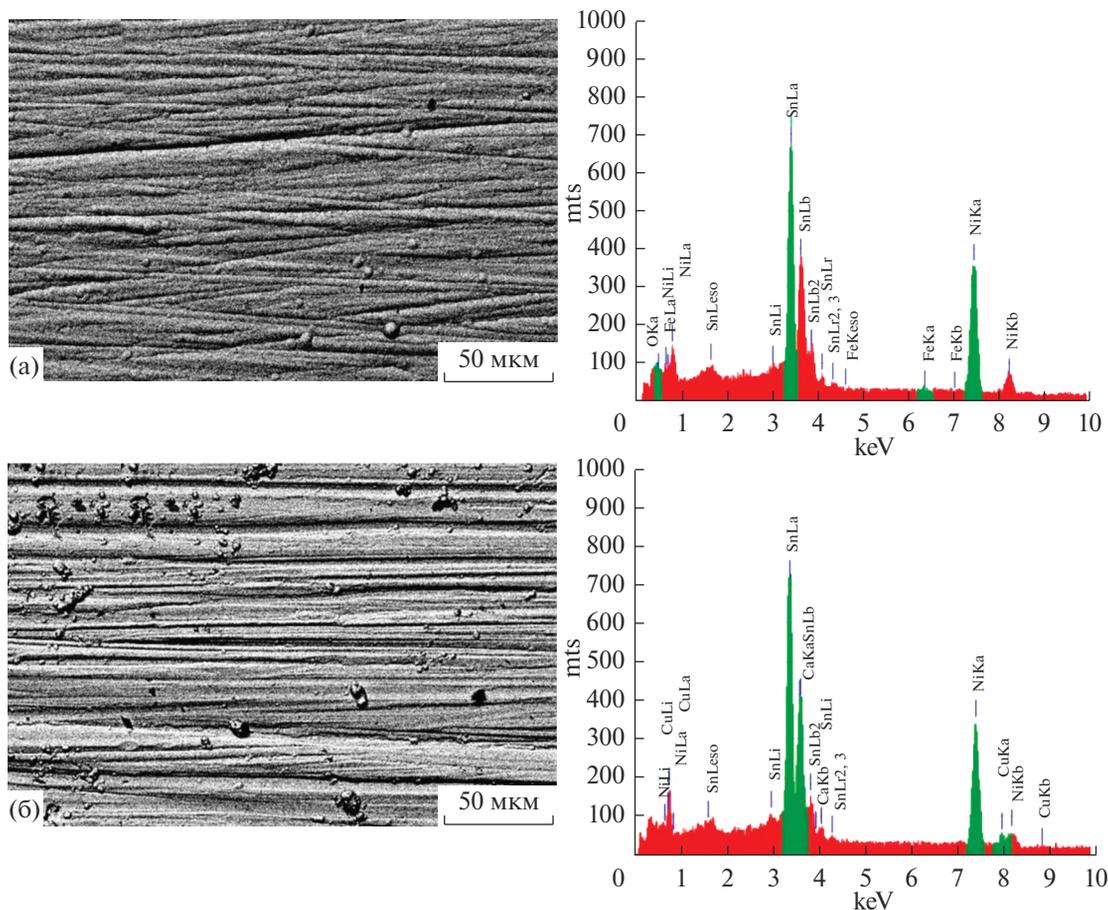


Рис. 1. Микрофотографии сканирующей электронной микроскопии и элементный анализ покрытия Ni–Sn (а) и Ni–Sn–TiO₂ (б).

чества образовавшихся колоний в чашках и устанавливали концентрацию бактерий в промывной жидкости.

Оценку антибактериальной активности проводили по показателю K_1 и K_2 :

$$K_1 = 100 \times (C_{\text{конт}} - C_{\text{обр}}) / C_{\text{конт}}, \quad (1)$$

$$K_2 = \lg(C_{\text{конт}} / C_{\text{обр}}), \quad (2)$$

где $C_{\text{конт}}$ – концентрация клеток после инкубирования на контрольном образце (КОЕ/мл); $C_{\text{обр}}$ – концентрация клеток после инкубирования на опытном образце (КОЕ/мл).

Оценку антибактериальной активности самих пластинок с нанесенным покрытием также проводили без воздействия УФ-излучения. Для этого стерильные пластинки помещали в пакетики с 20 мл предварительно разведенной до концентрации 10^5 КОЕ/мл культурой тест-бактерий (*S. aureus* и *E. coli*) и инкубировали в течении 4 и 12 ч при температуре 30°C. Затем проводили высеив из соответствующих разведений. Посевы инкубировали в течении 24 ч при температуре 30°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сплавы никель–олово (рис. 1а) и никель–олово–диоксид титана (рис. 1б) осаждаются в виде гладких, блестящих, хорошо сцепленных с основной покрытий с плотной равномерной структурой. Введение в электролит TiO₂ приводит к незначительному изменению характера покрытия, на поверхности наблюдается образование достаточно крупных сфероидов размером 6–8 мкм. По данным элементного анализа полученные покрытия Ni–Sn содержат 68–73 мас. % олова и 26–31 мас. % никеля. Данные соотношения являются оптимальным, так как в этом случае образуется механическая смесь NiSn₂ и Ni₃Sn₂ [24, 51].

Введение TiO₂ в электролит приводит к изменению структуры поверхности покрытия с укрупнением формирующихся на поверхности кристаллитов. Как следует из данных АСМ (рис. 2), увеличение содержания TiO₂ в электролите от 0 до 2 г/дм³ приводит к росту отдельных кристаллитов от 25 до 30 нм.

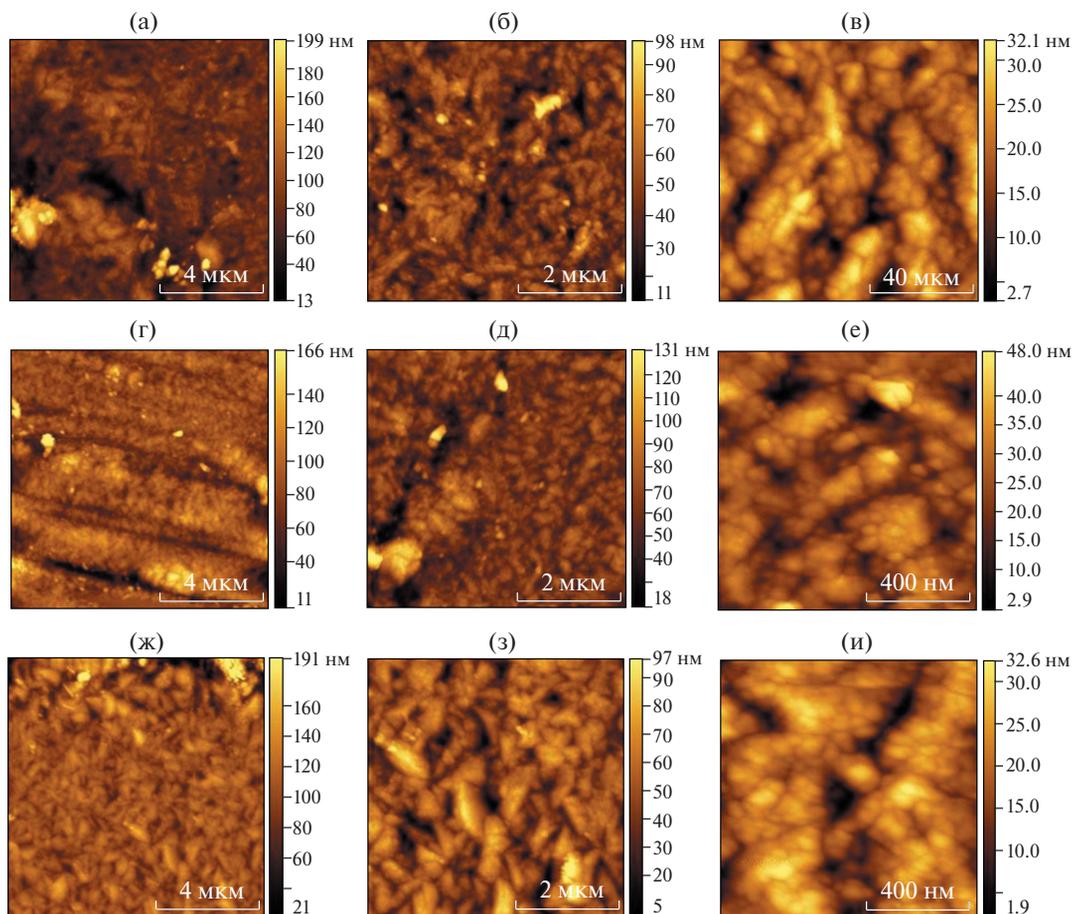


Рис. 2. АСМ-изображения покрытий Ni–Sn и Ni–Sn–TiO₂: Концентрация TiO₂, г дм⁻³: (а–в) – 0, (г–е) – 1, (ж–и) – 2.

Адгезия и микротвердость сплава Ni–Sn и Ni–Sn–TiO₂ представлены в табл. 1. Микротвердость покрытия Ni–Sn составила 405 HV, адгезия – 0.51 МПа/см². Введение в электролит TiO₂ в количестве 2 г/дм⁻³ приводит к росту микротвердости и адгезии до 439 HV и 0.65 МПа/см² соответственно.

Поляризационные кривые сплавов, полученные в 3% растворе NaCl представлены на рис. 3. Катодные участки поляризационных кривых практически совпадают, что свидетельствует о незначительном влиянии состава и структуры покрытия на катодный процесс.

На анодных участках поляризационных кривых наблюдается значительное отклонение в электроположительную сторону при введении в электролит TiO₂. Так, начало анодного процесса для образцов без и с TiO₂ наблюдается в диапазоне –50 и –25 мВ соответственно, при этом образцы сплава с TiO₂ обладают более положительным стационарным потенциалом. По мере сдвига потенциала в электроположительную область до значения +50 мВ для сплава никель–олово наблюдается область относительной пассивации в диапазоне потенциалов 50–300 мВ с углом накло-

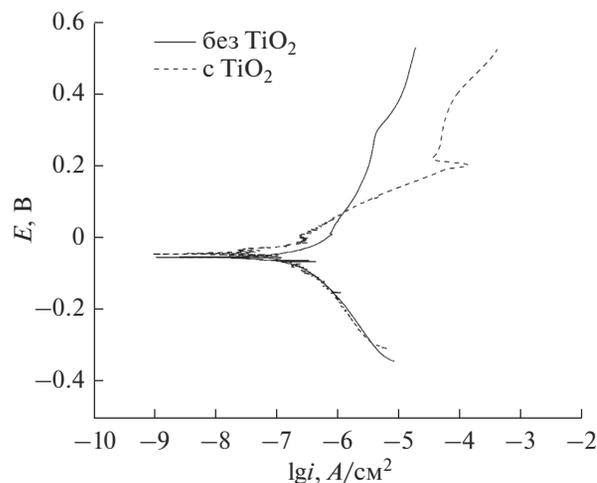


Рис. 3. Потенциодинамические поляризационные кривые сплавов Ni–Sn и Ni–Sn–TiO₂, полученные в 3% растворе NaCl.

Таблица 1. Свойства покрытий Ni–Sn и Ni–Sn–TiO₂

	Ni–Sn	Ni–Sn–TiO ₂
Микротвердость, HV	405	439
Адгезия, МПа/см ²	0.51	0.65

Таблица 2. Характеристики коррозионного процесса сплава Ni–Sn и Ni–Sn–TiO₂ (TiO₂ 2 г дм⁻³), полученные из анализа потенциодинамических поляризационных кривых

	b_a , В	a_a , В	$ b_k $, В	a_k , В	$i_{кор}$, А/см ²
Sn–Ni	0.0363	0.2072	0.0345	–0.3073	5.41×10^{-8}
Sn–Ni–TiO ₂	0.0354	0.221	0.0278	–0.2604	2.41×10^{-8}

на приблизительно 0.4 В. Введение в электролит TiO₂ приводит к активации поверхности в диапазоне потенциалов 0–0.2 В. На этом участке поляризационных кривых угол наклона составляет приблизительно 0.06 В. При потенциалах положительнее 0.2 В наблюдается область пассивации шириной 0.2–0.4 В. При этом плотность тока пассивации составляет 3.2×10^{-4} А/см². Область потенциалов положительнее 0.4 В характеризуются достаточно активным протеканием анодного процесса как для образцов Ni–Sn, так и для образцов Ni–Sn–TiO₂. Как следует из поляризационных кривых, введение диоксида титана в состав сплава Ni–Sn приводит к депассивации покрытия и способствует увеличению скорости анодного процесса.

Характеристики коррозионных процессов в 3% растворе хлорида натрия рассчитаны из поляризационных кривых и представлены в табл. 2. Плотность тока коррозии образцов, полученных из электролита с содержанием TiO₂ 2 г/дм³ уменьшается до 2.41×10^{-8} по сравнению с 5.41×10^{-8} А/см² для покрытия без диоксида титана.

