## СОДЕРЖАНИЕ

### Том 58, номер 3, 2022

Физико-химические процессы на межфазных границах	
Микроскопическое описание сегнетоэлектриков типа смещения и их доменной структуры в рамках модели решеточного газа	
Ю. К. Товбин	227
Суперактивность углеродного адсорбента ACS при адсорбции н-бутана	
А. А. Фомкин, А. А. Прибылов, И. Е. Меньщиков, А. В. Школин	239
Изменение заполнения электронами поверхностных состояний алюминия при его диспергировании	
А. И. Киселев, В. Г. Шевченко, Л. А. Акашев	247
Физико-химические и адсорбционные свойства некоторых углеродных материалов в водных растворах	
Н. А. Скорик, Т. С. Харламова, Е. Н. Вострецова, Н. Н. Дюкарев	252
Кинетика сорбции катионов кадмия и кобальта из разбавленных растворов сорбентом на основе фосфата титана	
М. В. Маслова, П. Е. Евстропова, Л. Г. Герасимова	262
Модифицированные кремнийорганическими тиосемикарбазидами природные алюмосиликаты для извлечения ионов никеля(II)	
Е. Г. Филатова, А. Д. Чугунов, Ю. Н. Пожидаев, С. Н. Адамович, И. А. Ушаков, Е. Н. Оборина	270
Наноразмерные и наноструктурированные материалы и покрытия	
Некоторые свойства смесей алюминий-медь после пластического деформирования под высокими давлениями	
В. А. Жорин, М. Р. Киселев, И. И. Бардышев, В. В. Высоцкий, С. Е. Смирнов, В. А. Котенев	279
Магнитные свойства композитов "Fe + Ni-содержащий ${ m TiO_2}$ -слой/ ${ m Ti}$ "	
М. В. Адигамова, И. В. Лукиянчук, И. А. Ткаченко, В. П. Морозова	289
Наноразмерные катализаторы на основе металлхалькогенидных кластеров кобальта для восстановления кислорода в щелочных средах	
Н. А. Майорова, В. А. Гринберг	299
Синтез и свойства наночастиц германия в обратно мицеллярных растворах. Роль первичных актов реакций восстановления ионов	
А. А. Ревина, О. В. Суворова, Ю. В. Смирнов, Ю. С. Павлов	306
Рентгенофотоэлектронное исследование поверхности углеродных волокон после обработки в низкотемпературной плазме октафторциклобутана	
В. А. Шелестова, Е. М. Толстопятов, П. Н. Гракович, Л. Ф. Иванов, В. А. Стратанович	323
Физико-химические проблемы защиты материалов	
Влияние природы анионов на адгезионную долговечность битумно-анионитных защитных систем	
Н. Н. Петров, А. С. Черный, Д. В. Грицун, Т. В. Кукора, А. Б. Фурсина, Ю. Г. Петрова, Н. Н. Буков	329

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

УЛК 541.12+536.77

### МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ ТИПА СМЕЩЕНИЯ И ИХ ДОМЕННОЙ СТРУКТУРЫ В РАМКАХ МОДЕЛИ РЕШЕТОЧНОГО ГАЗА

© 2022 г. Ю. К. Товбин\*

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия
\*e-mail: tovbinyk@mail.ru
Поступила в редакцию 28.09.2021 г.
После доработки 05.10.2021 г.
Принята к публикации 19.10.2021 г.

Разработаны основы микроскопического подхода к расчету фазового перехода упорядочения в сегнетоэлектриках типа смещения на простейшем примере двухатомной кристаллической решетки типа АВ. В основу разработки положено существование в сегнетоэлектриках типа смещения двухямного потенциала, высота которого сопоставима с величиной тепловой энергии. Вводя систему узлов, связанных с координатами минимумов двух-ямного потенциала, можно построить уравнения на их локальные заполнения, используя стандартную технику дискретной модели решеточного газа (МРГ) для описания перераспределения ионов в кристаллической решетке. Теория в МРГ построена с учетом использования эффективных парных взаимодействий конечного числа соседей. Приведены уравнения распределений смещений ионов в квазихимическом приближении, отражающем эффекты прямых корреляций взаимодействующих ионов. МРГ позволяет сформулировать термодинамическое условие на наличие границ упорядоченных фаз и построить уравнения для расчета распределений ионов на границах фаз. Получено, что в уравнениях на локальные плотности для границ раздела доменов с разными упорядоченными фазами появляется зависимость от ориентации оси поляризации и ориентации плоскости раздела фаз. Теория позволяет учесть ограниченность объема домена и вклады их поверхностей в термодинамические функции сегнетоэлектрика. Обсуждаются перспективы использования сформулированного подхода.

*Ключевые слова*: сегнетоэлектрики типа смещения, молекулярно-статистическая теория, модель решеточного газа, квазихимическое приближение, границе раздела фаз

**DOI:** 10.31857/S0044185622030238

#### 1. ВВЕДЕНИЕ

При понижении температуры сегнетоэлектрики переходят в состояние спонтанной поляризации. Это явление реализуется в кристаллах, элементарные ячейки которых состоят из двух, трех и более сортов атомов. Появление спонтанной поляризации в сегнетоэлектриках связано с процессами упорядочения ионов в решетках многоатомных кристаллов [1-7]. Процессы упорядочения сегнетоэлектриков традиционно разделяются на два типа в зависимости от механизма формирования упорядоченного состояния: смещение мягких подрешеток в поле потенциала жестких подрешеток (сегнетоэлектрики смещения) и перераспределение отдельных ионов между эквивалентными положениями вблизи других подрешеток (сегнетоэлектрики порядок-беспорядок). В обоих случаях отсчет распределений ионов идет от полностью разупорядоченного состояния системы, поэтому привязка кристалла к конкретному виду

симметрии требует прохождения определенного температурного интервала. Соответственно, при понижении температуры ниже критической  $T_{crit}$ сегнетоэлектрики делятся на два типа в зависимости от типа реализуемого фазового перехода: смещения и порядок – беспорядок. В первых работах было четкое разделение по типу потенциалов, которые действуют на ионы в кристаллах: двух-ямный потенциал для сегнетоэлектриков типа порядок – беспорядок и одно-ямный потенциал для сегнетоэлектриков типа смещения [3]. Сдвиг минимума потенциала из симметричного положения иона (выше  $T_{crit}$ ) в сегнетоэлектриках типа смещения возникает при понижении температуры от влияния соседних ионов, и в результате возникает спонтанная поляризация. Эффекты влияния соседних ионов на положение минимума центрального иона оказалось удобно трактовать с позиции учет эффектов ангармонизма [3].

Позже была предложена альтернативная концепция, связанная с тем, что представление о двух-ямном потенциале можно использовать и для сегнетоэлектриков типа смещения [6]. Однако в основном, развитие микроскопических подходов продолжало оставаться в прежних двух направлениях. Это обстоятельство во многом сдерживало развитие теории, и многие вопросы необходимые для теоретической интерпретации в реальных кристаллах сегнетоэлектриков продолжали оставаться без ответа.

Само явление упорядочения, ответственное за спонтанную поляризацию, связано с регулярным чередованием компонентов твердых кристаллических растворов, образующих так называемый дальний порядок [8-12]. Это явление меняет многие физико-химические свойства твердых растворов, поэтому их изучение вызывает большой интерес. Хорошо известно применение к данному явлению феноменологической теории Ландау [13–18], основанной на введении параметра порядка, которая нашла широкое применение для интерпретации структурных фазовых переходов в разных соединения, солях, оксидах, сплавах и сегнетоэлектриках [19, 20]. Данное понятие активно используется в спиновых системах (антиферромагнетизм) [21] и в процессах адсорбции как на отдельных гранях монокристаллов, так и на их ансамблях [22-24].

Параллельно развивались модельные представления о микроскопической природе процессов перераспределения компонентов в разных по природе твердых растворах и других упорядоченных системах [1-12, 24-29]. Эти подходы были использованы для объяснения экспериментальных данных по магнитным, электрическим, механическим, структурным и другим их объемным свойствам. Здесь следует отметить, что физическая природа "упорядочения" в перечисленных выше системах: магнитных спинах, протонов в сегнетоэлектриков типа порядок-беспорядок (например, в KDP), смещение ионных подрешеток, упорядочение в сплавах и в адсорбции, отличается весьма существенно, но уравнения, используемые для описания упорядочения во многом подобны, хотя и отличаются, как правило, физическим смыслом параметров модели, и главное, значениями энергетическими параметрами и диапазонами их изменения. Аналогично микроскопические подходы привлекались к обсуждению поверхностных свойств твердых тел [24—35]. Данное направление работ позволило разработать новые более точные методы, как для описания термодинамических функций упорядоченных объемных фаз, так и для их поверхностных свойств [36].

В данной работе концепция о двух-ямном потенциале используется для описания процессов

перераспределения ионов в сегнетоэлектриках типа смещения, чтобы иметь возможность перейти к более широкому кругу моделей, необходимых для интерпретации реальных кристаллов данного типа. Мотивацией для такого перехода служат результаты, которые были получены в рамках микроскопических моделей на базе так называемой модели решеточного газа (МРГ) [28, 37].

В простейшей версии данный подход хорошо известен как статистическая основа описания сегнетоэлектриков типа порядок - беспорядок в модели Изинга [3, 37]. Обычно такими методами (с изинговским гамильтонианом для двух состояний занятости узла или квази-изинговским гамильтонианом для большего числа состояний занятости узла) рассматривают сегнетоэлектрики порядок-беспорядок, имеющие дискретные состояния занятости узлов кристаллической решетки. Модели на основе МРГ активно применялись к широкому кругу задач по описанию влияния эффектов упорядочения частиц на разные физико – химические свойства изучаемых систем. Напомним, что МРГ описывает дискретные конфигурации компонентов смеси в трехмерных растворах и/или сплавах, а также в процессах двумерной адсорбции. Взаимно-однозначное соответствие между компонентами А и В (теория растворов) с занятым и свободным состояниями узлов решетки (теория адсорбции) с точностью до обозначений параметров модели делает полученные результаты общими. В статической термодинамике хорошо известно [37, 38], что модель Изинга также применяется для интерпретации экспериментальных данных для магнетиков (любые решетки с числом соседей д) [37, 38] и сегнетоэлектриков типа KDP (z = 6) [1-6]. В случае магнетиков занятым и свободным состояниями узлов решетки соответствует спин, направленный вниз или вверх (для них эффекты упорядочения спинов отражают антиферромагнитные состояния). В случае сегнетоэлектриков типа "порядок-беспорядок" имеется соответствие между разнонаправленными спинами в магнетиках с двумя положения протона внутри водородной связи относительно двух атомов кислорода, ее формирующих [1–6].