Данные электрохимической импедансной спектроскопии (рис. 4) также свидетельствуют о большей коррозионной стойкости покрытий Ni–Sn–TiO₂. Диаграммы Найквиста, полученные для обоих типов покрытий в среде NaCl (рис. 4а), ха-

рактеризуются емкостной полуокружностью в области высоких и средних частот, которая характерна для процессов с лимитирующей стадией переноса заряда на границе раздела электрод–электролит [52–57].

На диаграммах Боде для фазового угла в области средних частот присутствует широкий пик, что свидетельствует об относительно высоких значениях емкостного сопротивления и стойкости покрытия к коррозии. На диаграммах для модуля импеданса (рис. 4б) видно, что сопротивление переноса заряда покрытий, полученных в присутствии TiO₂ (область низких частот) увеличивается от 3.30×10^4 до 8.95×10^4 Ом см².

Для количественного анализа параметров полученных спектров использовалась эквивалентная схема, представленная на рис. 4. В использованной схеме R_s соответствует сопротивлению коррозионной среды, контур R_1CPE_1 описывает параметры процесса коррозии в дефектах покрытия, а контур R_2CPE_2 – сопротивление переноса заряда и емкость двойного электрического слоя на границе электрод–электролит. Вместо элемента конденсатора C , в схемах использовался элемент постоянной фазы CPE, учитывающий шероховатость поверхности. Результаты подбора параметров эквивалентных схем спектров импеданса представлены в табл. 3. Для покрытия

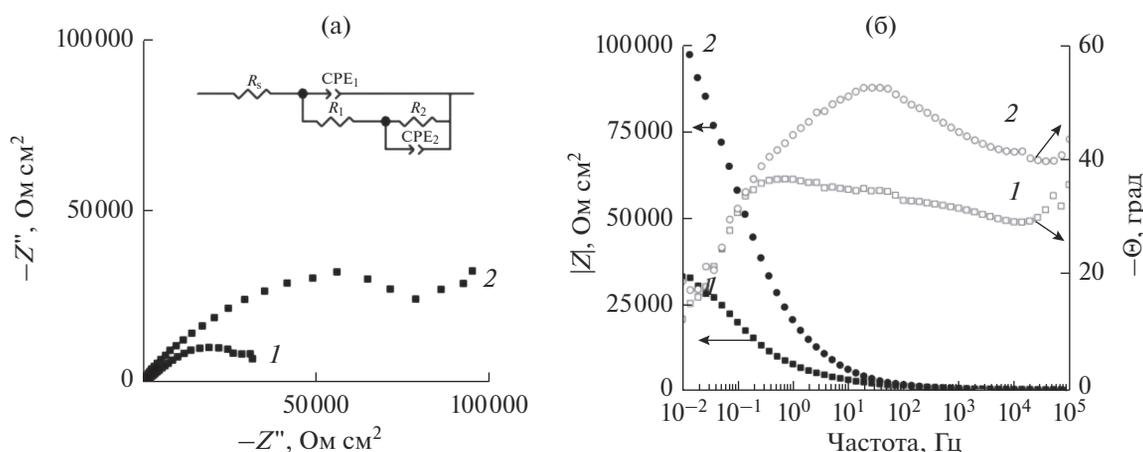


Рис. 4. Диграммы Найквиста (а) и Боде (б) сплава Ni–Sn (1) и Ni–Sn–TiO₂ (2), полученные в 3% растворе NaCl.

Таблица 3. Параметры эквивалентных схем спектров импеданса для покрытий Ni–Sn и Ni–Sn–TiO₂, полученных в 3% NaCl

Покрытие	R_s , Ом см ²	R_1 , Ом см ²	Y_1 , Ом ⁻¹ см ⁻² с ⁿ	n_1	R_2 , Ом см ²	Y_2 , Ом ⁻¹ см ⁻² с ⁿ	n_2
Ni–Sn	62.87	3.30×10^4	5.06×10^{-5}	0.42	3.32×10^4	2.0×10^{-5}	1
Ni–Sn–TiO ₂	29.78	8.95×10^4	1.63×10^{-5}	0.56	5.36×10^4	9.16×10^{-6}	1

Таблица 4. Концентрация жизнеспособных клеток *Staphylococcus aureus* на поверхности образцов (исходная концентрация: 5.6×10^5 КОЕ/мл)

Условия опыта	Концентрация TiO ₂ в электролите, г/дм ³	Концентрация, КОЕ/мл	K_1 , %
Без обработки УФ	0	1.3×10^2	–
	1	1.0×10^2	23.08
	2	9.0×10^1	30.76
После обработки УФ излучением (I ~ 0.01 мВт/см ² , 1 ч)	0	7.0×10^1	–
	1	2.0×10^1	71.43
	2	3.0×10^1	57.14

Ni–Sn–TiO₂ значения параметров R_1 и R_2 были выше, а параметров Y_1 и Y_2 – ниже, чем для покрытия Ni–Sn, что свидетельствует о большей

коррозионной устойчивости полученных композиций. Значения параметра n_1 для обоих покрытий близки к 0.5, что может свидетельствовать о протекании диффузионных процессов, вероятно, на дефектных участках покрытий.

Результаты исследований антибактериальных свойств полученных покрытий Ni–Sn и Ni–Sn–TiO₂ по отношению к бактериям *S. aureus* и *E. coli* представлены на рис. 5. Как следует из представленных данных присутствие в покрытии диоксида титана значительно уменьшает количество бактериальных колоний на поверхности образцов. Данная тенденция наблюдается как для *S. aureus*, так и для *E. coli*. Концентрация жизнеспособных бактерий *S. aureus* на поверхности образцов при облучении УФ-излучением интенсивностью 0.01 мВ/м² в течение 1 ч уменьшается от 130 до 70 КОЕ/мл (табл. 4). При облучении покрытий, полученных из электролита с 1 г/дм³ диоксида титана количество клеток уменьшается от 100 и до 20 КОЕ/мл. Это указывает на наличие антибактериального действия диоксида титана особенно при воздействии УФ. Для образцов, полученных в электролитах с 2 г/дм³ диоксида титана антибактериальный эффект увеличивается в 1.5 раза по сравнению с контрольным образцом.

Такое поведение образцов обусловлено, по всей видимости, фотокаталитической антибактериальной активностью композиционного электрохимического покрытия Ni–Sn–TiO₂ в присутствии УФ-излучения [43–45] за счет повреждения клеточных мембран бактерий из-за поглощения излучения внутриклеточными хромофорами.

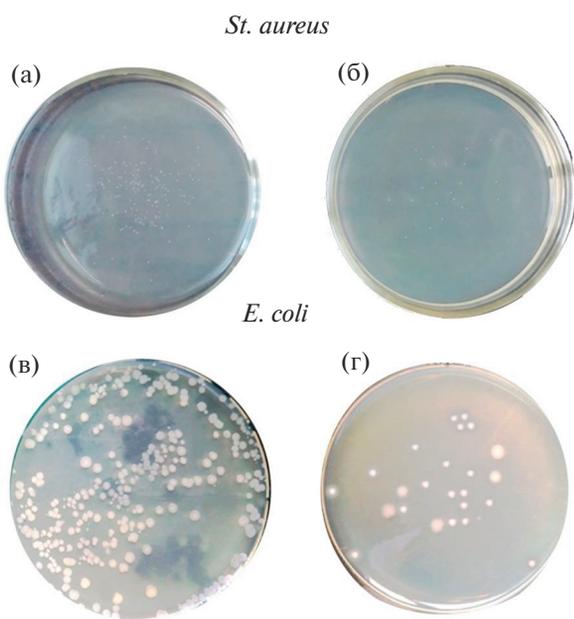


Рис. 5. Микрофотографии образцов колоний тест-бактерий (*St. aureus* и *E. coli*) после облучения УФ-излучением интенсивностью 0.01 мВ/м² течение 4 ч: (а) контрольного образца с покрытием Ni–Sn и тест-бактерией *St. aureus*; (б) образца покрытия Ni–Sn–TiO₂ после бактерицидного анализа тест-бактерией *St. aureus*; (в) контрольного образца с покрытием Ni–Sn и тест-бактерией *E. coli*; (г) образца покрытия Ni–Sn–TiO₂ после бактерицидного анализа тест-бактерией *E. coli*.

Таблица 5. Антибактериальная активность образцов по отношению к тест-бактериям при их инкубации в течение 4 и 12 ч

Концентрация TiO_2 в электролите, г/дм^3	<i>S. aureus</i>				<i>E. coli</i>			
	12 ч		4 ч		12 ч		4 ч	
	КОЕ/мл	K_2	КОЕ/мл	K_2	КОЕ/мл	K_2	КОЕ/мл	K_2
0	2.9×10^7	1.96	2.6×10^4	1.33	2.8×10^7	1.51	2.4×10^4	1.40
1	1.6×10^7	2.23	2.0×10^4	1.44	2.1×10^7	1.64	1.9×10^4	1.50
2	9.8×10^6	2.44	1.0×10^4	1.74	1.3×10^7	1.84	2.1×10^4	1.29
Контр. образец	2.7×10^9	—	5.6×10^5	—	9.2×10^8	—	6.1×10^5	—

Антибактериальная активность образцов по отношению к тест-бактериям при инкубации в течение 4 и 12 ч увеличивается с ростом содержания диоксида титана в покрытии как для *S. aureus*, так и для *E. coli* (табл. 5).

Показатель антибактериальной активности K_2 увеличивается от 1.4 до 1.5 для *E. coli* и от 1.33 до 1.7 для *S. aureus* при времени инкубирования 4 ч. С увеличением времени инкубирования K_2 также возрастает, достигая значения 1.84 для *E. coli* и 2.44 для *S. aureus* при концентрации диоксида титана в электролите 2 г/дм^3 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведенные исследования показали, что введение наноразмерного диоксида титана в структуру сплава никель—олово позволяет получать покрытия с повышенной твердостью, адгезией и коррозионной стойкостью. Микротвердость и адгезия покрытий Ni—Sn— TiO_2 составили 439 HV и 0.65 МПа/см^2 соответственно, а плотность тока коррозии уменьшилась до $2.41 \times 10^{-8} \text{ А/см}^2$. Полученное композиционное покрытие характеризуется высокой биоцидной активностью по отношению к бактериям *S. aureus* и *E. coli*.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследования выполнены при финансовой поддержке Министерства образования Республики Беларусь (грант “Электрохимические композиционные покрытия с фотокаталитическими свойствами на основе сплавов олова”).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кайгородова Т.В., Зимина Е.И., Иванов А.В. // Здравоохранение РФ. 2009. № 1. С. 23.
2. World Health Organization World health statistics 2018: monitoring health for the SDGs, sustainable development goals / Geneva: 2018. P. 64.
3. Beamer Paloma I., Plotkin Kevin R., Gerba Charles P. et al. // J. Occup. Environ. Hyg. 2015. V. 12. № 4. P. 266.
4. Julian T.R.A.O., Canales R.A.O., Leckie J.O. et al. // Risk Anal. 2009. V. 29. P. 617.
5. Nicas M., Best D. // J. Occup. Environ. Hyg. 2008. V. 5. P. 347.
6. Lopez G.U.P.H., Gerba C.P.H., Tamimi A.H. et al. // J. Appl. Environ. Microbiol. 2013. V. 79. P. 307.
7. Бартлетт Дж. Инфекции дыхательных путей / Пер. с англ. М.: Бином, 2000. С. 192.
8. Зайцев А.А., Клочков О.И., Миронов М.Б. и др. Острые респираторные вирусные инфекции: этиология, диагностика, лечение и профилактика / Пособие для врачей. Москва, 2008. С. 37.
9. Биличенко Т.Н., Чучалин А.Г. // Терапевт. арх. Т. 90. № 1. С. 22.
10. Woods J.B. // Biol. Weapons Def. N.J. 2005. P. 285.
11. Fluit A.C., Visser M.R., Schmitz F. // Clin. Microbiol. Rev. 2001. V. 14. № 4. P. 836.
12. Yim G., Wang H.H., Davies J. // Phil. Trans. R. Soc. B. 2007. V. 362. P. 1195.
13. Белобородов В.Б. // Con. Med. 2004. V. 6. № 1. P. 18.
14. Каркищенко Н.Н. // Биомедицина. 2009. № 1. С. 5.
15. Бабушкина И.В., Бородулин В.Б., Коршунов Г.В. и др. // Саратов. науч.-мед. журн. 2010. Т. 6, № 1. С. 11.
16. Зотова Е.С. // Дис. ... канд. техн. наук: 05.02.01. М.: Моск. гос. вечер. металлург. ин-т, 2008. 114 с.
17. Yin M., Wu C.K., Lou Y. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. № 26. P. 9506.
18. Reisse J., Francois H., Vandercammen J. et al. // Electrochim. Acta. 1994. № 39. P. 37.
19. Ероклинцев В.Н., Лукьянова В.О. // Тенд. развития науки и образования. 2017. № 28-2. С. 17.
20. Бабушкина И.В., Бородулин В.Б., Коршунов Г.В. // Клин. лаб. диагностика. 2008. № 9. С. 85.
21. Бабушкина И.В., Бородулин В.Б., Коршунов Г.В. и др. // Саратов. науч.-мед. журн. 2010. Т. 6. № 1. С. 11.
22. Makarova I.V., Kharitonov D.S., Dobryden' I.B. et al. // Russ. J. Appl. Chem. 2018. V. 91. P. 1441.

23. Makarova I., Dobryden' I., Kharitonov D. et al. // Surf. Coat. Technol. 2019. V. 380. P. 125063.
24. Пянко А.В., Макарова И.В., Харитонов Д.С. и др. // Неорг. матер. 2019. Т. 55. № 6. С. 609.
25. Kuznetsov B.V., Vorobyova T.N., Glibin V.P. // Met. Finish. 2013. V. 111. № 3. P. 38.
26. Шеханов П.Ф. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2017. Т. 60. № 10. С. 75.
27. Wagner V. Übersichtsstudie Wasserknappheit & Technologie. Dusseldorf, 2004. P. 194.
28. Park N.-G., Van de Lagemaat J., Frank A.J. // J. Phys. Chem. 2000. V. 104. № 38. P. 8989.
29. Smestad G., Bignozzi C., Smestad R.A. // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 1994. V. 32. Iss. 3. P. 259.
30. Mills A., Le Hunte S. // J. Photochem. Photobiol. A Chem. 1997. 108. P. 1.
31. Kikuchi Y., Sunada K., Iyoda T. et al. // J. Photochem. Photobiol. A Chem. 1997. V. 106. P. 51.
32. Hoffmann M.R., Martin S.T., Choi W. et al. // Chem. Rev. 1995. V. 95. P. 69.
33. Matsunaga T., Tomoda R., Nakajima T. et al. // Appl. Environ. Microbiol. 1988. V. 54. P. 1330.
34. Woods J.B. // Biol. Weapons Def. N.J. 2005. P. 285.
35. Fluit A.C., Visser M.R., Schmitz F. // Clin. Microbiol. Rev. 2001. V. 14. № 4. P. 836.
36. Ollis D.F., Al-Ekabi H. // Open J. Inorg. Chem. 1993. P. 511.
37. Xu M., Huang N., Xiao Z. et al. // Supramol. Sci. 1998. № 5. P. 449.
38. Freitas R.A., Jr. // Int. J. Surg. 2005. № 3. P. 243.
39. Murashkevich A.N., Alisienok O.A., Zharskiy I.M. et al. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2019. V. 92. P. 254.
40. Kutuzau M., Shumskaya A., Kaniukov E. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B. 2019. V. 460. P. 212.
41. Murashkevich A.N., Chechura K.M., Novitskaya M.S. et al. // Inorg Mater. 2018. V. 54. P. 1223.
42. Кузьмичева Г.М., Савинкина Е.В., Оболенская Л.Н. и др. // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 5. С. 919.
43. Ismagilov Z.R., Tsikoza L.T., Shikina N.V. et al. // Russ. Chem. Rev. 2009. V. 78. P. 873.
44. Герасименко Ю.В., Логачева В.А., Ховив А.М. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2010. Т. 12. № 2. С. 113.
45. Kim B., Kim D., Cho D. et al. // Chemosphere. 2003. V. 52. P. 277.
46. Modesa T., Scheffela B., Metzner Chr. et al. // Surf. Coat. Technol. 2005. V. 200. P. 306.
47. Kleiman A., Mrquez A., Lamas D.G. // Surf. Coat. Technol. 2007. V. 201. P. 86.
48. Nishimoto S., Ohtani B., Kaijiwara H. et al. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. I. 1985. V. 81. P. 61.
49. Коваленко И.В., Черненко Л.В., Хайнаков С.А. и др. // Укр. хим. журн. 2008. Т. 74. № 3–4. С. 52.
50. Коваленко И.В. / Дис. ... канд. хим. наук: 02.00.01. Киев, 2009. 130 с.
51. Kuznetsov B.V., Vorobyova T.N., Glibin V.P. // Met. Finish. 2013. V. 111. № 3. P. 38.
52. Антихович И.В., Харитонов Д.С., Черник А.А. и др. // Журн. прикл. химии. 2017. Т. 90. № 4. С. 469.
53. Winiarski J., Niciejewska A., Ryl J. et al. // Materials. 2020. V. 13. P. 924.
54. Wysocka I., Kowalska E., Ryl J. et al. // Nanomaterials. 2019. V. 9. P. 1129.
55. Miszczyk A., Darowicki K. // Anti-Corros. Methods Mater. 2011. V. 58. № 1. P. 13–21.
56. Rudoy V.M., Ostanin N.I., Ostanina T.N. et al. // Russ. J. Non-ferrous Metals. 2019. V. 60. P. 632–638.
57. Nikitin V.S., Rudoi V.M., Ostanina T.N. et al. // J. Anal. Chem. 2017. V. 72. P. 390–395.

НОВЫЕ ВЕЩЕСТВА,
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 544.546,546.56

РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ
ИОНОВ Cu^{2+} В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

© 2021 г. Г. Л. Быков¹, *, Б. Г. Ершов¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН), Ленинский пр., 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

*e-mail: bykov@ipc.rssi.ru

Поступила в редакцию 20.02.2020 г.

После доработки 02.03.2020 г.

Принята к публикации 02.03.2020 г.

При облучении ускоренными электронами водных растворов солей меди, содержащих метиловый спирт, наблюдается образование осадка, содержащего металлическую медь и оксид одновалентной меди Cu_2O в соотношении масс 75.2 и 24.8% соответственно. Изучен процесс выделения металла и его свойства. Радиационно-химический выход массы выделившегося осадка составляет $(7.2 \pm 0.2) \times 10^{-3}$ г/кГр. Обоснована эффективность радиационного способа восстановления меди из водных растворов ее солей. Метод может быть перспективным для получения осадков чистых и аморфных металлов, а также для очистки водных стоков, содержащих токсичные переходные металлы.

Ключевые слова: радиационно-химическое восстановление, медь, водные стоки

DOI: 10.31857/S0044185621010058

ВВЕДЕНИЕ

Восстановление ионов переходных металлов в водных растворах их солей представляет значительный интерес по нескольким причинам. Во-первых, таким способом можно получать высокодисперсные и чистые осадки с большой поверхностью и высокой реакционной способностью для последующего применения в катализе, электронике и синтезе новых материалов. Во-вторых, использовать его как метод очистки водных стоков от токсичных металлов и органических примесей.

Ранее нами был разработан метод выделения чистых осадков кадмия и свинца [1–4] при облучении ускоренными электронами водных растворов их солей, содержащих органические соединения. В присутствии метилового спирта, в частности, были получены осадки металлов с плотностями 1.17 и 1.1 г/см³ и пористостью 86.5 и 90.3%, соответственно. Они имели большие площади поверхности [4]. Был изучен процесс осаждения металлов и рассчитаны радиационно-химические выходы, которые составили $(1.7 \pm 0.2) \times 10^{-2}$ и $(3.4 \pm 0.3) \times 10^{-2}$ г на 1 кГр для кадмия и свинца, соответственно. Разработанный подход можно рассматривать как практический способ выделения осадков чистых и аморфных металлов из водных растворов их солей.

В отличие от кадмия и свинца медь характеризуется переменной степенью окисления +1 и +2. Это должно было, по-видимому, оказать влияние на особенности ее радиационно-химического восстановления из водных растворов ее солей и состав образующихся продуктов. Настоящая работа ставит своей задачей изучить влияние этого фактора на состав и свойства осадков меди, получаемых при облучении ускоренными электронами водных растворов ее солей, содержащих метиловый спирт.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовались реактивы: сернокислая медь $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ марки “ос. ч.”, метиловый спирт (HPLC grade, “Fisher Chemical”) и трижды дистиллированная вода.

Растворы облучались на линейном ускорителе УЭЛВ-10-10-С-70 с энергией электронов 5 МэВ. Объем раствора для облучения составлял 30 мл. Результаты экспериментов пересчитывались на 1 л раствора.

Доза облучения составляла от 10 до 80 кГр. Облучение производилось в стеклянных ампулах размером 3 × 9.5 см и объемом 100 мл с возможностью отбора проб газовой фазы. Ампулы вакуумировались.

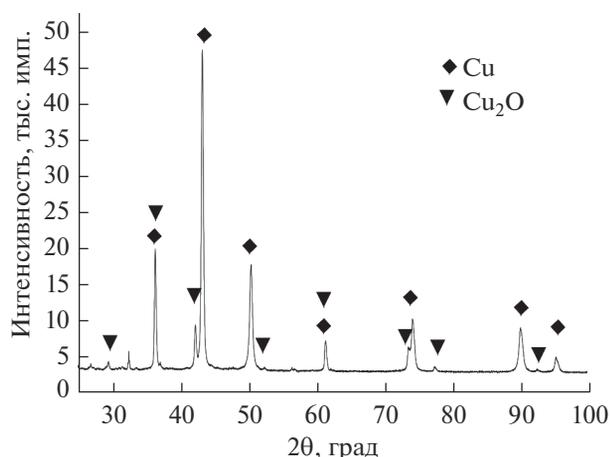


Рис. 1. Рентгенограмма осадка. Раствор: 0.1 М CuSO_4 и 1 М CH_3OH . Поглощенная доза 42 кГр.

Рентгенофазовый анализ проводился на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 с использованием медного излучения. Фотографии поверхности частиц получены на бинокулярном микроскопе Revelation III (LW Scientific, US).

Количество водорода определялось по градуировочному графику на хроматографе Chrom 5 (Laboratorni pristroje, Praha) с катарометром в качестве детектора на колонке с цеолитом Ca 5 Å, длиной 2 м.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

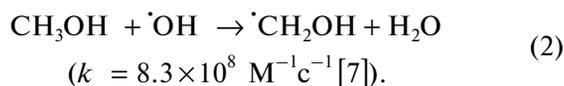
После облучения ускоренными электронами водный раствор 0.1 М CuSO_4 , содержащий 1 М CH_3OH , изменял исходную синюю окраску на желто-зеленую. В стеклянной ампуле выделялся осадок красного цвета, который постепенно оседал на дно в течение примерно двух часов. Рентгенофазовый анализ показал, что осадок после высушивания в вакууме состоит на 75.2% из металлической меди и на 24.8% из закиси меди Cu_2O (рис. 1).

Желто-зеленый цвет раствора постепенно изменяется и спустя 2 ч практически он становился голубым по завершению процесса образования осадка. Изменение окраски раствора вызвано тем, что процесс восстановления ионов меди и выделение осадка является стадийным. При восстановлении иона Cu^{2+} образуется ион Cu^+ , который гидролизует далее с образованием неустойчивого гидроксида одновалентной меди желтого цвета – CuOH [5]. На следующем этапе возникает металлическая медь. Восстановление ионов Cu^{2+} можно описать следующей совокупностью реакций. При радиолитическом разложении водного раствора в нем генерируются активные частицы радикальной природы – продукты распада воды [6, 7]:

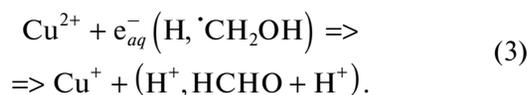
– гидратированный электрон (e_{aq}^-) и атом водорода (H), обладающие высоким восстановительным потенциалом (–2.7 и –2.3 В [8]), а также гидроксильный радикал (OH), имеющий, напротив, высокий окислительный потенциал (2.9 В [8]) и молекулярные продукты – водород и пероксид водорода.



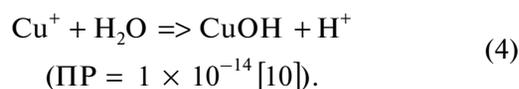
Присутствие метилового спирта благоприятствует трансформации сильного окислителя – радикала OH в органический радикал CH_2OH , который уже обладает свойствами сильного восстановителя (–1.0 В [8]).