С помощью МРГ впервые было исследовано влияния размера ограниченного по объему домена на величину критической температуры  $T_{crit}$  упорядочения бинарного сплава AB стехиометрического состава A:  $B=1:1\ [35,36]$ . Было получено, что уменьшение размера домена уменьшает критическую температуру  $T_{crit}$ , а также исследовано влияние внешнего поля на значения  $T_{crit}$  и учета эффекта непрямых корреляций. При переходе от сплава к сегнетоэлектрикам результаты [35,36] относятся к сегнетоэлектрикам порядок — беспорядок. Привлечение техники МРГ к сегнетоэлек-

трикам порядок — беспорядок впервые позволило вывести для них анализ размерных эффектов с фазовым структурным переходом второго рода на уровень анализа фазовых переходов первого рода [39].

Чтобы иметь аналогичные возможности анализа поверхностных и размерных свойств для сегнетоэлектриков типа смещения, их также необходимо описать с помощью аналогичной техники — в рамках МРГ. Цель работы — перенести подход МРГ на случай сегнетоэлектриков смещения и использовать его для решения задач упорядочения ионов для широкого круга однородных и неоднородных сегнетоэлектриков типа смещения, который позволит учесть многочисленные типы неоднородностей кристалла (точечные примеси, дислокации и поля деформаций и границы раздела фаз, включая размерные эффект в доменах). Данная работа представляет собой статистическую часть теории сегнетоэлектриков в предположении об известных потенциальных функциях межчастичного взаимодействия. Ниже показано, что с помощью эффективных парных потенциалов взаимодействия между ионами сегнетоэлектриков типа смещения можно свести статистическую часть расчета перераспределения ионов в сложных кристаллах к известным уравнениям МРГ.

Традиционно меж-ионные взаимодействия описываются с помощью эффективных парных потенциалов [1-6] или потенциалов электростатического [7] взаимодействия. При этом часто вводят представления уменьшающие величину энергии кулоновского потенциала. С этой целью используют понятия о долях ковалентности связей в ионных кристаллах (стр. 9 [2]) или о долях энергии деполяризации [2, 40] при формировании доменов: этот путь дает уменьшение энергии деполяризации на два – три порядка (стр. 100 [2]). В последнее время для определения параметров меж-ионного взаимодействия привлекают квантово-химические подходы. Эти методы оказались достаточно удачными для ряда сегнетоэлектриков типа порядок — беспорядок  $(K(H/D)_2PO_4)$ [41-43], что позволило обсуждать энергетику не только объемных состояний, но и состояние кристаллов на межфазных границах, которые обычно трактуются на основе более грубых оценок [44, 45]. Для сегнетоэлектриков типа смещения квантовохимические подходы на основе первопринципных трактовок (метод функционала плотности) привели к ряду выводов о плохой определенности самой решаемой задачи в рамках классической электродинамики [46–48]. Более детально см. [49, 50], а также применение первопринципных методов к расчету сегнетоэлектрических оксидов дано в [51]. Это состояние вопроса объясняет причину использования в данной работе эффективных парных потенциалов, определяемых по известным экспериментальным данным. При использовании эффективных парных потенциалов

требуется их нахождение по известным экспериментальным данным о каких-либо характеристиках. Часто для этой цели используют величину  $T_{crit}$ .

Работа состоит из двух этапов: решение задачи для бесконечного объема домена и переход от макро-домена к малым системам через введение приповерхностных областей домена. В разделе 2 изложен гамильтониан упорядоченной объемной фазы произвольного типа, по узлам разного типа которой распределяются взаимодействующие между собой частицы. Это модель с сильным межчастичным взаимодействием для ионов с одним потенциальным минимумом в центре ячейки.

Изложение основ подхода с помощью МРГ для сегнетоэлектриков типа смещения дано на примере описания так называемой "одно-ионной модели": распределений ионов мягкой подрешетки А в поле жесткой подрешетки В для модельного сегнетоэлектрика смещения АВ [6]. Для ионов А используется понятие о двух-ямном потенциале, который имеет относительно малую величину барьера между соседними локальными минимумами (раздел 3). Для такого двух-ямного потенциала необходимо учесть эффекты исключения возможного одновременного нахождения двух ионов в соседних минимумах. Этот факт отражается в уравнениях на локальные заполнения минимумов потенциальной кривой с помощью межчастичных взаимодействий (раздел 4).

Для второго этапа нужно совместить описание макро-домена с рассмотрением приповерхностных областей. В разделе 5 обсуждается способ использования одно-ионной модели для границ раздела фаз. В разделе 6 рассмотрены обобщения рассмотренной простейшей "одно-ионной модели" модели сегнетоэлектрика на более сложные системы, сохраняющие описание поверхностных и размерных характеристик, включая дополнительные неоднородности систем: точечные дефекты, их ассоциаты, дислокации и т.д.

#### 2. ГАМИЛЬТОНИАН МРГ ДЛЯ ОБЪЕМА С УПОРЯДОЧЕННОЙ ФАЗОЙ

Объем Vлюбой системы в МРГ [28, 37] разбивается на ячейки размером порядка объема частицы  $v_0 = \gamma_s \lambda^3$ , где  $\lambda$  — линейный размер ячейки,  $\gamma_s$  — фактор формы,  $V = Nv_0$  (N — число ячеек (или узлов для потенциалов с одним минимумом) в системе, равное максимальному числу молекул при плотной упаковке). Традиционно считается, что состояние занятости узла f,  $1 \le f \le N$ , связано с нахождением в нем молекулы сорта i, либо вакансии V (предполагается, компоненты смеси имеют соизмеримые, но разные, размеры),  $1 \le i \le s$ , s — число компонентов системы. Этот факт описыва-

ется случайной величиной  $\gamma_f^i: \gamma_f^j = 1$ , если в узле находится молекула сорта i, иначе  $\gamma_f^i = 0$ , подчиняющейся соотношениям:  $\sum_{i=1}^s \gamma_f^i = 1$ ,  $\gamma_f^i \gamma_f^j = \Delta_{ij} \gamma_f^i$ , где  $\Delta_{ij}$  — символ Кронекера, которые означают, что любой узел обязательно занят какой-либо, но только одной, частицей. Локальную плотность частиц i в ячейке под номером f будем обозначать  $\theta_f^i = \left\langle \gamma_f^i \right\rangle$ , имея в виду, что для любой ячейки выполняется нормировочное условие  $\sum_{i=1}^s \theta_f^i = 1$ .

Упорядоченное состояние твердых растворов в объемной фазе отвечает ситуации, когда распределение компонентов становится зависящим от номера узла в элементарной кристаллографической ячейке, содержащей более одного узла [28, 33]. Разобъем все узлы системы на ряд подрешеток, среди которых возможны одинаковые подрешетки, которые формируют элементарную ячейку, трансляционно повторяемую по всей объемной решетке. Это позволяет любой узел системы f представить как номер ячейки h и номером узла внутри ячейки k (т.е. номер f задается двумя индексами (hk)).

Расстояния между узлами решеточной системы удобно измерять в номерах координационных сфер (к.с.). Введем понятие о к.с. р вокруг "центральной" частицы как множество узлов, находящихся на расстоянии р вокруг любого выделенного узла f,  $1 \le f \le N$ ,  $1 \le \rho \le R_L$ ,  $R_L$  — радиус потенциала латеральных взаимодействия (например, для потенциала Ми величина  $R_L$  отвечает 4—5 к.с.). Число узлов координационной сферы (к.с.) р обозначим через  $z(\rho)$ . Структура системы характеризуется наборами чисел  $z_{kn}(\rho)$  соседей узла g на подрешетке n на расстоянии  $\rho$  ( $\geq 1$ ) соседей от узла f подрешетки k.

Полная энергия однородной упорядоченной системы в большом каноническом ансамбле запишется как [28, 33]

$$H = \sum_{(hk)} \sum_{i} v_{hk}^{i}(\alpha) \gamma_{hk}^{i} - \frac{1}{2} \times \sum_{\rho} \sum_{(hk),(gn)} \sum_{i,j} \varepsilon_{hk,gn}^{ij}(\rho) \gamma_{hk}^{i} \gamma_{(gn)_{\rho}}^{j}.$$

$$(1)$$

Суммирование по узлам (hk) ведется по всем узлам решетки, а суммирование по узлам  $(gn)_{\rho}$  — по узлам структуры, находящихся на расстоянии  $\rho$  от узла (hk), включая узлы h=g, но при  $n \neq k$ . В формуле (1)  $V_{hk}^i(\alpha) = -\beta^{-1} \ln(a_{hk}^i(\alpha)P_i)$  — эффективный одночастичный вклад компонента i (для вакансии  $V_{hk}^s(\alpha) \equiv V_{hk}^V(\alpha) = 0$ ) в энергию системы, обусловленный взаимодействием частицы сорта i с узлом решетки h, k  $(1 \leq h \leq M)$ ;  $P_i$  — парциальное давление компонента i в термостате;  $a_{hk}^i(\alpha) =$ 

 $=\exp[\beta(v_{hk}^i(\alpha)-v_{hk}^s(\alpha))]=F_{hk}^i(\alpha)\beta\exp(\beta Q_{hk}^i)/F_i^0(\alpha),$   $\beta=1/(k_BT),k_B$ — константа Больцмана, T— температура,  $F_{hk}^i(\alpha)$  и  $F_i^0(\alpha)$ — статистические суммы частицы i на узле q и молекулы i в газовой фазе (термостате),  $Q_{hk}^i$ — энергия внешнего поля действующего на частицу i в узле hk. Здесь символ  $\alpha$  описывает состояние окружения (конкретную конфигурацию соседей на расстоянии  $\rho$  к.с.) центрального узла h,k. Конкретный вид выражений одночастичных вкладов  $v_{hk}^i(\alpha)$  и их статсумм приведен в работах [28, 33]. Здесь учитывается, что каждая подрешетка может содержать свое число компонентов  $s_\delta$  и внутренние степени свободы частицы  $v_{hk}^i(\alpha)$  и ее параметры взаимодействия  $\varepsilon_{fk}^{ij}(\rho)$  зависят от типа подрешеток [33].

Параметр взаимодействия частиц i и j, находящихся на узлах с номерами f и g, обозначим через  $\epsilon_{fg}^{ij}$ , где  $\epsilon_{fg}^{ij}(\rho)=4\epsilon_{fg\rho}^{ij0}\{(\sigma_{ij}\big/r_{fg\rho}^{ij})^n-(\sigma_{ij}\big/r_{fg\rho}^{ij})^m\}$ , где  $r_{fg\rho}^{ij}-$  расстояния между частицами i и j в разных ячейкахfи  $g_{\rho}$ ;  $\varepsilon_{fg_{\rho}}^{ij0}$  и  $\sigma_{ij}$  — параметры парного потенциала, n и m — параметры потенциала типа Ми. Взаимодействия частиц с вакансиями равны нулю:  $\epsilon_{f\!g}^{iV}=\epsilon_{f\!g}^{V\!j}=\epsilon_{f\!g}^{V\!V}$ . В общем случае величины постоянных решеточной структуры становятся зависимыми от типа упорядоченных структур, и их локальные значения обозначаются как  $\lambda_{f_{k}}$ . Соответственно, парциальные вклады в постоянную решетки  $\lambda_{fe}^{y}$ от соседних пар молекул і становятся зависимыми от типа узлов, в которых находятся взаимодействующие пары молекул;  $\lambda_{\mathit{fg}} = \sum_{ij} \lambda_{\mathit{fg}}^{ij} \theta_{\mathit{fg}}^{ij}$ . Здесь функция  $heta_{fg}^{ij}= heta_{(hk)(gn)}^{ij}=\left<\gamma_{hk}^i\gamma_{(gn)}^j\right>_{
ho=1}-$  средняя доля ближайших пар соседних молекул іј, находящихся на паре узлов fg. Их нахождение обсуждается в работе [33, 34].