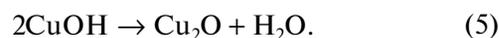
Таким образом, в результате действия радиации на водный раствор, содержащий метиловый спирт, в нем образуются радикалы (e_{aq}^- , H и CH_2OH), способные восстанавливать ионы меди Cu^{2+} ($E^0[\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+] = 0.153 \text{ В}$ [9]) в реакциях одностороннего переноса:



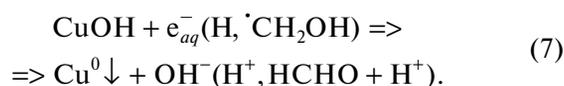
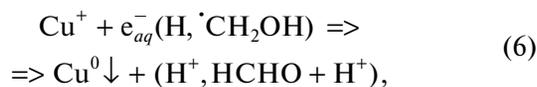
Ионы Cu^+ гидролизуются в воде [5]:



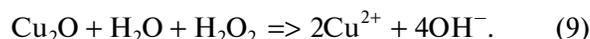
Соединение CuOH неустойчиво и медленно разлагается с образованием оксида Cu_2O [5]:



Металлическая медь возникает преимущественно в результате протекания следующих реакций ($E^0[\text{Cu}^+/\text{Cu}^0] = 0.521 \text{ В}$ [9]):



Соединения CuOH и Cu_2O частично окисляются образующимся при радиолитическом разложении воды пероксидом водорода, что обуславливает изменение желтого цвета раствора на голубой, свойственный ионам Cu^{2+} :



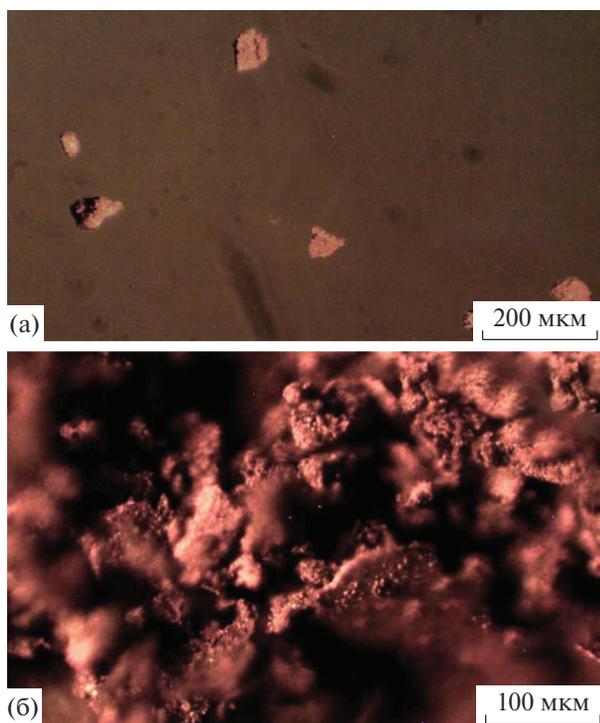


Рис. 2. Микрофотографии осадка: (а) сразу после облучения раствора 0.1 М CuSO_4 , содержащего 1 М CH_3OH , до дозы 42 кГр, (б) по завершении образования осадка. Увеличение 200.

На микрофотографии (рис. 2а) при увеличении в 200 раз видно, что на начальной стадии облучения образуются частицы размером до 10 мк. Это частицы меди. Атомы меди слипаются и укрупняются. На рис. 2б – частицы осадка на конечном этапе. Видно, что крупные частицы размером до 0.2 мм обрамлены мелкими частицами размером порядка 1–5 мк. По-видимому, на поверхности крупных частиц металлической меди происходит нуклеация CuOH и образование частиц Cu_2O .

После завершения процесса образования осадка в течение примерно 2–4 ч он представляет собой тонко диспергированный порошок красно-коричневого цвета (рис. 3).

При восстановлении ионов Cu^{2+} в водных растворах 0.1 М CuSO_4 , содержащих 1 М CH_3OH , масса образующихся соединений Cu и Cu_2O увеличивается, а значение рН растворов уменьшается (табл. 1) с увеличением поглощенной дозы.

Массы Cu и Cu_2O рассчитывались с учетом их соотношения из анализа рентгенограмм. Видно (табл. 1), что масса меди примерно втрое больше массы закиси меди и это соотношение сохраняется в изученном диапазоне поглощенных доз. Согласно данным, представленным на рис. 4, суммарная масса осадка, как и в отдельности массы



Рис. 3. Осадок меди. Раствор: 0.1 М CuSO_4 и 1 М CH_3OH . Поглощенная доза 63 кГр.

Cu и Cu_2O , пропорционально увеличиваются с увеличением поглощенной дозы.

В процессе радиационно-химического восстановления ионов Cu^{2+} в водном растворе образуются водород и ионы H^+ . Вследствие короткого импульсного облучения (не более 5 мин) раствор вначале пересыщается образующимся водородом, который далее постепенно выделяется в свободный объем ампулы. Подкисление раствора объясняется аккумулярованием электронов ионами Cu^{2+} (реакции (3), (6) и (7)) при их восстановлении и выделении осадка металла. Чем больше поглощенная доза, тем больше металла образуется и тем сильнее подкисляется раствор (табл. 1). Процесс выделения водорода в результате радиолиза воды (реакция (1)) в свободный объем ампулы растянут во времени (рис. 5). Чем больше поглощенная доза, тем более пересыщается раствор газом и тем быстрее происходит выделение водорода. Завершается процесс газовыделения примерно за 0.5–1 час.

Таблица 1. Изменение рН раствора 0.1 М CuSO_4 , содержащего 1 М CH_3OH , массы осадка и радиационно-химического выхода Cu и Cu_2O от поглощенной дозы

Доза		21 кГр	42 кГр	63 кГр
рН ₀		4.14	4.14	4.14
рН _к		2.42	1.90	1.80
Масса, г/л	Cu	0.138	0.287	0.451
	Cu_2O	0.045	0.094	0.149
G молек/100	Cu	0.98	1.037	1.087
	Cu_2O	0.145	0.150	0.159

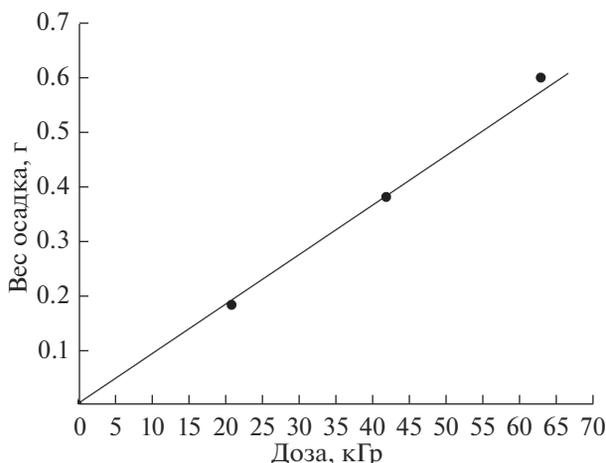


Рис. 4. Зависимости массы осадка меди и закиси меди от поглощенной дозы, выделившихся из 1 л раствора 0.1 М CuSO_4 и 1 М CH_3OH .

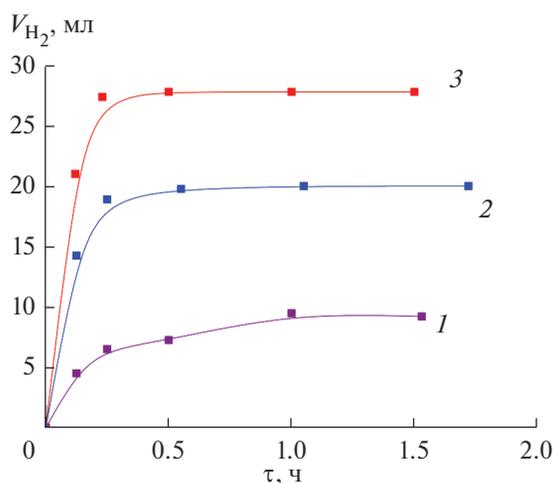


Рис. 5. Выделение водорода от времени после облучения из 1 л раствора: 1 – 21 кГр, 2 – 42 кГр, 3 – 63 кГр. Раствор: 0.1 М CuSO_4 и 1 М CH_3OH .

На рис. 5 представлена зависимость объема образовавшегося водорода от дозы облучения, которая носит линейный характер, т.е. с увеличением дозы пропорционально возрастает количество газа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, облучение ускоренными электронами раствора сернокислой меди в присутствии метилового спирта инициирует восстановление Cu^{2+} и в осадок выделяются металлическая медь и оксид меди Cu_2O в соотношении 75.2 и 24.8% соответственно. Радиационно-химический выход, рассчитанный как число атомов меди, выделившихся в осадок при поглощении 100 эВ энергии ионизирующего излучения, не зависит

от дозы облучения в изученном интервале вплоть до 80 кГр и составляет 1.0 ± 0.1 и 0.3 ± 0.01 ат/100 эВ, соответственно. В ходе облучения образуется водород с выходом 0.21 ± 0.01 молек/100 эВ. Выделяющийся осадок включает относительно крупные частицы меди размером до 0.2 мм, обрамленные мелкими частицами Cu_2O размером 1–5 мк. Необходимо отметить, что были выполнены отдельные опыты с использованием вместо метилового спирта других органических соединений (спирты, органические кислоты и др.). При этом были получены практически те же результаты по осадкообразованию меди и закиси меди. Это объясняется тем, что во всех случаях происходила трансформация окислительных гидроксильных радикалов $\cdot\text{OH}$ в органические радикалы восстановительной природы.

Радиационно-химический метод восстановления ионов токсичных металлов и выделения их в осадок (на примере меди) в водных средах, содержащих ядовитые органические загрязнители (в нашем случае таковым соединением был метиловый спирт) может быть использован для очистки водных стоков. Этот метод может быть также перспективным для получения осадков чистых и аморфных металлов из водных растворов их солей.

Работа выполнена на линейном ускорителе УЭЛВ-10-10-С-70 в ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Быков Г.Л., Макаренков В.И., Ершов Б.Г.* // Журн. прикладной химии. 2018. Т. 91. Вып. 4. С. 484–489. DOI: 007.001.0044-4618.2018.091.004.4
2. *Bykov G.L., Makarenkov V.I., Ershov B.G.* // Russian journal of applied chemistry. 2018. V. 91. С. 555–559. WOS:000436895300004. <https://doi.org/10.1134/S1070427218040043>
3. *Ershov B.G., Bykov G.L.* // Radiation Physics and Chemistry. 2018. V. 153. P. 245–250. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2018.10.006>
4. *Быков Г.Л., Ершов Б.Г.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2020. Т. 56. № 4. С. 422–427.
5. *Третьяков Ю.Д., Мартыненко Л.И., Григорьев А.Н.* Неорганическая химия. Т. 2. Химия, М., 2001. с. 498.
6. *Ershov B.G., Gordeev A.V.* // Radiat. Phys. Chem. 2008. V. 77. P. 928–935. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2007.12.005>
7. *Buxton G.V., Greenstock C.L., Helman W.P., Ross A.B.* // J. Phys. Chem. Ref. 1988. V. 17. P. 513–886. <https://doi.org/10.1063/1.555805>
8. *Wardman P.* // J. Phys. Chem. Ref. 1989. V. 18. № 4. P. 1637–1755. <https://doi.org/10.1063/1.555843>
9. CRC Handbook of Chemistry and Physics. CRC Press, Boca Raton, FL. Petr Vanysek, Lide, D.R. (ed). 2005. P. 8–20.
10. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. Химия, М., 1971. С. 98.

НОВЫЕ ВЕЩЕСТВА,
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 541.28:621.039

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ РАДИОЛИЗА
СИСТЕМЫ “ТБФ–ИЗОПАР– HNO_3 ” ДО И ПОСЛЕ РЕГЕНЕРАЦИИ
КАРБОНАТАМИ ОРГАНИЧЕСКИХ ОСНОВАНИЙ

© 2021 г. З. В. Дживанова^{2, **}, М. И. Кадыко¹, Ю. В. Никитина¹,
А. В. Родин^{1, 2}, Е. В. Белова^{1, *}

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

²ФБУ Научно-технический центр по ядерной и радиационной безопасности,
ул. Малая Красносельская, 2/8, стр. 5, Москва, 107140 Россия

*e-mail: b1174@bk.ru

**e-mail: dzhivanova@secnrs.ru

Поступила в редакцию 25.09.2018 г.

После доработки 06.02.2020 г.

Принята к публикации 13.02.2020 г.

С помощью измерения гидродинамических характеристик (вязкость, плотность экстракционной смеси и межфазное натяжение) и определения состава продуктов деградации методами ИКС, ХМС и ЯМР оценена эффективность применения растворов метиламин и гуанидин карбонатов на стадии внутрициклового регенерации. Экспериментально доказано, что при использовании данных растворов достигается такая же эффективность, как при применении раствора гидрокарбоната натрия. Определены основные продукты радиационной деструкции экстракционной смеси “30% ТБФ в Изопар-М”, облученной после насыщения азотной кислотой: дибутилфосфорная и монобутилфосфорная кислоты, карбоновые кислоты, кетоны, карбонильные соединения и углеводороды.

Ключевые слова: отработавшее ядерное топливо, регенерация, три-н-бутилфосфат, изопарафиновый разбавитель, хромато-масс-спектрометрия

DOI: 10.31857/S0044185621010071

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время при переработке отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) применяют экстракционный метод (ПУРЕКС-процесс). Экстрагентом U и Pu служит три-н-бутилфосфат (ТБФ), обладающий высокой экстракционной способностью по отношению к актиноидам. Большой опыт использования ПУРЕКС-процесса показал его преимущества перед другими. Однако ТБФ обладает высокой вязкостью (3.31 сПз при 25°C) и плотностью, близкой к плотности воды, что затрудняет расслаивание водной и органической жидкой фаз. Для приготовления экстракционных смесей с приемлемыми гидродинамическими характеристиками (вязкость, плотность и поверхностное натяжение) используют 30–40%-ные растворы ТБФ в инертном разбавителе. В качестве последнего для новых радиохимических предприятий предполагают использовать разветвленный углеводородный разбавитель Изопар-М [1–3]. При облучении углеводородные разбавители в

контакте с азотной кислотой подвергаются окислению и нитрованию, что ведет к образованию соединений с карбонильными и карбоксильными группами, а также различных нитропроизводных углеводородов [4, 5], и, тем самым, ухудшению свойств экстракционной смеси.

При радиолизе и гидролизе ТБФ превращается в дибутил-, монобутилфосфорную кислоты, фосфорную кислоту и бутанол. Продукты радиолиза экстрагента и разбавителя образуют смешанные соединения. Основную роль в ухудшении гидродинамических характеристик экстракционной системы играют продукты радиационно-химического разложения углеводородных разбавителей, особенно карбоновые кислоты [6]. Образованные вследствие радиолиза легколетучие продукты (короткоцепочечные углеводороды, карбонильные соединения и спирты) могут значительно снизить нижний температурный предел распространения пламени (Тн) и температуру вспышки облучен-

ной экстракционной смеси, что делает ее взрывопожароопасной [7].

На существующих предприятиях для восстановления эксплуатационных характеристик экстракционной смеси проводят промывку раствором соды или щелочи. При этом удаляют, в основном, продукты разложения ТБФ – дибутилфосфорную и монобутилфосфорную кислоты в виде хорошо растворимых в воде натриевых солей и карбоновые кислоты. Имеются данные [8] об очистке экстракционной смеси от примесей щелочной или карбонатной промывкой с добавлением перманганата калия для окисления бутанола до масляной кислоты. Также показано, что использование гидрокарбоната натрия вместо карбоната натрия позволяет увеличить срок эксплуатации экстракционной смеси [9, 10].

В то же время, применение регенерирующих растворов с высоким содержанием катионов щелочных металлов способно привести к образованию трудноудаляемых солей высших карбоновых кислот, которые являются сильными эмульгаторами, а также приводит к образованию большого количества высоко солевых жидких радиоактивных отходов, требующих специальных матриц для иммобилизации. Поэтому задача поиска эффективных методов очистки облученной экстракционной смеси с использованием органических соединений, которые возможно безопасно окислить до газообразных продуктов без образования твердых РАО, остается актуальной.

Известно об использовании карбоната аммония для реэкстракции урана в гидрометаллургии урана [11]. Этот реагент не вызывает образования стойких эмульсий и при этом позволяет удалить дибутилфосфорную кислоту (ДБФК). Его недостаток – склонность к разложению с улетучиванием аммиака и углекислого газа из системы. Этот процесс протекает с заметной скоростью как на операции реэкстракции урана, так и в ходе регенерации экстракционной смеси. Также карбонат аммония показал не лучшие результаты по эффективности удаления легколетучих продуктов радиолитической экстракционной смеси [12], определяющих снижение показателей пожаровзрывоопасности. Все это указывает на необходимость выбора более подходящей соли для проведения межциклового регенерации.

Цель данной работы – оценка возможности применения гуанидин и метиламин карбонатов (карбонатов органических оснований) на стадии межциклового промывки облученных 30% растворов ТБФ в Изопаре-М и сравнение их регенерационной способности с гидрокарбонатом натрия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Облучение 30% растворов ТБФ в Изопаре-М, насыщенных 3 моль/л раствором азотной кислоты, проводили в непрерывном режиме до доз 250, 500, 750 кГр и 1 МГр на линейном ускорителе УЭЛВ-10-10-С70 ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН (энергия 8 МэВ, длительность импульса 6 мкс, частота повторения импульсов 300 Гц, ток пучка 200–800 мкА, частота вертикальной развертки пучка 1 Гц, ширина развертки – 245 мм). Для облучения использовали цилиндрические стеклянные ячейки объемом 200 мл, снабженные гидрозатвором. Для дозиметрии ускоренных электронов использовались пластинки из сополимера с феназиновым красителем (СО ПД (Ф)Р – 5/50).

С облученными до дозы 250, 500 и 750 кГр образцами проводили стадию реэкстракции 0.02 моль/л HNO_3 в делительной воронке со стеклянной мешалкой в три контакта при равных объемах органической и водной фаз и длительности каждого контакта 10 мин. После реэкстракции каждый раствор делили на 3 части и проводили регенерацию карбонатными растворами в делительной воронке со стеклянной мешалкой в два контакта по 10 мин при равных объемах органической и водной фаз. В качестве регенерирующих растворов использовали водные растворы 0.5 моль/л NaHCO_3 , 1 моль/л гуанидин карбоната и 1 моль/л метиламин карбоната. После всех работ определяли скорости расслаивания фаз экстракционной системы, межфазное натяжение на границе “органическая фаза–регенерирующий раствор” на различных стадиях обработки экстракционной смеси и динамическую вязкость органического раствора.

Измерение поверхностного натяжения проводили методом определения максимального давления в пузырьке органической фазы на границе с водно-солевым раствором с использованием видоизмененного прибора Ребиндера.

Содержание карбоновых кислот, кетонов и сложных эфиров в растворах после облучения и регенерации определяли методом ИК-спектрометрии с преобразованием Фурье. ИК спектры записаны на приборе IR Prestige-21 с преобразованием Фурье фирмы Shimadzu. В качестве источника инфракрасного излучения использовался гелий-неоновый лазер мощностью 0.5 мВт производства JDU Uniphase с длиной волны λ_w 632.8 нм. Схема записи спектров – однолучевая. Использовали кювету со стеклами KRS-5 с толщиной прокладки 0.129 мм (диапазон измерений 400–4000 cm^{-1}). Для количественного определения содержания продуктов использовалась стандартная процедура построения калибровочных зависимостей светопоглощения от навески стандартов (область со-

Таблица 1. Изменение плотности и вязкости органического раствора после стадии регенерации в зависимости от дозы облучения

D, кГр	Исходный раствор		Регенерация					
			0.5 моль/л NaHCO ₃		1 моль/л карбонатом гуанидина		1 моль/л карбонатом метиламина	
	η, мПа с	ρ, г/мл	η, мПа с	ρ, г/мл	η, мПа с	ρ, г/мл	η, мПа с	ρ, г/мл
0	2.3	0.828	—	—	—	—	—	—
250	2.3	0.849	2.4	0.839	2.3	0.800	2.4	0.820
500	2.9	0.853	2.6	0.844	2.5	0.830	2.6	0.842
750	3.0	0.851	2.7	0.844	2.7	0.844	2.6	0.845

блюдения закона Ламберта—Бера) [13]. В качестве стандартных соединений использовались: миристиновая кислота ($v_{\max} = 1730 \text{ см}^{-1}$); 4-метил-2-пентанон ($v_{\max} = 1720 \text{ см}^{-1}$); гексиловый эфир масляной кислоты ($v_{\max} = 1740 \text{ см}^{-1}$). Стандартное отклонение при определении концентраций продуктов методом ИК-спектроскопии не превышает 3%.

Процентное содержание ТБФ, ДБФК и МБФК определяли методом ЯМР-спектроскопии на ядре ³¹P с развязкой от протонов (мультиядерный импульсный спектрометр BRUKERAVANCE 400 при рабочей частоте для ядер фосфора 161.98 МГц для чистой жидкости с датчиком 5 mm BBO BB-1H/D Z3918/0123). Настройка однородности магнитного поля осуществлялась относительно капилляра с CD₃OD непосредственно для каждого образца. Спектры регистрировали при постоянной температуре внешней среды 27°C. Отнесение сигналов ДБФК и МБФК в ЯМР-спектрах исследуемых образцов было доказано совпадением их химических сдвигов при добавлении известной смеси этих кислот (в соотношении 1 : 7) к исследуемой пробе.

Легколетучие продукты радиолиза определяли методом хромато-масс-спектрометрии с использованием газового хроматографа фирмы Thermo Scientific серии Trace 1310 с масс-детектором с моноквадропольным анализатором и ионизацией электронным ударом (70 эВ). В рамках пробоподготовки образцы были нейтрализованы гидрокарбонатом натрия концентрацией 100 мг/мл, далее нейтрализованный образец разбавляли в ацетоне до получения концентрации 6.67 мг/мл.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

1. Влияние внутрициклового регенерации на гидродинамические характеристики облученной экстракционной смеси

Радиолиз раствора экстрагента сопровождается пенообразованием и возникновением стойких

эмульсий. Основными характеристиками, определяющими способность системы к расслаиванию, являются межфазное натяжение на границе органической и водной фаз, плотность и вязкость экстракционной смеси.

С увеличением поглощенной дозы облучения растет вязкость органического раствора и увеличивается его плотность (табл. 1) из-за накопления высокомолекулярных продуктов деградации экстракционной смеси. Такими высокомолекулярными продуктами могут быть полимеры, образованные за счет ассоциации молекул дибутилфосфорной кислоты, или гидрофобные продукты радиационно-индуцированного нитрования и полимеризации компонентов разбавителя [14].

После регенерации всеми промывными растворами плотность и вязкость органического раствора изменяются практически одинаково для доз облучения 500 и 750 кГр, что доказывает близкую регенерирующую способность у всех рассматриваемых промывных растворов.

В табл. 2 представлены результаты измерения межфазного натяжения. При дозе 250 кГр наибольшее межфазное натяжение имеет образец облученной экстракционной смеси, регенерированный 0.5 моль/л раствором гидрокарбоната натрия, а самое меньшее — образец, регенерированный 1 моль/л раствором метиламин карбоната. При дозе облучения 500 кГр все образцы имеют схожие величины межфазного натяжения. Однако при дозе облучения 750 кГр межфазное натяжение образцов, регенерированных солями органических оснований, выше, чем регенерированных раствором гидрокарбоната натрия. При этом разделение органической и неорганической фаз после стадии регенерации происходило примерно за одинаковое время. Только для дозы 750 кГр расслаивание протекало более медленно в случае использования раствора гидрокарбоната натрия.

Таблица 2. Величины межфазного натяжения на границе “экстрагент–солевой раствор” после стадии регенерации

<i>D</i> , кГр	Регенерация		
	0.5 моль/л NaHCO ₃ , $\sigma \times 10^{-5}$ Н м	1 моль/л гуанидин карбонат, $\sigma \times 10^{-5}$ Н м	1 моль/л метиламин карбонат, $\sigma \times 10^{-5}$ Н м
250	10.87	7.18	9.73
500	8.82	8.47	9.45
750	4.85	6.87	6.24

II. Исследование состава продуктов радиационно-химической деструкции экстракционной смеси “30% ТБФ в Изопар-М”

Состав продуктов радиолиза экстракционной смеси “30% ТБФ в Изопар-М”, облученной после насыщения 3 моль/л азотной кислотой, определяли с помощью трех методов: ИК-спектроскопия с преобразованием Фурье (для определения функциональных производных), ЯМР (для определения фосфорсодержащих продуктов радиолиза) и ХМС (для определения низкомолекулярных продуктов радиолиза).

Анализ ИК-спектров облученных растворов ТБФ в Изопаре-М проводился по общей спектральной составляющей отдельных фрагментов карбонильных соединений. Для образцов с различной дозой облучения наблюдается заметная разница в спектрах. Общая составляющая карбонильных соединений увеличивается с увеличением дозы облучения. Спектры подвергали математической обработке с применением построенных калибровочных зависимостей. Типичная картина ИК-спектров после облучения представлена на рис. 1. По мере облучения образуются и накапливаются соединения, которые влияют на общие

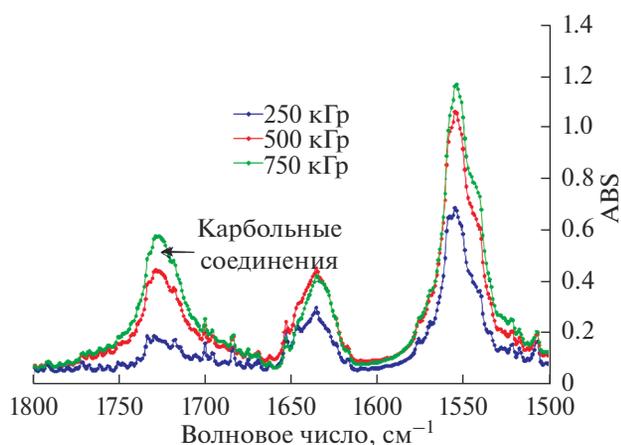


Рис. 1. ИК-спектры образцов экстракционной системы после облучения до доз 250, 500 и 750 кГр.