Уравнение на локальные заполнения (локальные изотермы) для конкретного узла hk внутри элементарной ячейки в объемной упорядоченной фазе запишется в виде

$$a_{hk}^{i}P^{i} = \frac{\theta_{hk}^{i}}{\theta_{hk}^{s}} \prod_{\rho=1}^{R_{lat}} \left[ \sum_{j=1}^{s} t_{hk,gn}^{ij}(\rho) \exp\left\{-\beta \varepsilon_{hk,gn}^{ij}(\rho)\right\} \right]^{z_{hk,gn}(\rho)}, (2)$$

где  $gn(\rho)$  — тип соседнего узла для узла подрешетки hk на расстоянии  $\rho$ , их число равно  $z_{hk,gn}(\rho)$ . Здесь функции  $t^{ij}_{hk,gn}(\rho)$  представляют собой условные вероятности нахождения частиц j в узлах  $gn(\rho)$  на расстоянии  $\rho$  от частиц i в узлах kk:  $t^{ij}_{hk,gn}(\rho) = \theta^{ij}_{hk,gn}(\rho)/\theta^{i}_{hk}$  (см. также [33, 34]).

#### 3. ДВУХ-ЯМНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ИОНА В ДВУХАТОМНОЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКЕ АВ

В процессах структурных фазовых переходов в сегнетоэлектриках типа смещения происходит процесс перераспределения атомов в различных положениях внутри элементарной ячейки. Модели для таких процессов характеризуются тем, что в точке фазового перехода начинается смещение атомов, приводящее к изменению симметрии кристалла. Рассмотрим для конкретности самую примитивную модель — строго упорядоченную бинарную систему АВ, в которой имеется две подрешетки вложенные друг в друга [6]. Пусть одна из них (В) является жесткой и не изменяется при варьировании температуры, а другая — мягкая подрешетка (А), и при изменении температуры в ней происходит смещение ионов А из центрального положения.

Обсуждаемая ситуация в сегнетоэлектриках соответствует представлениям о существовании двух-ямного потенциала для иона на мягкой подрешетке А. С точки зрения симметрии между механизмами смещения и порядок – беспорядок разницы нет, т.к. рассматривая симметрию структуры, мы всегда имеем только средние положения атомов [6], поэтому не существенно, производится усреднение по дискретной совокупности или по непрерывной области изменения параметров состояния ячейки. Данная схема поясняет отсутствие резкой границы между фазовыми переходами типа смещения и порядок беспорядок [3, 6]. В отношении других, например, динамических характеристик, эти два фазовые перехода могут отличаться. Все зависит от величины высоты барьера  $\Delta U$  между положениями 1 и 2 (рис. 1), которая может меняться в широких пределах;  $\Delta U_m = U_m - U_0$ , где  $U_m$  — вершина внутреннего барьера с координатой  $r_0$ , и нулевая энергия  $U_1 = U_2 = U_0$  в двух точках с координатами  $r_1 = r_0 - \Delta r$  и  $r_2 = r_0 + \Delta r$ .

Если  $\Delta U > mkT$ , где величина m порядка 3 и больше, то каждый из минимумов имеет четкую заселенность, изменение которой приводит к изменению физико-химических свойств системы. В разупорядоченном состоянии  $T > T_{cr}$  оба положения при высокой температуре заселены одинаково, и вероятность такого распределения равна ½ для каждого локального минимума двух-ямного потенциала. В среднем внутренний атом находится в центре ячейки  $r_0$ , и такая симметрия структуры есть симметрия парафазы.

Если *т* порядка единицы, то необходимо более существенное понижение температуры для выявления влияния каждого из локальных минимумов. Это отвечает случаю сегнетоэлектриков типа смещения. Для них также при высоких температурах в парафазе отсутствует упорядочение за

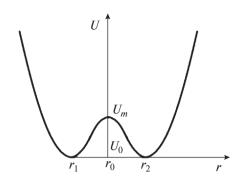


Рис. 1. Двух-ямный потенциал.

счет появления спонтанной поляризации. Т.е. в обоих случаях при  $T \le T_{cr}$  (но при каждом своем значении  $T_{cr}$ ) реализуется спонтанная поляризация за счет смещения иона A в преимущественное положение  $r_1$  или  $r_2$ .

Направим ось смещений центра масс иона А вдоль одной из осей координат плоской решетки  ${\bf a}_1$  и  ${\bf a}_2$ . Пусть подрешетка ионов A смещается вдоль направления  $a_1$  (что отвечает положению  $r_2 = r_0 + \Delta r$ ) при фиксированном положении ионов В. В парафазе имеем следующее расположение координат узлов до сдвига:  $n_1$ **a**<sub>1</sub>,  $n_2$ **a**<sub>2</sub> для атомов В и  $(n_1 + 0.5)$ **а**<sub>1</sub>,  $(n_2 + 0.5)$ **а**<sub>2</sub> для атомов А (здесь  $n_1$  и  $n_2$  целочисленные значения, отвечающие координатам разных ячеек упорядоченной системы АВ) [6]. После понижения температуры координаты частиц А и В становятся теми же для атомов В:  $n_1$ **а**<sub>1</sub>,  $n_2$ **а**<sub>2</sub>, а для атомов А:  $(n_1 + 0.5 +$  $+\eta$ )**a**<sub>1</sub>,  $(n_2 + 0.5)$ **a**<sub>2</sub>, где  $\eta$  – доля трансляции, на которую сместились атомы мягкой подрешетки. Величина η называется параметром порядка, если  $\eta = 0$  отвечает симметричной фазе, и  $\eta \neq 0$  для несимметричной фазы. Величина η зависит температуры, т.к. для переходов типа смещения фактически всегда имеются в виду средние, усредненные по тепловому движению, положения атомов.

Традиционно в литературе [3—12, 37, 38] оперируют с параметром порядка, введенного для сегнетоэлектриков типа порядок — беспорядок. Этот параметр порядка вводится как безразмерное отношение вида  $\eta = (N_1 - N_2)/(N_1 + N_2)$  где  $N_1$  и  $N_2$  — числа атомов, находящихся соответственно в положениях 1 и 2 при четком различии в координатах  $r_1$  и  $r_2$  на рис. 1. Такие структурные фазовые переходы, при которых изменение симметрии происходит в результате перераспределения частиц по минимумам двух-ямного потенциала, которые представляют собой узлы в обычном понимании МРГ (т.е. допускается одновременное заполнение обоих локальных минимумов).

При  $T > T_{cr}$  в них реализуются также равновероятные заполнения обоих минимумов, а при понижении T проявляется как возникновение разности вероятности нахождения в положениях 1 и 2, или, что то же самое, разности чисел частиц в этих положениях.

В работе [6] предложено следующее определение параметра порядка для переходов типа смещения:  $\eta = \sum_i x_i / a_i N$ , где  $x_i$  — сдвиг центрального атома вдоль оси x в i-й элементарной ячейке (в ланный момент времени). N — число элементарных ячеек в кристалле. По поводу данного определения отметим, что параметр порядка должен быть нормирован, тогда как формальное условие  $x_i = a_1$  приводит к такой же центральной точке соседней ячейки, и требуется введение максимального значения смещения иона ηмах, которое будет аналогом суммы в знаменателе  $(N_1 + N_2)$ . Тогда это позволит нормировать текущие значения смещений подрешетки А. Только после этого можно говорить о математической аналогии моделей для сегнетоэлектриков типа смещения и порядок – беспорядок, т.е. можно использовать нормированные вероятности заполнений узлов с разным внутренним состоянием. Одновременно с этим появляется возможность связать состояния системы с параметрами модели, отвечающими величине  $\eta_{\text{мах}}$  (т.к. координата для смещения A есть непрерывная функция от внешних условий системы).

Второе замечание относится к упрощению модели описания смещений: вместо работы на полном множестве значений координат подрешетки от  $\eta = 0$  до  $\eta = \eta_{\text{мах}}$ , вводится среднее текущее значение  $\eta \le \eta_{\text{max}}$ , которое определяет положение координаты  $r_2$  подрешетки A при данной температуре. Это упрощает связь между величинами смещенных координат иона А и значением ненулевого параметра порядка η. В этом случае можно соотнести смещение иона А внутри данной ячейки из центра элементарной ячейки в один из локальных минимумов с его заполнением, тогда как второй локальный минимума можно считать свободным (обозначается как вакансия V), по аналогии с тем как, это делается в обычной трактовке МРГ. Данная схема отвечает переходу к дискретному описанию смешений с двумя частицами A и V, и гамильтониан (1) будет отвечать сегнетоэлектрику типа смещения, если за основу его взять не сами ячейки, а общее число локальных минимумов двух-ямных потенциалов для ионов А в поле фиксированных ионов подрешетки В.

Перепишем гамильтониан (1) в виде

$$H = \sum_{h,k} \sum_{i} v_{h,k}^{i}(\alpha) \gamma_{h,k}^{i} - \frac{1}{2} \sum_{h,k;g,n} \sum_{i,j} \varepsilon_{h,k;g,n}^{ij}(\rho) \gamma_{h,k}^{i} \gamma_{g,n}^{j}.$$
(3)

Здесь номер ячейки h совпадает с номером исходной решетки f, а узлы k отвечают наличию внутри каждой ячейки двух минимумов двух-ямного потенциала, которые обозначаются, как узлы  $k = \alpha$  и  $\gamma$ . В соответствии со сказанным меняется и общее число узлов — оно увеличивается в два раза (по числу локальных минимумов). Соответственно происходит перенумерация числа к.с., отсчитанных от узлов k внутри ячейки k.

В данной модели локальная поляризация, ответственная за сегнетоэлектрический фазовый переход, определяется как  $\Delta P = e_A \Delta r_A/v_{cell}$ , где  $e_A$  — заряд иона A,  $\Delta r_A$  — смещение иона A из симметричного положения в высокотемпературной фазе,  $v_{cell}$  — объем ячейки [6]. При заполнении узла  $\alpha$  величина  $\Delta r_A$  положительная, а при заполнении узла  $\gamma$  — отрицательная. Среднее по ансамблю для поляризации объема будет определять как  $\langle \Delta P \rangle = \langle e_A \Delta r_A/v_{cell} \rangle = e_A \langle \Delta r_A/v_{cell} \rangle$ , где усреднение берется по всем конфигурациям (положениям) ионов A.