спектральные составляющие. Анализ спектров показывает присутствие в них R-COOH, R-COR₁, R-COOR₁. С увеличением дозы облучения концентрации карбоновых кислот, кетонов и сложных эфиров возрастают (табл. 3). Изменения концентрации карбоновых кислот от поглощенной дозы не линейны и с увеличением поглощенной дозы происходит их накопление в экстракционной смеси с возрастающей скоростью. Регенерация облученной экстракционной смеси снижает общее содержание карбоновых кислот, при этом полное удаление не наблюдается (рис. 2). Не удаляемые карбоновые кислоты могут помимо карбоксильной содержать другие функциональные группы, и являться продуктами полимеризации.

Известно, что при облучении экстракционной смеси образуются низкомолекулярные продукты [15], накопление которых определяли методом ХМС. При облучении до 1 МГр в экстракционной смеси вне зависимости от наличия предварительного насыщения азотной кислотой образуются алифатические углеводороды, бутанол и бутаналь

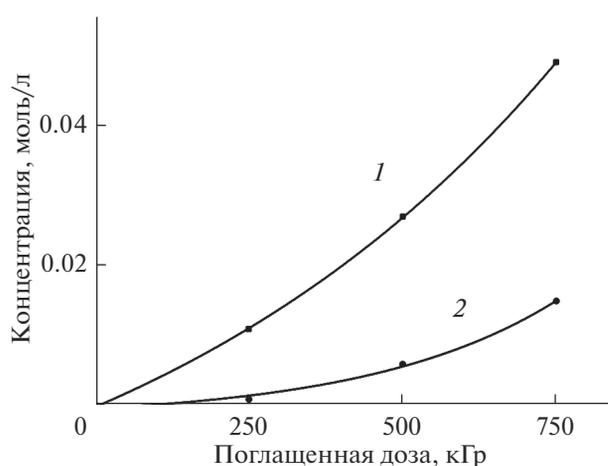


Рис. 2. Зависимость концентрации карбоновых кислот в смеси 30 об. % ТБФ в Изопаре-М от поглощенной дозы облучения ускоренными электронами: 1 – после облучения экстракционной смеси, 2 – после регенерации облученной экстракционной смеси раствором 1 моль/л карбоната метиламина.

Таблица 3. Концентрации функциональных групп продуктов деградации экстрагента до и после регенерации 0,5, 1 и 1 моль/л растворами гидрокарбоната натрия и гуанидин и метиламин карбонатов соответственно

	RCOOH, моль/л	RCOR ₁ , моль/л	RCOOR ₁ , моль/л
250 кГр			
После облучения	0.011	0.014	0.004
0.5 моль/л NaHCO ₃	0.001	0.014	0.003
1 моль/л гуанидин карбонат	0.001	0.013	0.003
1 моль/л метиламин карбонат	0.001	0.013	0.004
500 кГр			
После облучения	0.027	0.032	0.010
0.5 моль/л NaHCO ₃	0.007	0.015	0.003
1 моль/л гуанидин карбонат	0.005	0.018	0.003
1 моль/л метиламин карбонат	0.006	0.020	0.003
750 кГр			
После облучения	0.049	0.037	0.011
0.5 моль/л NaHCO ₃	0.012	0.027	0.004
1 моль/л гуанидин карбонат	0.012	0.027	0.004
1 моль/л метиламин карбонат	0.015	0.027	0.004

Таблица 4. Процентное содержание ТБФ и продуктов радиолита в растворе 30% ТБФ в Изапаре-М, насыщенном 3 моль/л HNO₃ в зависимости от дозы облучения

Доза, кГр	Процентное содержание, %			
	ТБФ	ДБФК	МБФК	прочие продукты
0	100	–	–	–
250	93.9	3.9	0.4	1.8
500	88.6	7.4	1.0	3.0
750	84.9	10.2	1.2	3.7

(табл. 6). Суммарное содержание всех легколетучих продуктов (со временем выхода до 3 мин) составило не более 1 мас. %.

С помощью метода ЯМР определили продукты разложения ТБФ. Данные по накоплению ДБФК и МБФК для 30% раствора ТБФ в Изапаре-М, насыщенного 3 моль/л азотной кислотой после облучения различными дозами ионизирующей радиации представлены в табл. 4. По мере разрушения ТБФ образуются фосфорные кислоты, содержание которых возрастают с ростом дозы облучения, что хорошо согласуется с данными работы [16].

III. Влияние внутрициклового регенерации на состав продуктов радиолита экстракционной смеси “30% ТБФ в Изапар-М”

Применение всех испытуемых карбонатных растворов приводит к одинаковому уменьшению

концентраций карбоновых кислот, кетонов и сложных эфиров в процессе регенерации экстракционной смеси. После регенерации содержание карбоновых кислот в экстракционной смеси снижается в 4–10 раз, причем наибольшее снижение имеет место при меньших значениях поглощенной дозы (табл. 3).

Процентное содержание фосфорсодержащих продуктов после регенерации облученных образцов представлено в табл. 5. Установлено, что все три промывных раствора полностью удаляют ДБФК и МБФК из облученных проб и частично снижают содержание других фосфорсодержащих продуктов деструкции экстракционной смеси.

Регенерация облученной до 1 МГр экстракционной смеси “ТБФ–Изапар-М” с использованием раствора метиламинкарбоната приводит к снижению низкомолекулярных легколетучих продуктов радиолита и повышает нижний темпера-

Таблица 5. Изменение содержания ТБФ в растворе 30% ТБФ в Изопаре-М, насыщенном 3 моль/л HNO_3 в зависимости от регенерационного раствора

Промывки	Доза, кГр	250	500	750
	содержание продукта, %			
0.5 моль/л NaHCO_3	ТБФ	97.6	95.2	94.9
	Прочие продукты	2.4	4.8	5.1
1 моль/л метиламин карбонат	ТБФ	98.0	95.9	94.7
	Прочие продукты	2.0	4.1	5.3
1 моль/л гуанидин карбонат	ТБФ	96.7	94.3	95.7
	Прочие продукты	3.3	5.7	4.3

Таблица 6. Анализ хроматограмм легколетучих продуктов радиолита облученной до 1 МГр смеси “30% ТБФ в Изопар-М”, где RT – время выхода, RI – индекс удерживания

Вещество	Бутан	Бутен	Бутаналь	Бутанол-1	н-Гептан	2,4-Диметилгексан	3-Метилгептан	н-Октан
RT, мин	0.46	0.47	0.60	0.73	0.82	0.95	1.17	1.37
RI	400	411	593	659	700	732	763	800

турный предел распространения пламени (Тн) на 5–13°C, что доказано в работе [12].

ВЫВОДЫ

В настоящем исследовании определено влияние внутрициклового регенерации водными растворами 0.5 моль/л NaHCO_3 , 1 моль/л гуанидин карбоната и 1 моль/л метиламин карбоната на состав и гидродинамические характеристики 30% раствора ТБФ в Изопаре-М.

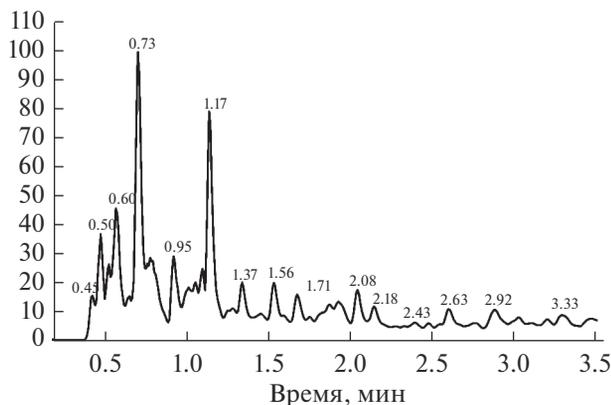
1. Проведен анализ облученной смеси “30% ТБФ в Изопар-М” и установлено, что среди продуктов деградации преобладают углеводороды, спирты, карбонильные соединения, сложные

эфирсы, карбоновые кислоты, фосфорсодержащие соединения.

2. Данные ЯМР-исследований показали, что относительная убыль ТБФ при поглощении дозы до 750 кГр составляет 15%, при этом образуются ДБФК и МБФК, а также не идентифицированные фосфорсодержащие соединения.

3. Все исследуемые регенерирующие растворы показали свою эффективность в удалении продуктов радиолита и повышении гидродинамических показателей. Регенерация облученной экстракционной смеси исследуемыми растворами в 4–10 раз снижает концентрацию карбоновых кислот.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 20-33-70032).

**Рис. 3.** Хроматограмма нейтрализованной пробы облученной до 1 МГр экстракционной смеси “30% ТБФ в Изопар-М”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Dzhivanova Z.V., Belova E.V., Tkhorzhnitskii G.P. et al.* // Radiochemistry. 2015. V. 57. Issue 2. P. 143–151.
2. *Алексеев В.Н., Марченко В.И., Двоеглазов К.Н. и др.* // Радиохимия, 2012. Т. 54. № 3. с. 227–231.
3. *Terentev S.* Full-fledged affination extractive-crystallizing platform for technology validation of the fast reactor spent fuel reprocessing on fast neutrons – the results of first experiments, IAEA-CN245-376, FR-17, Yekaterinburg, 2017.
4. *Егоров Г.Ф.* Радиационная химия экстракционных систем. М.: Энергоатомиздат, 1986. С. 208.
5. *Tripathi S.C., Bindu P., Ramanujam A.* // Separation Science and Technology. 2001. V. 36. № 7. P. 1463–1478.

6. *Wright A., Paviet-Hartman P.* // Separation science and technology. 2010. V. 45. P. 1753–1762.
7. *Назин Е.Р., Зачиняев Г.М.* Пожаровзрывобезопасность технологических процессов радиохимических производств. М.: НТЦ ЯРБ, 2009. С. 195.
8. *Громов Б.В., Судариков Б.Н., Савельева В.И. и др.* Химическая технология облученного ядерного горючего. М.: Атомиздат, 1971. С. 448.
9. *Dzhivanova Z.V., Belova E.V., Tkhorzhnitskii G.P. et al.* // Radiochemistry. 2015. V. 57. Issue 2. P. 143–151.
10. *Блажева И.В., Зильберман Б.Я., Шадрин А.Ю. и др.* // Патент RU № 2473144, бюл. № 2. 2013.
11. *Смирнов Ю.В., Ефимова З.И., Скороваров Д.И. и др.* Гидрометаллургическая переработка урановородного сырья. М.: Атомиздат, 1979. 280 с.
12. *Родин А.В., Скворцов И.В., Белова Е.В. и др.* // Радиохимия. 2020. Принята в печать.
13. *Dzhivanova Z., Kadyko M., Smirnov A. et al.* // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry Akademiai Kiado (Hungary). 2019. V. 321. № 2. P. 439–447.
14. *Tripathi S.C., Ramanujam A.* // Separation Science and Technology. 2003. V. 38. P. 2307–2326.
15. *Dewhurst H.A.* // n-Hexane Vapor. J. Am. Chem. Soc. 1961. V. 83. № 5. P. 1050–1052.
16. *Dzhivanova Z.V., Belova E.V., Tkhorzhnitskii G.P. et al.* // Radiochemistry. 2015. V. 57. Issue 2. P. 143–151.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ЗАЩИТЫ МАТЕРИАЛОВ

УДК 550.8.004

ПРОБЛЕМЫ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ В МУЛЬТИФАЗНЫХ ТРУБОПРОВОДАХ

© 2021 г. Г. Г. Исмаилов^{1,*}, Э. Х. Искендеров¹, Ф. Б. Исмаилова¹

¹Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности,
пр. Азадлыг, 20, Баку, Az1010 Азербайджан

*e-mail: asi_zum@mail.ru

Поступила в редакцию 15.05.2019 г.

После доработки 12.09.2020 г.

Принята к публикации 19.09.2020 г.

В статье проанализированы причины коррозионных и эрозионных процессов в мультифазных трубопроводных системах сбора-транспорта углеводородов промышленных технологических трубопроводов месторождений Азербайджана. При различных значениях начального давления и диаметра были вычислены оптимальные значения дальности перекачки гетерогенных продукций скважин с учетом изменений вязкости и рельефа трассы трубопроводов. Было исследовано влияние фракционного состава содержащихся в нефти механических примесей на эрозионно-коррозионные процессы в внутривидовых трубопроводах с учетом гидродинамики мультифазных потоков. Предложены конкретные возможные варианты снижения скорости динамической коррозии в мультифазных трубопроводах и утилизации отделившихся механических примесей и воды в промысловых условиях.

DOI: 10.31857/S0044185621010125

ВВЕДЕНИЕ

Добыча, сбор, подготовка и транспортировка углеводородов основаны на движениях мультифазных систем нефти, пластовой воды, нефте-газовых смесей и механических частиц, которые охватывают процессы, включающие подъем продукции скважин на поверхность земли, направление ее на пункты сепарации, разделение их на фазы и внутри промысловую транспортировку [1]. К проблемам добычи полезных ископаемых, связанных с мультифазностью продукции можно отнести: движение рабочей среды (продукта), пульсацию давления и других осложнений в сети сбора нефти, а также учет добываемого продукта, коррозию промышленно-технологических трубопроводов, использование мультифазных насосов и др.

На практике эксплуатации месторождений углеводородов, где осуществляется добыча и транспортировка нефти и газа одним из основных факторов является, возникновение разливов нефти в результате аварий в системе трубопроводов, которые негативно влияют на окружающую среду. Анализ показывает, что подавляющее большинство разрушения труб – это эрозия или разрушение эрозионно-коррозионного характера. Разрушение трубопровода происходит на его нижней

поверхности и в течении короткого времени разрушает стенку трубы [2, 3].

ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ

Статистика разрушения отдельных трубопроводов показывает, что транспортировка компонентов по отдельности по промышленным трубопроводам не представляет серьезной угрозы. В целом, согласно исследованиям по коррозионной активности, если нефть и газ не содержат газообразного сероводорода, они считаются средой с низкой коррозионной активностью. Как правило, скорость коррозии стальных труб не очень велика и составляет 0.1 мм/год. Пластовая вода, которая имеет высокий уровень минерализации, обладает умеренной коррозионной активностью в таких статических условиях. Скорость коррозии стальных конструкций в такой среде не превышает 0.3 мм/год. Относительно большая скорость коррозии наблюдается при транспортировке водоненфтяных эмульсий, в основном при меньших скоростях транспортировки и низких скоростях потока в промысловых трубопроводах. Скорость коррозии в это время достигает 3–5 мм/год, и это не случайно, т.к. эти трубопроводы могут разрушаться через 2–3 года.

Промысловый опыт также подтверждает, что при больших скоростях транспортировки сталь-



Рис. 1. Щелевая коррозия в технологических трубопроводах.

ные трубопроводы более устойчивы к коррозии. Согласно существующим фактам можно утверждать, что корреляция между скоростью коррозии и режимами движения потока значительно сильнее [4].

Недавние исследования показали, что щелевая коррозия в трубопроводе, наряду с общей коррозионной активностью, также связана с присутствием механических соединений в составе мультифазных нефтегазоводных смесей.

А при транспортировке газонефтеводных смесей скорость коррозии трубопроводов превышает 4–5 мм/год. Скорость коррозии может еще увеличиться для слоистых режимов течений водонефтяных эмульсий. Фактором, который играет наиболее важную роль, является изменения гидродинамического режима для таких потоков. Поэтому основными причинами щелевой коррозии в трубопроводах являются:

- общая коррозионная активность;
- наличие механических смесей в транспортируемых смесях нефти, газа и воды.

Авторы [4, 5] считают, что одним из методов защиты нефте- и газопроводов от разрушения является выбор гидродинамического режима, позволяющего избежать транспортировки мультифазной смеси в расслоенном виде.

Анализ и наблюдения показывают, что активные разрушения происходят чаще в начале восходящих участков трубопроводов. Большая степень эрозии этих частей обусловлена тем, что на этих местах кроме жидкостей собираются также твердые механические частицы, и происходит их периодическое движения вверх-вниз по потоку. Коррозионные разрушения, наблюдаемые в нижней части труб, для технологических нефтегазопроводов относительно большого диаметра, очень характерны для системы сбора нефти и газа

Азербайджанских месторождений [6, 7]. Эти эрозионно-коррозионные трещины могут иметь ширину от 20 до 60 мм и длину от 5 до 20 м. Как происходят разрушения такой длины в очень неактивной коррозионной среде, которая образуется в нижней части, требует своего объяснения. Большинство исследователей коррозии объясняют возникновение таких случаев тем, что процесс коррозии металла происходит в кислой среде. А в общем, действия происходящих гидравлических ударов, вибраций, механическо-химической растворимости не могут быть предсказаны, и эти эффекты не могут быть объяснением локальных коррозионных разрушений, наблюдаемых в нижних частях труб. При небольшой скорости (до 1 м/с) потока образуются слоистые структурные формы газожидкостных смесей и водная фаза, движущаяся по нижней части трубопровода представляет собой отдельную фазу, выше которой движутся нефть, газ или нефтяная эмульсия. Из-за разницы между вязкостями контактирующих фаз образуются волны между жидкими фазами. Между тем, механические смеси (частицы) в водной фазе (карбонаты и сульфиды железа, песок, глина и т.д.) попадают в жидкую каплю фазы и оказывают постоянное гидроэрозионное воздействие на защитный слой карбонатов в нижней части внутренней поверхности труб. Поэтому, происходит очищение покрытия на нижней части трубы, что ускоряет коррозионно-эрозионный процесс. Многолетний опыт и анализ показывают, что использование ингибиторов коррозии не может предотвратить такие процессы.

ПОСТАНОВКА ВОПРОСА

Решение проблемы предотвращения коррозионно-эрозионных процессов в мультифазных трубопроводах требует больших исследований. Эти процессы, происходящие, прежде всего, из-за внутренних факторов, требуют учитывать гидравлические особенности мультифазных потоков, в том числе содержащих механические смеси. Прежде всего, необходимо учитывать расчетные значения приведенного диаметра линий сбора нефти и газа на стадии обустройства (или во время их эксплуатации), чтобы обеспечить оптимальный уровень скорости движения смесей нефти, газа и воды, т.е., по крайней мере, нельзя допускать разделения воды из мультифазных смесей. Известно, что разработка нефтяных и газовых месторождений в Азербайджанском секторе Каспийского моря в основном осуществляется на скважинах морских платформ, и транспортировка продукции производится подводными трубопроводами. Протяженность промыслово-технологических трубопроводов для транспортировки нефти и газа достигает от нескольких километров до десятков. В большинстве случаев



Рис. 2. Профили трассы трубопроводов при различных коэффициентах рельефа ($R_k = h_{\text{вос}}/L$).

по этим трубопроводам транспортируются мультифазные и многокомпонентные смеси (нефть–газ, нефть–газ–вода, газовый конденсат, газ–конденсат–вода, включая механические смеси), и при этом возникают некоторые трудности и осложнения.

Часть проблем, возникающих при транспортировке мультифазных систем, связана с разнообразием рельефа трубопроводов. Часто встречающимся профилем трассы для морских подводных трубопроводов Азербайджана с учетом коэффициента рельефа R_k (отношение длины восходящих участков к общей длине трубопровода) показаны на рис. 2. Как видно из рис. 2, для морских трубопроводов, основной причиной осложнения, связанных с рельефными условиями является то, что сборные коллекторы с разных платформ имеют спуски в море и подъемы на платформы. Поэтому, при рассмотрении влияния профиля на величину гидравлического сопротивления, следует учесть

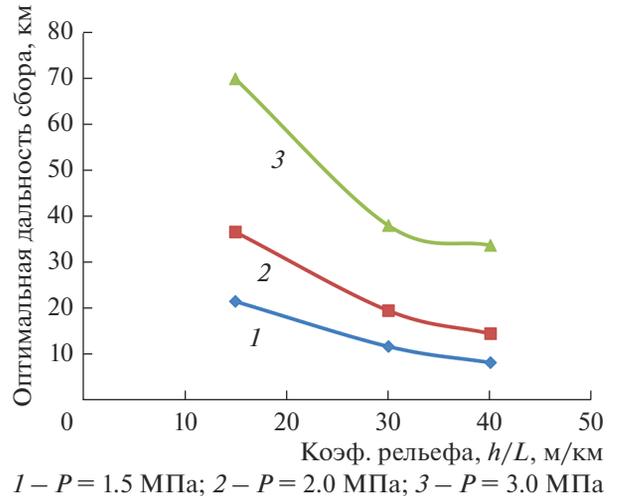


Рис. 3. Зависимость оптимальной дальности мультифазных систем сбора от коэффициента рельефа при различных значениях давления ($D = 0.255$ м).

особенности мультифазного потока. Среди факторов, влияющих на эффективность функционирования коллекторов нефти и газа, помимо профиля рельефа играет немаловажную роль и вязкость гетерогенной системы. Анализ проведенных нами расчетов показывает, что важно оценить дальность сбора и транспорта мультифазных систем. В табл. 1 приведены значения оптимального расстояния транспорта многофазных систем в зависимости от рельефа трассы и вязкости системы, при различных объемах продукции и диаметрах трубопровода. Для различных диаметров ($D = 0.255$ и 0.509 м) трубопровода и значений начального давления были построены зависимости опти-

Таблица 1. Изменения оптимального расстояния транспортировки мультифазных систем в зависимости от рельефа трассы и вязкости продукции скважин

Объем продукции т/год	Начальное давление трубопровода, МПа	Внутренний диаметр трубопровода, м	Вязкость продукции скважин (нефть, газ, вода), $\text{м}^2/\text{с}$								
			10^{-5}			8×10^{-5}			2×10^{-4}		
			коэффициент рельефа трассы, $R = h/L$, м/км								
			15	30	40	15	30	40	15	30	40
оптимальное расстояние транспортировки мультифазных систем ($L_{\text{опт}}$), км											
100	1.5	0.255	21.6	11.8	8.3	20.0	11.5	8.2	17.3	10.3	7.3
300		0.357	21.0	11.6	8.2	19.4	11.3	8.0	18.0	10.6	7.4
1000		0.509	19.7	11.3	8.1	17.9	10.8	7.8	16.3	10.0	7.2
100	2.0	0.255	36.7	19.6	14.6	34.0	19.0	14.3	29.1	17.0	12.5
300		0.357	35.7	19.4	14.5	33.3	18.7	14.1	30.0	17.4	12.7
1000		0.509	33.7	18.9	14.2	30.6	18.0	13.7	27.8	16.7	12.4
100	3.0	0.255	70.0	38.1	33.8	63.8	37.4	32.0	54.6	31.7	25.0
300		0.357	66.3	37.9	33.5	64.8	37.0	32.3	56.4	32.6	25.6
1000		0.509	65.5	37.2	32.2	60.0	35.6	31.5	53.5	31.5	25.0

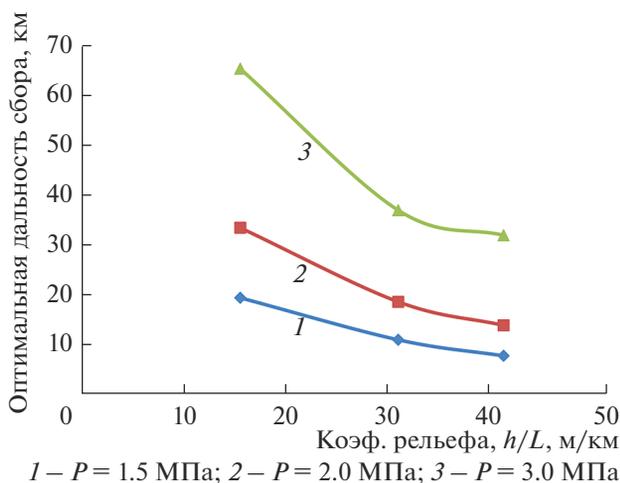


Рис. 4. Зависимость оптимальной дальности мультифазных систем сбора от коэффициента рельефа при различных значениях давления ($D = 0.509$ м).

мального расстояния транспортировки мультифазных систем от коэффициента рельефа, которые представлены на рис. 3 и 4. Как видно из рис. 3 и 4, с увеличением давления в трубопроводе, дальность транспортировки увеличивается, а при увеличении коэффициента рельефа она уменьшается.

Результаты расчетов показали, что в отличие от однофазного потока дальность сбора мультифазных газоконденсатных систем не может увеличиваться беспредельно с увеличением диаметра газопровода и в зависимости от объема и давления перекачки, а также от диаметра трубопровода имеет ограничение (максимум) [8].

РЕШЕНИЕ И ОБСУЖДЕНИЕ ПРОБЛЕМЫ

С учетом вышеотмеченных особенностей функционирования технологических трубопроводов были проанализированы некоторые коррозионно-эрозионные проблемы мультифазных систем. Как известно из механики, сила эффекта эрозии – мощность силы трения (N) определяется следующим образом [9, 10].

$$N = Fv, \quad (1)$$

где N – мощность силы трения на поверхности труб механических смесей;

F – сила трения частицы;

v – скорость частицы (эта скорость принимается равной скорости течения жидкости в точке, соответствующей центру тяжести частицы).