Химический потенциал ионов A, используемый при определении величин  $v_{h,k}^A(\alpha)$  [28], является полным, т.е.  $\mu_A = \mu_A^0 + Q_{ext}$  здесь  $\mu_A$  — полный химический потенциал иона A,  $\mu_A^0$  — химический потенциал иона A без вкладов внешних полей  $Q_{ext}$ . В общем случае  $Q_{ext} = Q_{el} + Q_{ch}$ , где  $Q_{el}$  — потенциальная энергия электростатического поля,  $Q_{ch}$  — потенциал внешнего поля электрода, зависящий от его химической природы без электростатического поля. Локальная энергия электростатического поля  $Q_{hk}^{el}$  для узла hk;  $Q_{hk}^{el} = -\Delta P_{hk} E^2/2$  — потенциальная энергия частицы A с поляризуемостью  $\Delta P$ , помещенной в поле с напряженностью E (см. например, [52]).

Тогда константа Генри в (3) запишется как  $a_{hk}^A(\alpha) = F_{hk}^A(\alpha) \beta \exp [\beta(\epsilon_{hk}^A + Q_{ext})] / F_A^0(\alpha)$ . Величина  $\epsilon_f^A$  отражает энергию связи иона A с подрешеткой, состоящей из ионов B (т.е.  $\epsilon_{hk}^A = z_{ab}e_{fg}^{AB}$ ). При расчете перераспределений ионов A внутри ячеек в объеме величина  $Q_{ext} = Q_{hk}^{el}$  одинаковая для узлов подрешеток  $\alpha$  и  $\gamma$ , но для разных координат переходной области твердое — пар вклад величины  $Q_{ext}$  могут быть разными из-за влияния  $Q_{ch}$ .

Дословно повторяя текст этого раздела для объемной решетки (в парафазе для атомов В имеем расположение координат узлов до сдвига:  $n_1\mathbf{a}_1$ ,  $n_2\mathbf{a}_2$ ,  $n_3\mathbf{a}_3$ , и т.д.), будем иметь выражение (3) с измененными значениями чисел ближайших и следующих соседей  $\rho > 1$  в объеме.

# 4. УРАВНЕНИЯ НА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ А ДЛЯ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ ТИПА СМЕЩЕНИЯ

Адаптируем общие уравнения на локальное распределение ионов в упорядоченной объемной фазе с одним минимумом потенциала (2) к двухямному потенциалу в модельном сегнетоэлектрике типа смещения АВ согласно предыдущему разделу. Любые реальные твердые тела имеют вакансии V, поэтому любой узел данной системы может иметь три состояния занятости s = 3 (A, B, V). Одно-ионная модель сегнетоэлектрика подразумевает, что два сорта атомов преимущественно распределяются по своим подрешеткам. Ионы В находятся на жесткой подрешетке, которая слабо меняет свое состояние в рассматриваемых условиях, а ионы А находятся на мягкой подрешетке. При изменении температуры происходит смещение ионов А из среднего центрального положения внутри ячейки мягкой подрешетки по узлам α и γ, связанным с заполнением узлов двух-ямного потенциала. Таким образом, строго упорядоченная бинарная система АВ представляется в виде трех подрешеток (узлы подрешетки ионов В обозначим через β). В этом случае уравнения (2) на локальные заполнения формально перепишутся как

$$a_{\delta}^{i}P^{i} = \frac{\theta_{\delta}^{i}}{\theta_{\delta}^{s}} \prod_{\rho=1}^{R_{lat}} \left[ \sum_{j=1}^{s} t_{\delta,\chi}^{ij}(\rho) \exp\left\{-\beta \varepsilon_{\delta,\chi}^{ij}(\rho)\right\} \right]^{z_{\delta,\chi}(\rho)}, \quad (4)$$

где  $\delta = \alpha$ ,  $\gamma$ ,  $\beta$ , и тип решеточной структуры однозначно задается наборами чисел  $z_{\delta,\chi}(\rho)$ . Соответственно сохраняется смысл введенных функций условных вероятностей  $t^{ij}_{\delta,\chi}(\rho)$  по отношению к трем состояния занятости узлов системы.

Формулировка одно-ионной модели позволяет упростить систему уравнений (4), если считать, что энергетические параметры обеспечивают фиксацию ионов В на подрешетке  $\beta$ , а ионов А на мягкой подрешетке с двумя типа узлов  $\alpha$  и  $\gamma$ . Будем учитывать наличие некоторой малой вероятности нахождения вакансий на жесткой и мягкой подрешетках в стехиометрической пропорции

A: B=1: 1, т.е.  $\theta_{\beta}^{B} \gg \theta_{\beta}^{V}$  и  $t_{\alpha,\beta}^{AB}(\rho)=1$ . Тогда задача поиска распределения ионов A по узлам подрешеток  $\alpha$  и  $\gamma$  становится двух-сортной, т.к. сомножители функции неидеальности в (4) для  $\delta=\alpha$ ,  $\gamma$  и  $\chi=\beta$  могут быть переписаны следующим образом

$$\begin{split} & \sum_{j=1}^{s} t_{\delta,\beta}^{Aj}(\rho) \exp\left\{-\beta \varepsilon_{\delta,\beta}^{Aj}(\rho)\right\} \rightarrow \\ & \rightarrow t_{\delta,\beta}^{AB}(\rho) \exp\left\{-\beta \varepsilon_{\delta,\beta}^{AB}(\rho)\right\} \rightarrow \exp\left\{-\beta \varepsilon_{\delta,\beta}^{AB}(\rho)\right\}, \end{split}$$

что приводит к следующей упрощенной структуре выражений для локальных заполнений

$$a_{\delta}^{A}P^{A} = \frac{\theta_{\delta}^{A}}{\theta_{\delta}^{V}} \prod_{\rho=1}^{R_{lat}} \left[ \sum_{j=A}^{V} t_{\delta,\chi}^{Aj}(\rho) \exp\left\{-\beta \varepsilon_{\delta,\chi}^{Aj}(\rho)\right\} \right]^{z_{\delta,\chi}(\rho)} \times \exp\left\{-z_{\delta,\beta}(\rho) \beta \varepsilon_{\delta,\beta}^{AB}(\rho)\right\},$$
(5)

где в квадратных скобках исключен индекс  $\beta$  ( $\chi \neq \beta$ ). Сумма экспоненциальных сомножителей от произведения по всем к.с.  $\rho$  формирует энергию связи ионов A в поле жесткой подрешетки ионов B (или энергию абсорбции в константе Генри)  $\varepsilon_{AB} = \sum_{\rho=1}^{R_{lat}} z_{\delta,\beta}(\rho) \varepsilon_{\delta,\beta}^{AB}(\rho)$ . Константа Генри здесь записывается как  $a_{\delta} = a_{\delta}^{0} \exp[\beta(\varepsilon_{AB} + Q_{ext})]$ , где  $a_{\delta}^{0}$  — предэкспонента константы Генри, включающая в себя отделимые вкладов внутренних движений  $(F_{hk}^{A}(\alpha), F_{hk}^{0}(\alpha))$  от конфигураций ионов A [28, 33]. Она входит в первое слагаемое гамильтониана (3)  $\mathbf{v}_{fk}^{A} = \mathbf{v}_{fk}^{A0} + \varepsilon_{AB} + Q_{ext}$  как  $\mathbf{v}_{fk}^{A0}$ .

Таким образом, энергия любого иона A состоит из трех типов взаимодействий: взаимодействия с подрешеткой ионов B, с внешним полем  $Q_{ext}$  и с другими ионами A на разном расстоянии. Параметры взаимодействия ионов AA на разных расстояниях от центра f учитываются явным образом. Здесь для простоты и наглядности числа пар приведены для ближайших соседей g на плоской решетке. Для узла  $f_{\alpha}$  имеется следующее окружение ближайших соседей:  $f_{\gamma}$  ( $z_{f_{\alpha}f_{\gamma}}=1$ ) внутри ячейки f,  $g_{\alpha}(x)$  ( $z_{f_{\alpha}g_{\alpha}(x)}=2$ ) и  $g_{\alpha}(y)$  ( $z_{f_{\alpha}g_{\alpha}(y)}=2$ ).

Локальная изотерма для узла  $f_{\alpha}$  в КХП запишется как

$$a_{0}P = \frac{\theta_{f_{\alpha}}}{1 - \theta_{f_{\alpha}}} \left( 1 + t_{f_{\alpha}f_{\gamma}}^{AA} x_{f_{\alpha}f_{\gamma}}^{AA} \right)^{z_{f_{\alpha}f_{\gamma}}} \times$$

$$\times \prod_{g=g(x),g(y)} \left( 1 + t_{f_{\alpha}g}^{AA} x_{f_{\alpha}g}^{AA} \right)^{z_{f_{\alpha}g}} = \frac{\theta_{f_{\alpha}}}{1 - \theta_{f_{\alpha}}} \times$$

$$\times \left( 1 + t_{f_{\alpha}f_{\gamma}}^{AA} x_{f_{\alpha}f_{\gamma}}^{AA} \right)^{z_{f_{\alpha}f_{\gamma}}} \left( 1 + t_{f_{\alpha}g_{\alpha}(x)}^{AA} x_{f_{\alpha}g_{\alpha}(x)}^{AA} \right)^{z_{f_{\alpha}g_{\alpha}(x)}} \times$$

$$\times \left( 1 + t_{f_{\alpha}g_{\alpha}(y)}^{AA} x_{f_{\alpha}g_{\alpha}(y)}^{AA} \right)^{z_{f_{\alpha}g_{\alpha}(y)}}.$$
(6)

Здесь функции  $t_{f_{\alpha}g_{\alpha}(x)}^{AA}$  означают условные вероятности нахождения ионов A на узлах  $\mathbf{g}_{\alpha}(x)$  вдоль оси x рядом с центральным узлом  $f_{\alpha}$ . Они умножаются на величины  $x_{f_{\alpha}g_{\alpha}(x)}^{AA} = \exp\left\{-\beta \varepsilon_{f_{\alpha}g_{\alpha}(x)}^{AA}\right\} - 1$ , содержащие энергии на тех же расстояниях  $f_{\alpha}g_{\alpha}(x)$ . Остальные функции условных вероятностей относятся к соответствующим парам связей, отсчитанных от центрального узла  $f_{\alpha}$ . При учете более далеких вкладов соседей правая часть (6) умножается на соответствующие сомножители с показателями степеней в виде чисел  $z_{f_{\alpha}g_{\alpha}(x)}(\rho)$  для  $\rho > 1$ . Для рассматриваемой бинарной системы A и V

функции  $t_{f_{\alpha}g_{\alpha}(x)}^{AA}$  выражаются [28, 33] через локальные концентрации в виде

$$t_{f_{\alpha}g_{\alpha}(x)}^{AA}(\rho) = 2\theta_{g_{\alpha}(x)}^{A} / [\delta_{f_{\alpha}g_{\alpha}(x)}^{AA}(\rho) + b_{f_{\alpha}g_{\alpha}(x)}^{AA}(\rho)], \tag{7}$$
 где 
$$\delta_{f_{\alpha}g_{\alpha}(x)}^{AA}(\rho) = 1 + x_{f_{\alpha}g_{\alpha}(x)}^{AA}(\rho)(1 - \theta_{f_{\alpha}}^{A} - \theta_{g_{\alpha}(x)}^{A}),$$
$$b_{f_{\alpha}g_{\alpha}(x)}^{AA}(\rho) = \left\{ \left[ \delta_{f_{\alpha}g_{\alpha}(x)}^{AA}(\rho) \right]^{2} + 4x_{f_{\alpha}g_{\alpha}(x)}^{AA}(\rho)\theta_{f_{\alpha}}^{A}\theta_{g_{\alpha}(x)}^{A} \right\}^{1/2}.$$

Выражение (7) выписано в общем виде для любых пар узлов находящихся на расстоянии  $\rho$  к.с. Точно также выписываются  $x_{f_\alpha f_\gamma}^{AA} = \exp\left\{-\beta \epsilon_{f_\alpha f_\gamma}^{AA}\right\} - 1$  для пары внутри ячейки f и для  $x_{f_\alpha g_\alpha(y)}^{AA}(\rho) = \exp\left\{-\beta \epsilon_{f_\alpha g_\alpha(y)}^{AA}(\rho)\right\} - 1$ , и соответствующие парные условные функции  $t_{f_\alpha f_\gamma}^{AA}$  и  $t_{f_\alpha g_\alpha(y)}^{AA}(\rho)$  на любых расстояниях  $\rho$ . Все условные парных функций подчиняются нормировочным соотношениям:  $\sum_{j=1}^s t_{qp}^{ij}(\rho) = 1$  [33, 34].