Во время движения по трубопроводу сила трения для механической частицы определяется следующей зависимостью:

$$F = (\rho_{\text{м.ч.}} - \rho_{\text{ж}})g\phi\pi d^3/6. \quad (2)$$

Здесь d – диаметр механической частицы;

$\rho_{\text{м.ч.}}$ и $\rho_{\text{ж}}$ – плотность механической частицы и жидкости соответственно;

ϕ – коэффициент трения частицы о металл.

Для нахождения скорости смещения механической частицы, может быть использовано следующее правило распределения скорости по поперечному сечению трубопровода:

$$v = 2u \left[1 - \left(\frac{2r}{D} \right)^2 \right]. \quad (3)$$

Здесь u – можно рассматривать как среднерасходную скорость потока.

r – это расстояние между осями механической частицы и потока.

Учитывая, что $r = \frac{D-d}{2}$, то имеем:

$$v = \frac{2ud \left(2 - \frac{d}{D} \right)}{D}. \quad (4)$$

Подставляя выражения F и v в уравнении (1), получим:

$$N = 10.3(\rho_{\text{м.ч.}} - \rho_{\text{ж}})\phi u (2 - d/D)d^4/D. \quad (5)$$

Последнее уравнение указывает на то, что мощность эрозионного воздействия на трубопровод больше зависит от диаметра механических частиц.

Ниже рассмотрены и проанализированы коррозионные процессы нефте-промысловых технологических трубопроводов на примере месторождений Азербайджане с учетом динамики мультифазных смесей.

История добычи нефти в Азербайджане показывает, что механические смеси в мультифазных потоках системы сбора скважин не только загрязняют технологическое оборудование и трубопроводы сбора и транспортировки, но также подвергают их коррозии и коррозионно-эрозионному воздействию. Наблюдения и исследования на морских месторождениях НГДУ “Абшероннефть”, “Нефтяные Камни” и “28 мая” показывают, что каждый литр жидкости содержит механические смеси от 0.5 до 5 г, размером 0.01 до 0.4 мм (в основном песок). Технологическое оборудование, после осадки механических частиц загрязняется в течение короткого времени (несколько недель). Рабочие части насосов разрушаются механическими частицами в течение 3–4 мес., происходят утечки и потери углеводородов, загрязняется окружающая среда. Следует отметить, что в это время много времени и сил уходит на очистку оборудования в основном от донных отложений.

Учитывая, что глубина моря достигает на месторождениях “Апшерон Банкасы” 8–20 м,

Таблица 2. Зависимость мощности трения от размеров механических примесей в промыслово-транспортных трубопроводах при различных значениях скорости потока

Средний диаметр механических частиц, мм	Их доля в объеме	Мощность трения (при различных скоростях течения), $N, 10^{-11}$ Вт							
		0.5 м/с		1.0 м/с		1.5 м/с		2.0 м/с	
		мощность	доля в объеме	мощность	доля в объеме	мощность	доля в объеме	мощность	доля в объеме
2.00	0.01	16350.00	0.72	32690.00	0.72	49040.00	0.72	65390.00	0.72
1.50	0.02	5179.00	0.23	10360.00	0.23	15540.00	0.23	20710.00	0.23
1.00	0.03	1024.00	0.05	2048.00	0.05	3073.00	0.05	4097.00	0.05
0.50	0.05	64.09	0.00	128.20	0.00	192.30	0.00	256.40	0.00
0.30	0.25	8.31	0.00	16.62	0.00	24.93	0.00	33.24	0.00
0.20	0.16	1.64	0.00	3.28	0.00	4.93	0.00	6.57	0.00
0.10	0.15	0.10	0.00	0.21	0.00	0.31	0.00	0.41	0.00
0.08	0.05	0.04	0.00	0.08	0.00	0.12	0.00	0.17	0.00
0.06	0.03	0.01	0.00	0.03	0.00	0.04	0.00	0.05	0.00
0.04	0.06	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00
0.02	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
0.01	0.11	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
			1.00		1.00		1.00		1.00

“Нефтяные камни” 15–50 м и “Гюнешли” 80–150 м, то при транспортировке продукции скважин между платформами на местах соединения труб восходящего потока (от морского дна до поверхности воды) в связи с осадкой механических загрязнений, парафина и соли уменьшается рабочий диаметр трубопровода. Любая остановка транспортных трубопроводов может быть причиной накопления загрязнений на дне трубопровода и возникновения пробок. В результате воздействия давлений потока нефти и газа скважин высокого давления на линии скважин низкого давления рабочий режим этих скважин нарушается.

Учитывая тот факт, что залежи нефти в этих месторождениях в основном представляют собой песок, песчаник и алевролиты, то относительное распределение отдельных фракций по их средним размерам и влиянию на трубы можно рассматривать, как показано в табл. 2. Согласно данным табл. 2, мощность эффекта эрозии на трубопроводе была рассчитана по выражению (5). Расчеты были основаны на следующих предварительных данных:

$$D = 200 \text{ мм} = 0.2 \text{ м};$$

$$\rho_{\text{м.ч.}} = 1800 \text{ кг/м}^3;$$

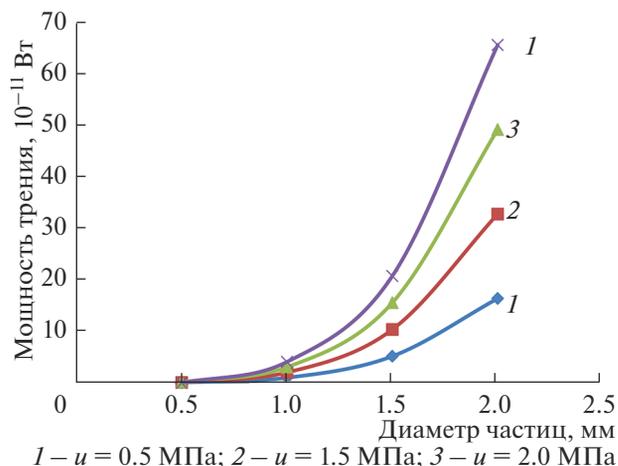
$$\rho_{\text{ж}} = 800 \text{ кг/м}^3;$$

$$v = 0.5; 1.0; 1.5; 2.0 \text{ м/с}.$$

Результаты расчетов приведены в табл. 2 и на рис. 5. Как видно из табл. 2, доля почти 100% фрикционных частиц приходится в основном на частицы размером $d > 0.5$ мм. Интересно, что подавляющее большинство эффектов эрозии (95%) создают фракции с наибольшим диаметром (1–2 мм) и хотя частицы размером от 0.1 до

0.3 мм составляют более половины (56%) от общего объема механических примесей, их доля в общей мощности трения практически не замечена. Как видно из рис. 5, мощность эрозионного воздействия на трубопровод во многом зависит также от скорости потока и с увеличением скорости растет.

Эрозионное воздействие механических частиц основано на силах гравитации. Оно может быть предотвращено или в значительной мере ослаблено силами, имеющими противоположное направление, т.е. силы Бернулли, возникающее в пристенной области градиентно-скоростного поля [11]. Гидродинамическим режимом исключить

**Рис. 5.** Зависимость мощности трения от размеров механических примесей в промысловых трубопроводах при различных значениях скорости потока.

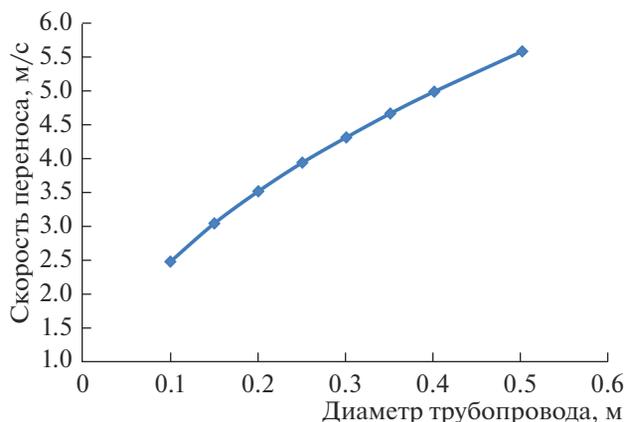


Рис. 6. Зависимость скорости переноса механических частиц в газовом потоке для различных диаметров газопровода.

контакт воды или механических частиц с поверхностью трубопровода невозможно. Поэтому, для защиты трубопровода от эрозии твердыми частицами необходимо обеспечить вынос твердых частиц в ядро потока без контакта с поверхностью трубопровода. Для защиты трубопровода от коррозии при движении мультифазных систем необходимо и достаточно обеспечить эмульсионный режим движения, при котором градиент статического давления в потоке будет больше разности удельных весов механических частиц и нефти (или газа):

$$dP/dr > (\rho_{\text{м.ч.}} - \rho_{\text{г}})g. \quad (6)$$

Для определения скорости смеси, обеспечивающей защиту трубопровода (в частности газопровода) от коррозии, можно использовать зависимость (6), решенную относительно скорости. С учетом того, что максимальное значение $(dP/dr)_{\text{м}} = 16u^2\rho\alpha(1 - d^2)/D$ и подавляющее большинство эффектов эрозии (95%) создает фракция песка в основном размером $d > 0.5$ мм, тогда при $\alpha = 0.995$ слой с толщиной $0.005D$, который остается на дне трубопровода для коррозионно-эрозионного процесса практически никакой опасности не представляет ($\alpha = \frac{r}{R}$ — относительная координата, равная отношению расстояния от оси потока до исследуемой точки, к половине диаметра поперечного сечения потока), для определения скорости переноса обеспечивающей защиту трубопровода от коррозии-эрозии получим:

$$\vartheta = A\sqrt{\left(1 - \frac{\rho_{\text{г}}}{\rho_{\text{м.ч.}}}\right)D}, \quad (7)$$

где $A = 7.86 \frac{\sqrt{M}}{c}$.

Согласно уравнению (7) была вычислена скорость переноса механических частиц в газовом

потоке для различных диаметров газопровода (рис. 6). Как видно из рис. 6, скорость переноса с увеличением диаметра трубопровода монотонно растет.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Скорость динамической коррозии мультифазных трубопроводов, которая иногда достигает до 20 мм/год будет определяться мощностью сил трения, величина которой определяется не столько количеством механических примесей, сколько их размером. Для снижения скорости коррозии примерно в 10 раз достаточно удалить из потока всего 1% наиболее крупных (более 1 мм) частиц. Для защиты мультифазных трубопроводов от эрозионно-коррозионных процессов необходимо обеспечить вынос твердых частиц и воды в ядро потока без контакта с поверхностью трубопровода. В частности для мультифазного газопровода была вычислена скорость переноса твердых механических частиц в ядре газового потока. Эффективным способом борьбы с динамической коррозией может стать удаление крупных частиц, поступающих в поток из нефтяных пластов методом фильтрации или гидроциклонной обработки потока в начале нефтегазопроводной сети.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гужов А.И. Совместный сбор и транспорт нефти и газа. М.: Недра, 1973. С. 280.
2. Сулейманов А.Б., Кулиев Р.П. и др. Эксплуатация морских нефтегазовых месторождений. М.: Недра, 1986. С. 285.
3. Лутюшкин Г.С. Сбор и подготовка нефти, газа и воды. М.: Недра. 1977. С. 192.
4. Маричев Ф.Н., Гетманский М.Д., Тетерина О.П. и др. // ВНИИОЕНГ, Коррозия и защита в нефтегазовой промышленности. 1981. № 8. С. 44.

5. *Бабенко А.П., Стрелец И.В.* // Строительство уникальных зданий и сооружений. 2013. Т. 6. С. 11.
6. *Искендеров Э.Х.* // Сборник материалов Международной научно-практической конференции “Достижения, проблемы и перспективы развития нефтегазовой отрасли”. Т. 1. 25–28 октября 2017. Альметьевск, С. 443–447.
7. *Ismayilov G.G., Iskandarov E.K.* // Proceedings of the International Conference dedicated to the 90th anniversary of Academician Azad Khalil oglu Mirzajanzade, December 13–14, 2018. Baku, p. 444–446.
8. *Нурмамедова Р.Г., Исмайылова Ф.Б.* // Трубопроводный транспорт [теория и практика]. 2015. Т. 48. № 2. С. 22.
9. *Манжосов В.К., Новикова О.Д., Новиков А.А.* Теоретическая механика. Часть II. Динамика. Аналитическая механика / Ульяновский государственный технический университет. Ульяновск, 2011. С. 194.
10. *Пустовойт Б.В.* Механика движения жидкостей в трубах. М.: Недра, 1980. С. 160.
11. *Лебедева Е.В., Ситенков В.Т.* // Технология масел и топлив. 1999. № 1. С. 17–18.