Аналогично для узла  $f_{\gamma}$  окружение имеет вид:  $f_{\alpha}$  ( $z_{f_{\gamma}f_{\alpha}}=1$ ),  $g_{\gamma}(x)$  ( $z_{f_{\gamma}g_{\gamma}(x)}=2$ ) и  $g_{\gamma}(y)$  ( $z_{f_{\gamma}g_{\gamma}(y)}=2$ ), и локальная изотерма для узла  $f_{\gamma}$  в КХП в виде

$$a_{0}P = \frac{\theta_{f_{\gamma}}}{1 - \theta_{f_{\gamma}}} \left( 1 + t_{f_{\gamma}f_{\alpha}}^{AA} x_{f_{\gamma}f_{\alpha}}^{AA} \right)^{z_{f_{\gamma}f_{\alpha}}} \times$$

$$\times \prod_{g=g(x),g(y)} \left( 1 + t_{f_{\gamma}g}^{AA} x_{f_{\gamma}g}^{AA} \right)^{z_{f_{\gamma}g}} = \frac{\theta_{f_{\gamma}}}{1 - \theta_{f_{\gamma}}} \times$$

$$\times \left( 1 + t_{f_{\gamma}f_{\alpha}}^{AA} x_{f_{\gamma}f_{\alpha}}^{AA} \right)^{z_{f_{\gamma}f_{\alpha}}} \left( 1 + t_{f_{\gamma}g_{\gamma}(x)}^{AA} x_{f_{\gamma}g_{\gamma}(x)}^{AA} \right)^{z_{f_{\gamma}g_{\gamma}(x)}} \times$$

$$\times \left( 1 + t_{f_{\gamma}g_{\gamma}(y)}^{AA} x_{f_{\gamma}g_{\gamma}(y)}^{AA} \right)^{z_{f_{\gamma}g_{\gamma}(y)}},$$

$$\times \left( 1 + t_{f_{\gamma}g_{\gamma}(y)}^{AA} x_{f_{\gamma}g_{\gamma}(y)}^{AA} x_{f_{\gamma}g_{\gamma}(y)}^{AA} \right)^{z_{f_{\gamma}g_{\gamma}(y)}},$$

$$\times \left( 1 + t_{f_{\gamma}g_{\gamma}(y)}^{AA} x_{f_{\gamma}g_{\gamma}(y)}^{AA} x_{f_{\gamma}g_{\gamma}(y)}^{AA} \right)^{z_{f_{\gamma}g_{\gamma}(y)}},$$

$$\times \left( 1 + t_{f_{\gamma}g_{\gamma}(y)}^{AA} x_{f_{\gamma}g_{\gamma}(y)}^{AA} x_{f_{\gamma}g_{\gamma}(y)}^$$

В общем случае молекулярные параметры рассчитываются по заданным расстояниям между узлами новой решетки, построенной на локальных минимумах двух-ямных потенциалов.

Вследствие периодичности решетки должны соблюдаться равенства  $r_{f_{\alpha}g(x)_{\alpha}} = r_{f_{\gamma}g(x)_{\gamma}}$  и  $r_{f_{\alpha}g(y)_{\alpha}} = r_{f_{\gamma}g(y)_{\gamma}}$ , поэтому соблюдаются равенства между молекулярными параметрами, рассчитанным по данным расстояниям,  $\varepsilon_{f_{\alpha}g_{\alpha}(x)}^{AA} = \varepsilon_{f_{\gamma}g_{\gamma}(x)}^{AA}$  и  $\varepsilon_{f_{\alpha}g_{\alpha}(x)}^{AA} = \varepsilon_{f_{\gamma}g_{\gamma}(y)}^{AA}$ . Всего имеем три разных величины на молекулярные параметры:  $\varepsilon_{f_{\alpha}f_{\gamma}}^{AA} = \varepsilon_{f_{\gamma}f_{\gamma}}^{AA}$ ,  $\varepsilon_{f_{\alpha}g_{\alpha}(x)}^{AA} = \varepsilon_{f_{\gamma}g_{\gamma}(x)}^{AA}$  и  $\varepsilon_{f_{\alpha}g_{\alpha}(x)}^{AA} = \varepsilon_{f_{\gamma}g_{\gamma}(x)}^{AA}$  и  $\varepsilon_{f_{\alpha}g_{\alpha}(y)}^{AA} = \varepsilon_{f_{\gamma}g_{\gamma}(y)}^{AA}$ . Аналогичным образом, выписываются энергетические параметры для последующих к.с., как для плоской, так и для объемной решеток на разных расстояниях.

#### 5. ПОВЕРХНОСТЬ КРИСТАЛЛА

Главной целью использования предложенного подхода является описание границ раздела фаз, которые являются важным типом неоднородных областей сегнетоэлектриков типа смешения. Влияние границы раздела фаз распространяется внутрь фаз на ширину к монослоев. В этом случае периодическая структура упорядоченного расположения узлов разных подрешеток требует детализации распределений ионов из-за влияния плоскости раздела. Число монослоев переходной области к определяется в ходе решения уравнений на концентрационный профиль распределения ионов вблизи границы,  $1 \le q \le \kappa$ , из условия минимумам свободной энергии [33, 34]. Два узла  $k = \alpha$ , у, внутри каждой ячейки с ионами A, формирующих направление смещения, расположены внутри одного монослоя. Это смещение задает направление оси поляризации (αγ). По отношению к направлению оси поляризации в кубическом образце плоскости поверхности куба п могут быть либо параллельны, либо перпендикулярны оси поляризации.

Гамильтониан переходной области в одноионной модели для мобильных ионов А запишется как

$$H = \sum_{q,k} \sum_{i} v_{q,k}^{i}(\alpha) \gamma_{q,k}^{i} - \frac{1}{2} \sum_{q,k;p,n} \sum_{i,j} \varepsilon_{q,k;p,n}^{ij}(\rho) \gamma_{q,k}^{i} \gamma_{p,n}^{j}, (9)$$

где  $q-1 \le p \le q+1$ . Здесь ограничимся структурой локальных изотерм в переходной области

$$a_{q,k}^{A}P^{A} = \frac{\theta_{q,k}^{A}}{\theta_{q,k}^{V}} \times \left\{ \prod_{\rho=1}^{R_{lat}} \left[ \sum_{j=A}^{V} t_{q,k;p,n}^{Aj}(\rho) \exp\left\{ -\beta \varepsilon_{q,k;p,n}^{Aj}(\rho) \right\} \right]^{z_{q,k;p,n}(\rho)} \times \exp\left\{ -\beta \varepsilon_{AB} \right\}.$$

$$(10)$$

Все величины имеют смысл, указанный выше в (5), как и  $k = \alpha$ ,  $\gamma$ .

Уравнения на локальные распределения ионов А внутри переходных областей на границах раздела фаз подробно разбираются в работе [53]. Принципы их построения состоят в учете внутренних смещений ионов А как, указано выше, и общих правил построения уравнений границ упорядоченных фаз [33, 34].

Особенности границы раздела для сегнетоэлектриков типа смещения зависят от соотношений ориентаций осей (между узлами  $\alpha$  и  $\gamma$ ) и
внешней гранью фазы твердого тела n. Для объемной кубической структуры кристалла возможны три варианта: 1) направления осей n и ( $\alpha\gamma$ )
совпадают, или 2) противоположны друг другу, а
также 3) расположены под углом 90° друг к другу.
Для малых кристаллов имеется влияние краевых

эффектов, и задача усложняется за счет влияния различных положений ячейки на ограниченной по размерам плоскости границы.

Другой особенностью неоднородной области раздела фаз является ее различие по отношению к межфазной границы внутри твердого тела (отдельные домены кристалла) и к границе раздела твердое тело - пар или жидкость (меж-агрегатная граница). Объемные соседние фазы, разделенные межфазной границей, являются идентичными в отсутствие внешних полей, а переходные области соседних фаз отличаются по своим свойствам. При этом в рамках одно-ионной модели жесткая подрешетка для ионов В предполагается практически неизменной в обоих фазах. Различие в упорядоченных фазах относится к распределениям ионов А, поэтому следует соотнести границу упорядоченной фазы с отсутствием упорядоченных состояний ионов А. Этому отвечает термодинамическое определение границы фазы, согласно условию равенства  $\theta_{\alpha}^{A} = \theta_{\gamma}^{A}$  соответствующего разупорядоченному состоянию граничного монослоя фазы. Т.е. полная межфазная граница состоит из двух видов переходных областей от упорядоченного состояния фазы до отсутствия упорядоченного состояния на границе, причем собственно положению межфазной границы отвечает положению между двумя указанными разупорядоченными монослоями. Или  $\kappa = \kappa_{\alpha} + \kappa_{\gamma}$ , где  $\kappa_{\alpha}$ и  $\kappa_{\nu}$  отвечают переходным участкам фазы  $\alpha$  и  $\gamma$ . Соответственно, концентрационный профиль q состоит из монослоев  $1 \le q \le \kappa_{\alpha}$  и  $1 \le q \le \kappa_{\gamma}$ , где номер 1 относится в объемной области каждой из фаз.

Меж-агрегатная граница относится к соседним фазам, которые отличаются по плотностям. Изменение плотности в МРГ описывается изменением числа вакансий для ячеек, а не по отношению к локальным минимумам двух-ямного потенциала для мобильного иона А. Соответственно, переходная область характеризуется фиксацией положения жесткой подрешетки для ионов В, которая отсутствует в приповерхностной соседней области пара или жидкости. По отношению к этому положению границы и для разных возможные соотношений направлений осей n и ( $\alpha\gamma$ ), возможны разные соотношения между локальными заполнениями  $\theta^A_\alpha$  и  $\theta^A_\gamma$  для двух узлов  $\alpha$  и  $\gamma$  внутри монослоя для ионов A в зависимости от существования внешних полей на границе образца. Этот вопрос требует отдельного рассмотрения для соседних паровых и жидких фаз.

Формулировка граничных условий упорядоченных фаз позволяет ввести ограничение на объем домена твердой фазы и рассмотреть зави-

симость термодинамических функции домена от его размера по уравнениям [33, 34], модифицированных для учета смещений ионов А в двух-ямном потенциале.

#### 6. ОБСУЖДЕНИЕ ПОДХОДА И ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Существующие представления о сегнетоэлектриках смещения представляют собой предельный случай бездефектной структуры [1-7], состоящей из нескольких подрешеток сложных многоатомных соединений. С помощью эффективных парных потенциалов взаимодействия между ионами сегнетоэлектриков типа смещения можно свести статистическую часть расчета перераспределения ионов в сложных кристаллах к известным уравнениям МРГ. При их использовании требуется предварительное нахождение эффективных парных потенциалов по известным экспериментальным данным о каких-либо характеристиках. Они подбираются по свойствам объемной фазы (для этой цели можно использовать величину  $T_{crit}$ ) в рамках этой же модели МРГ и используются далее для расчета поверхностных и размерных характеристик.

Статистическая теория сегнетоэлектриков типа смещения сформулирована при условиях равновесного распределения ионов А внутри мобильной подрешетки и неравновесности состояния всего образца с жесткой подрешеткой В. Тот же тип неравновесности распространяется на границу твердого тела — пар, и межфазные внутренние границы. Описание объемных и поверхностных свойств упорядоченных фаз проводится на микроскопическом уровне.

Для иллюстрации нового подхода приведены уравнения для локальных распределений в квазихимическом приближении, учитывающем прямые парные корреляциями. Выход за данное приближение связан с учетом непрямых корреляций — это достигается при использовании кластерного вариационного метода [54—57] (см. также ссылки в [3, 36], где он использовался ранее для описания явления упорядочения в сегнетоэлектриках типа порядок — беспорядок).

Предложенный подход может быть обобщен для учета широкого круга реальных факторов в сегнетоэлектриках, исключенных в данной работе для изложения основной идеи. Сам факт переформировки задачи от континуального смещения иона в сегнетоэлектриках в ходе формирования спонтанной поляризации, как это трактовалось в ранних работах, на возможность использования разработанной техники МРГ на базе существова-

ния двух-ямного потенциала, открывает все имеющие возможности МРГ для описания новых систем. Перечислим эти потенциальные возможности в соответствии с [33].

1. Учет нескольких сортов атомов в жесткой подрешетке — переход от двух-сортной системы к трем или большему числу сортов атомов в кристалле. Простейшим примеров являются трехатомные кристаллы. Например, различный состав двух основных подрешеток в трехатомной системе ABC с разными жесткими подрешетками: (AB)C и A(BC) по типу решеток  $BaTiO_3$  (мобильным является ион титана) и  $PbTiO_3$  (мобильным является ион свинца) [7]. В этом случае меняется выражение для энергии связи мобильного иона с жесткими ионами. Вместо энергии  $\varepsilon_{AB}$  в выражении для константы Генри (после формулы (5))

будет присутствовать  $\varepsilon_{A(BC)} = \sum_{\rho=1}^{R_{lat}} z_{\delta,\beta}(\rho) \times \left[\theta_B \varepsilon_{\delta,\beta}^{AB}(\rho) + \theta_C \varepsilon_{\delta,\beta}^{AB}(\rho)\right], \; \theta_B \; \text{и} \; \theta_C \; \text{означают стехиометрические доли компонентов В и С в жесткой подрешетке.}$ 

- 2. Учет деформационных состояний сегнетоэлектрика мягкая решетка твердого тела отвечает деформированной подрешетке ионов жесткой подсистемы. Это относится к зависимости средних величин  $\lambda_{fg}$  через их локальные вклады  $\lambda_{fg}^{ij}$  от локального состава системы, включающего парные функции распределений  $\theta_{fg}^{ij}$ , а также явный учет вакансий в мобильной и жесткой подрешетках. В результате появляется возможность описания системы с учетом вкладов анизотропии решетки, деформаций и влияния деформаций на поляризацию, как и в традиционных подходах для сегнетоэлектриках типа смещения [1—7, 13—20].
- 3. Учет внутренней неоднородности образца и влияние предыстории его формирования на свойства сегнетоэлектриков. Простейшим примером реальных (неоднородных) структур являются системы, содержащие точечные дефекты как в подрешетке ионов В (ионы без смещений), так и в подрешетке ионов А (ионы со смещениями). В качестве точечных дефектов могут быть примесные атомы других сортов и вакансии, относящиеся к ячейкам f с конкретными номерами, а также их ассоциаты или нарушение стехиометрии. Вокруг каждого точечного дефекта следует выделять области, внутри которых проявляется их влияние. Тогда сам точечный дефект и выделенные ячейки окружения в исходной упорядочивающейся матрице будут формировать неоднородные области со смешанным описанием: сам

дефект занимает ячейку f, а его соседи в окружении могут иметь три способа смещений по отношению к нему: в сторону дефекта, от дефекта и перпендикулярно дефекту.

Внутренние неоднородности образца в первую очередь относятся к учету состояния жесткой подсистемы, хотя возможно наличие неоднородностей в обеих подрешетках А и В, которые обусловлены наличием дислокаций и общих неравновесных состояний образцов. Так в дислокациях выделяют ее ядро, в котором могут разные типы занятости ячеек, и окружение дислокаций с упорядочивающимися мобильными ионами А [58]. Эволюция неравновесных состояний кристалла описывается уравнениями из [28, 33].

- 4. Учет влияния соседней фазы на поляризацию сегнетоэлектрика. На границе раздела фаз твердое жидкость реализуется заметное влияние соседней фазы на подрешетку мобильных ионов А в отличие от исходной постановки для пара/вакуума, который не влияют на по ионы А. В последнее время стали обращаться внимание на трех-агрегатные системы: пар—жидкость—сегнетоэлектрик типа смещения и порядок-беспорядок, включая свойства капель на таких поверхностях (см. например, капли воды на поверхности ВаТіО<sub>3</sub> [59]). Для таких систем подходы на основе МРГ оказываются наиболее удобными.
- 5. Учет нескольких осей смещения ионов внутри ячейки связан с несколькими осями поляризации, например [1—7]. Такая ситуация требует согласования внутри одной ячейки f наличия нескольких двух-ямных потенциалов по разным направлениям. Условие обязательности наличия иона A внутри мобильной подрешетки в этом случае будет выражаться как (пусть для случая трех осей поляризации)  $\sum_{k=1}^{6} \theta_{f,k}^{A} = \theta_{f}^{A}$  вместо

трех осеи поляризации)  $\sum_{k=1}^{A} \Theta_{f,k} = \Theta_{f}$  вме  $\Theta_{f,\alpha}^{A} + \Theta_{f,\gamma}^{A} = \Theta_{f}^{A}$  для одной оси поляризации.

Таким образом, использование двух-ямного потенциала позволяет последовательно рассмотреть широкий круг задач описания характеристик сегнетоэлектриков типа смещения с помощью методов МРГ, рассмотренных в работе [33].

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований (№ 44.2).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Иона Ф., Ширане Д.* Сегнетоэлектрические кристаллы. М.: Мир, 1965. 556 с.
- 2. *Сонин А.С., Струков Б.А.* Введение в сегнетоэлектричество. М.: Высшая школа, 1970. 272 с.

- 3. *Вакс В.Г.* Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков. М.: Наука. 1973. 327 с.
- 4. *Блинц Р.* Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Динамика решетки. М.: Мир, 1975. 398 с.
- 5. *Лайнс М., Гласс А.* Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. М.: Мир, 1981.
- 6. *Струков Б.А., Леванюк А.П.* Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. М.: Наука, 1983. 240 с.
- 7. Веневцев Ю.Н., Политова Е.Д., Иванов С.А. Сегнето- и антисегнетоэлектрики семейства титаната бария. М.: Химия, 1985. 256 с.
- 8. *Кривоглаз А.М., Смирнов А.А.* Теория упорядочивающихся сплавов. М.: ГИФМЛ, 1958, 388 с.
- 9. *Муто Т., Такаги Ю*. Теория явления упорядочения в сплавах. М.: ИЛ, 1959.
- 10. *Хачатурян А.Г.* Теория фазовых переходов и структура твердых тел. М.: Наука, 1974. 384 с.
- 11. *Сиротин Ю.И., Шаскольская М.П.* Основы кристаллофизики. М.: Наука, 1979. 640 с.
- Чеботин В.Н. Физическая химия твердого тела. М.: Химия, 1982. 320 с.
- 13. *Ландау Л.Д.* // Сбор. научн. тр. М.: Наука, 1969. Т. 1. С. 97.
- 14. *Ландау Л.Д.* // Сбор. научн. тр. М.: Наука, 1969. Т. 1. С. 123.
- 15. *Ландау Л.Д.* // Сбор. научн. тр. М.: Наука, 1969. Т. 1. С. 234.
- 16. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* // Сбор. научн. тр. М.: Наука, 1969. Т. 1. С. 128.
- 17. Лифшиц Е.М. // ЖЭТФ, 1941. Т. 11. С. 255.
- 18. Лифшиц Е.М. // ЖЭТФ, 1941. Т. 11. С. 269.
- *Туфан Ю.М.* Структурные фазовые переходы. М.: Наука, 1982. 304 с.
- Толедано Ж.-К., Толедано П. Теория Ландау фазовых переходов. М.: Мир, 1994. 462 с.
- Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978. 792 с.
- 22. Somorjai G.A. Chemistry in two-dimension surface, Cornell Univ. Press L., N.Y., Ithaca, 1981.
- 23. *Робертс М., Макки Ч.* Химия поверхности раздела металл—газ. М.: Мир, 1981. 540 с.
- 24. *Мозольков А.Е., Федянин В.К.* Дифракция медленных электронов поверхностью. М.: Энергоиздат, 1982. 144 с.
- 25. *Кофстад П*. Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых окислах металлов. М.: Мир, 1975. 396 с.
- Кацнельсон А.А., Олемской А.И. Микроскопическая теория неоднородных структур. М.: Изд-во МГУ, 1987. 333 с.
- 27. Товбин Ю.К. // ДАН СССР. 1982. Т. 267. № 6. С. 1415.
- 28. *Товбин Ю.К.* Теория физико химических процессов на границе газ—твердое тело. М.: Наука, 1990. 288 с.

- 29. *Tovbin Yu.K.* // Progress in Surface Science. 1990. V. 34. № 1–4. P. 1–235.
- Бенсон Г., Юн К. // Межфазовая граница газ— твердое тело / Под ред. Э. Флада; Пер. с англ. под ред. А.В. Киселева. М.: Мир, 1970. С. 172.
- 31. Даннинг В. // Межфазовая граница газ—твердое тело. Под ред. Э. ФЛАДА Издательство "Мир" Москва 1970. С. 230. [Benson G.G., Yun K.S. // The solid—gas interface /Edited by E. Alison Flood, Marcel Dekker, Inc., New York 1967.].
- 32. Чернов Ф.Ф., Гиваргизов Е.И., Багдасаров Х.С., Демьянец Л.Н., Кузнецов В.А., Лобачев А.Н. Современная кристаллография Т. 3. 1980. 408 с.
- Товбин Ю.К. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2020. Т. 56. № 4. С. 339.
- 34. *Зайцева Е.С., Товбин Ю.К.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2020. Т. 56. № 5. С. 451.
- 35. Зайцева Е.С., Товбин Ю.К. // ЖФХ 2020. Т. 94. № 6. С. 951.
- 36. Зайцева Е.С., Товбин Ю.К. // ЖФХ 2021. Т. 95. № 10. С. 1481.
- 37. *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.)
- 38. *Кубо Р.* Статистическая механика. М.: Мир, 1967. 452 с.
- 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.)
- 40. Жирнов В.А. // ЖЭТФ 1958. Т. 38. С. 1175.
- 41. Levin A.A., Dolin S.P. // J. Mol. Struct. 2000. V. 552. P. 39.
- 42. *Dolin S.P., Mikhailova T.Yu., Breslavskaya N.N. et al.* // Int. J. Quant. Chem. 2016. V. 116. № 3. P. 202.
- 43. Долин С.П., Михайлова Т.Ю., Бреславская Н.Н. // Журн. неорг. химии. 2020. Т. 65. № 4. С. 522.
- 44. *Хуберт А*. Теория доменных стенок в упорядоченных средах. М.: Мир, 1977. 308 с.
- 45. *Сидоркин А.С.* Доменная структура в сегнетоэлектриках и родственных материалах. М.: Физматлит, 2000. 240 с.
- 46. Resta R. // Rev. Mod. Phys. 66 899 (1994).
- 47. Resta R. // J. Phys.: Condens. Matter 14 R625 (2002).
- 48. *Максимов Е.Г., Зиненко В.И., Замкова Н.Г.* // УФН. 2004. Т. 174. № 11. С. 1145.
- 49. Максимов Е.Г. // УФН. 2009. Т. 179. С. 639.
- 50. *Реста Р., Вандербильт Д.* // Физика сегнетоэлектриков. Современный взгляд. Под редакцией К.М. Рабе, Ч.Г. Ана, Ж.-М. Трискона. Москва БИНОМ. Лаборатория знаний 2015. С. 42—83.
- 51. *Рабе К.М., Госез Ф.* // Физика сегнетоэлектриков. Современный взгляд. Под редакцией К.М. Рабе, Ч.Г. Ана, Ж.-М. Трискона. Москва БИНОМ. Лаборатория знаний 2015. С. 135—200.

- 52. *Мелвин-Хьюз Е.А.* Физическая химия, М.: изд-во иностр. лит., 1962. Кн. 1. с. 278 (*Moelwyn-Hughes E.A.* Physical Chemistry. Pergamon Press. London-New York-Paris. 1961).
- 53. Зайцева Е.С., Товбин Ю.К. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2022. Т. 58. № 4. в печати.
- 54. Kikuchi R. // Phys. Rev. 1950. V. 79. P. 718.
- 55. Kikuchi R. // Phys. Rev. 1951. V. 81. P. 988.
- 56. *Asta M.* // Theory and Applications of the Cluster Variation and Path Probability Methods / Eds. J.L. Moran-
- Lopez and J.M. Sanchez/ New York and London: Plenum Press, 1996. P. 237.
- 57. Cenedese P. // Theory and Applications of the Cluster Variation and Path Probability Methods /Eds. J.L. Moran-Lopez and J.M. Sanchez/ New York and London: Plenum Press, 1996. P. 255.
- 58. *Штремель М.А.* Прочность сплавов. М.: МИСИС, 1999. Часть 1. Дефекты решетки. 384 с.
- He D.Y., Qiao L.J., Khodayari M., Volinsky A.A. // J. Applied Physics. 2014. V. 116. P. 084105.

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

УЛК 541.183

## СУПЕРАКТИВНОСТЬ УГЛЕРОДНОГО АДСОРБЕНТА ACS ПРИ АДСОРБЦИИ *н*-БУТАНА

© 2022 г. А. А. Фомкин<sup>1, \*</sup>, А. А. Прибылов<sup>1</sup>, И. Е. Меньщиков<sup>1</sup>, А. В. Школин<sup>1</sup>

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

\*e-mail: fomkinaa@mail.ru

Поступила в редакцию 26.02.2021 г. После доработки 12.03.2021 г. Принята к публикации 26.03.2021 г.

Адсорбция n-бутана исследована на микропористом углеродном адсорбенте ACS с широким распределением пор по размерам при давлениях до  $0.25~\mathrm{M\Pia}$  и температурах 303, 313, 323 и  $333~\mathrm{M\Pia}$ . Удельный объем микропор адсорбента составляет  $2.000~\mathrm{cm}^3/\mathrm{r}$ . Адсорбент ACS имеет бимодальное распределение объема пор по размерам при эффективных размерах пор  $1.42~\mathrm{u}$   $3.8~\mathrm{hm}$ . Максимальная величина адсорбции n-бутана при температуре  $303~\mathrm{K}$  и давлении  $0.231~\mathrm{M\Pia}$  достигает  $18.62~\mathrm{mmon}/\mathrm{r}$ . Удельная поверхность по БЭТ составляет  $S_{\mathrm{БЭТ}} = 2560~\mathrm{m}^2/\mathrm{r}$ . Начальная дифференциальная мольная теплота адсорбции n-бутана на адсорбенте ACS составляет  $29.1~\mathrm{kДж/mon}$ . Дифференциальные мольные теплоты адсорбции n-бутана на адсорбенте ACS слабо зависят от температуры и проходят через максимум  $\sim 30~\mathrm{kДж/mon}$ ь при адсорбции  $\sim 12~\mathrm{mmon}/\mathrm{r}$ . Дальнейший рост адсорбции n-бутана до  $16~\mathrm{mmon}/\mathrm{r}$  приводит к падению теплоты адсорбции до  $\sim 25~\mathrm{kДж/mon}$ ь. Адсорбция n-бутана описана с использованием двухчленного уравнения теории объемного заполнения микропор (TO3M). Отмечено, что бимодальное уравнение TO3M хорошо описывает адсорбцию n-бутана по структурно-энергетическим параметрам адсорбента, определенным по парам бензола и азота во всей изученной области давлений и температур.

*Ключевые слова*: адсорбция, микропористый углеродный адсорбент, *н*-бутан, бипористая структура, теория объемного заполнения микропор, теплота адсорбции

DOI: 10.31857/S0044185622030081

#### **ВВЕДЕНИЕ**

Одним из важных и востребованных компонентов природного газа, газового конденсата, попутных нефтяных газов, является  $\mu$ -бутан [1]. Широко известно его применение как компонента энергетической пропан-бутановой смеси с разным процентным содержанием обоих газов в зависимости от климатических условий в бытовых условиях и в качестве топлива автомобилей [2, 3]. Содержание н-бутана в природном газе, как правило, колеблется в интервале 0.1-4 мас. %. В попутных газах нефтедобычи и нефтепереработки 16-20 мас. % [4]. В газовой отрасли задачи выделения легких углеводородов, в том числе н-бутана, из природного газа являются важными и актуальными, поскольку эти процессы позволяют дополнительно получать углеводороды для химической промышленности без существенной потери энергоемкости природного газа. Для решения этих задач в основном используются криогенные технологии (низкотемпературная сепарация, конденсация, ректификация) [5]; реже — мембранные [6] и адсорбционные [7] технологии. При малых содержаниях *н*-бутана в природном газе открываются перспективы создания энергоэффективной сорбционной технологии его выделения из-за высокой селективности адсорбции *н*-бутана на активных углях [7].

Микропористые углеродные адсорбенты обладают высокой адсорбционной емкостью по парам легких углеводородов (этан, пропан, бутан) поскольку их энергии адсорбции на углеродных поверхностях значительно превышают энергии адсорбции основного компонента природного газа — метана [8]. Эффективность адсорбционного разделения существенно зависит от структурноэнергетических характеристик адсорбентов и прежде всего от развитости объема микропор адсорбента [9].

В связи с этим, важной и актуальной задачей является исследование процесса адсорбции *н*-бутана на адсорбенте, обладающем высоким удель-

ным объемом пор и позволяющем увеличить эффективность разделения компонентов природного газа.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### Адсорбент

В работе использовали микропористый углеродный адсорбент ACS, синтезированный методом термохимической активации смеси фенолформальдегидной смолы, кукурузного декстрина, этиленгликоля и гидроксида калия при  $750^{\circ}$ С [10]. Структурно-энергетические характеристики адсорбента ACS определяли по изотерме 77 К адсорбции—десорбции паров азота на установке Autosorb-iQ (Quantachrom) (рис. 1).

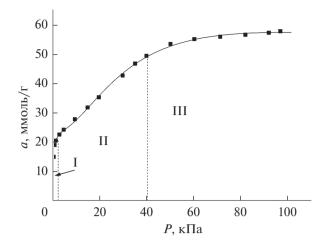
Как следует из рис. 1, в а, р-координатах изотерма адсорбции имеет три области, существенно различающиеся темпом роста адсорбции: І-я область начального заполнения микропор. С ростом давления от 0 до 2 кПа происходит резкий рост адсорбции (0-20 ммоль/г); адсорбция в области II характеризуется более пологим ходом адсорбции (20—48 ммоль/г) при давлениях от 2 до 40 кПа; в области III, при давлениях около ~40-50 кПа в области заполнений (40-55 ммоль/г), наблюдается резкое замедление адсорбции и происходит уполаживание изотермы. Резкое изменение хода изотермы адсорбции в области заполнения микропор при  $a \approx 20$  ммоль/г указывает на хорошо выраженную бимодальность структуры активного угля ACS.

На рис. 2 представлены результаты DFT-расчетов распределения пор по размерам адсорбента ACS.

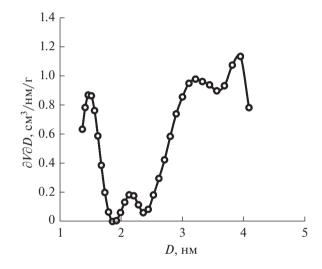
Из рис. 2 следует, что адсорбент ACS имеет два характерных максимума при  $\sim$ 1.5 и  $\sim$ 3-3.8 нм, что указывает на бимодальный характер распределения микропор пор по размерам. По классификации М.М. Дубинина микропоры с размерами до 1.6 нм относятся к собственно микропорам, а в интервале 1.6-3-3.2 нм относятся к супермикропорам [11].

Обработка изотермы адсорбции азота с использованием Теории объемного заполнения микропор Дубинина (ТОЗМ) для бимодального распределения микропор по размерам, приводит к общему объему микропор адсорбента ACS равному  $W_0 = 2.000 \, \text{см}^3/\text{г}$ . Структурно-энергетические характеристики адсорбента ACS по ТОЗМ представлены в табл. 1.

Полученные результаты оценки ширины пор по TO3M и методу DFT в хорошем приближении согласуются друг с другом.



**Рис. 1.** Изотерма адсорбции азота при 77 К на адсорбенте ACS. Значки — эксперимент, сплошные линии — аппроксимация.



**Рис. 2.** Распределение объема пор по размерам адсорбента ACS dV/dD = f(D), (см $^3$  г $^{-1}$  нм $^{-1}$ ), полученное методом DFT для цилиндрических пор (QSDFT-модель). V – объем пор, (см $^3$ /г); D – диаметр пор (нм).

Удельная поверхность адсорбента ACS, определенная по методу БЭТ составила  $S_{\rm БЭТ}=2560~{\rm m}^2/{\rm r};$  удельный объем микропор составляет  $W_0=2.000~{\rm cm}^3/{\rm r};$  объем мезопор не велик, составляет  $\sim V_{ME}=0.008~{\rm cm}^3/{\rm r};$  общий удельный объем пор  $W_s=(W_0+V_{ME})=2.008~{\rm cm}^3/{\rm r}.$  При пересчете характеристических энергий с азота на стандартный пар бензол использовали коэффициент подобия  $\beta=E_{\rm N_2}/E_{\rm C_6H_6}=0.33.$ 

#### Адсорбат

В работе использовали газообразный *н*-бутан  $(\mu$ -C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>) высокой чистоты 99.999%. По данным

Удельный объем микропор, ( $W_0 = W_{01} + W_{02}$ ), см<sup>3</sup>/г 2.000 Удельный объем микропор первой моды,  $W_{01}$ , см<sup>3</sup>/г 0.930 Удельный объем микропор второй моды,  $W_{02}$ , см<sup>3</sup>/г 1.070 Характеристическая энергия адсорбции по бензолу первой моды,  $E_{01(C_6H_6)}$ , кДж/моль 16.94 Характеристическая энергия адсорбции по бензолу второй моды,  $E_{02(C_6H_6)}$ , кДж/моль 3.95 Ширина микропор первой моды,  $x_{01}$ , нм 1.42 Ширина микропор второй моды,  $x_{02}$ , нм 3.8 Удельная поверхность по азоту  $S_{\rm EST}$ , м<sup>2</sup>/г 2560 Удельный объем мезопор,  $V_{ME}$  см<sup>3</sup>/г 0.008 2.008 Общий удельный объем пор, ( $W_s = W_0 + V_{ME}$ ), см<sup>3</sup>/г

Таблица 1. Структурно-энергетические характеристики адсорбента ACS

[12] он обладает следующими физико-химическими характеристиками: молекулярная масса:  $\mu = 58.120$  г/моль; температура плавления  $T_{\rm rp} = 134.8^{\circ}{\rm C}$ ; нормальная температура кипения  $T_b = 272.6$  K; критическая температура  $T_c = 425.1$  K; критическое давление  $p_c = 3.796$  МПа.

Плотность жидкого *н*-бутана при температуре кипения  $\rho_c = 0.6015 \text{ г/см}^3$ .

#### Методика измерения адсорбции

Для измерения адсорбции *н*-бутана на активном угле ACS использовали методику объемновесовых измерений [13]. Адсорбцию определяли как полное содержание адсорбата в микропорах. Объем адсорбента с микропорами рассчитали с учетом объема углеродного скелета, определенного по гелию, и объема микропор, определенного по TO3M.

$$a = (N - (V - V_a)\rho_a)/m_0. (1)$$

Здесь N — количество газа в измерительной ячейке; V — общий объем измерительной ячейки;  $V_a$  — объем адсорбента с микропорами;  $\rho_g$  — плотность газовой фазы при заданном давлении P и температуре T;  $m_0$  — масса регенерированного адсорбента. Погрешность измерений давления составляла  $\pm 0.015$  МПа; температуры  $\pm 0.3$  K; адсорбции  $\pm 4 \times 10^{-4}$  г, с доверительной вероятностью 0.95.

#### ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

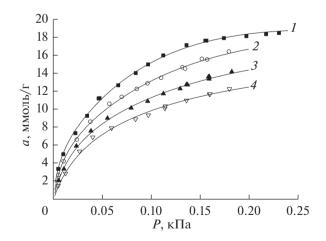
#### Изотермы адсорбции н-бутана

Экспериментальные изотермы адсорбции  $\mu$ -бутана на адсорбенте ACS при температурах 303, 313, 323 и 333 К представлены на рис. 3. Как

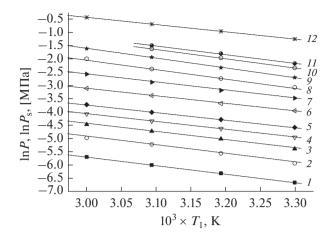
следует из рис. 3, изотермы адсорбции во всей области исследованных температур характеризуются плавным подъемом с ростом давления. С ростом температуры адсорбция *н*-бутана падает, что отвечает процессу физической адсорбции. Изотермы адсорбции обратимы и на них отсутствуют скачкообразные изменения, характерные для конденсационных процессов.

В области давлений до 0.05 МПа подъем изотерм наиболее крутой и происходит наиболее интенсивное заполнение микропор, что благоприятно скажется на селективной сорбции *н*-бутана из природного газа. При давлении ~0.2 МПа и температуре 303 К адсорбция *н*-бутана достигает значения 18.4 ммоль/г (104.4 мас. %), стремясь к насыщению.

Численные значения абсолютной адсорбции *н*-бутана на микропористом активном угле ACS



**Рис. 3.** Изотермы адсорбции H-бутана на микропористом углеродном адсорбенте ACS при температурах, K: 1-303.0; 2-313.0; 3-323.0; 4-333.0. Символы — эксперимент; сплошные линии — аппроксимация.



**Рис. 4.** Изостеры адсорбции полного содержания *н*-бутана на микропористом активном угле ACS при величинах адсорбции a, ммоль/г: I-1.0; 2-2.0; 3-3.0; 4-4.0; 5-5.0; 6-7.0; 7-9.0; 8-11.0; 9-13.0; 10-15.0; 11-16.0; 12- линия давления насыщенного пара n-бутана. Символы — эксперимент, сплошные линии — аппроксимация.

при температурах 303, 313, 323, 333 K представлены в табл. 2.

#### Изостеры адсорбции

По экспериментальным данным изотерм адсорбции *н*-бутана на адсорбенте ACS построены изостеры адсорбции (рис. 4) в координатах  $\ln P - f(1/T)_a$ .

Изостеры адсорбции хорошо аппроксимируются прямыми линиями во всем интервале исслелованных температур и лавлений. Данный факт отмечался ранее для адсорбции газов и паров на микропористых адсорбентах и в других работах [14—19]. Свойство линейности изостер адсорбции свидетельствует о том, что адсорбированный газ в микропорах находится в особом, ассоциированном состоянии, отличном от состоянии жидкости. Микропористая структура адсорбента препятствует образованию зародышей жидкой фазы и возникновению фазовых переходов первого рода. С практической точки зрения свойство линейности изостер адсорбции позволяет проводить расчеты адсорбции в широком интервале температур и давлений по минимальной информации, не прибегая к трудоемким экспериментальным измерениям.

#### Дифференциальная мольная изостерическая теплота адсорбции

Теплота адсорбции отражают энергетику всего адсорбционного процесса, включающего энергетику межмолекулярных взаимодействий адсорбированных молекул с поверхностью адсорбента и между собой. Дифференциальная мольная теп-

**Таблица 2.** Изотермы адсорбции полного содержания *н*-бутана на микропористом углеродном адсорбенте ACS

30:	3 K	313	3 K	323	3 K	33:	3 K
<i>P</i> , МПа	a, ммоль/г						
0.006	3.315	0.006	2.8436	0.006	2.225	0.006	1.660
0.011	5.148	0.011	4.378	0.011	3.512	0.013	3.018
0.023	7.483	0.025	6.772	0.024	6.066	0.027	5.482
0.035	9.483	0.038	8.766	0.039	7.745	0.041	7.043
0.047	11.35	0.058	10.76	0.056	9.159	0.060	8.056
0.048	11.37	0.070	11.53	0.080	10.29	0.084	9.053
0.067	12.81	0.086	12.41	0.097	11.03	0.098	9.502
0.085	14.16	0.097	13.03	0.113	11.88	0.114	10.26
0.097	15.12	0.111	13.64	0.118	12.12	0.115	10.50
0.113	16.12	0.135	14.66	0.138	12.86	0.137	11.14
0.136	17.27	0.158	15.68	0.159	13.74	0.160	11.85
0.156	17.76	0.180	16.56	0.160	13.79	0.180	12.41
0.157	17.77			0.183	14.32		
0.175	18.04						
0.198	18.27						
0.218	18.50						
0.231	18.62						

лота адсорбции  $q_{st}$  является одним из важных энергетических параметров адсорбционных систем адсорбции, поскольку позволяет учесть неизотермичность процесса.

Дифференциальная мольная теплота адсорбции определяется как разность мольной энтальпии газовой фазы  $h_g$  и дифференциальной мольной энер-

гии адсорбционной системы  $\varepsilon_a = \left(\frac{\partial E_1}{\partial a}\right)_T$  [20]:

$$q_d = h_g - \varepsilon_a, \tag{2}$$

где  $E_1$  — энергия системы "адсорбент—адсорбат".

Теплоту адсорбции рассчитывали по общему уравнению, учитывающему неидеальность газовой фазы при высоких давлениях z и адсорбционно стимулированную деформацию адсорбента при адсорбции [21]:

$$q_{d} = -zR \left( \frac{\partial \ln P}{\partial (1/T)} \right)_{a} \left( 1 - \frac{V_{a}}{V_{g}} \right) + T \left( \frac{\partial P}{\partial a} \right)_{T} \left( \frac{\partial V_{1}}{\partial T} \right)_{a} + P \left( \frac{\partial V_{1}}{\partial a} \right)_{T},$$

$$(3)$$

где  $z = PV_g/RT$  — коэффициент сжимаемости равновесной газовой фазы при давлении P, температуре T; R — универсальная газовая постоянная;  $V_1 = V_1(a,T)$  — объем адсорбента с микропорами;  $V_a = (\partial V_1/\partial a)_T$  — дифференциальный мольный объем адсорбционной системы;  $V_g$  — удельный объем газовой фазы.

B (2) 
$$v_a \ll v_o$$
.

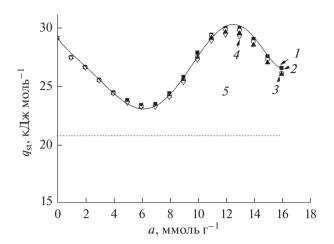
Оценки показывают, что при адсорбции паров при температуре ниже критической относительная адсорбционная деформация углеродных адсорбентов не превосходит ~1% [22–26]. При этом вклад интенсивностей адсорбционной  $(dV_1/da)_T$ и температурной деформации  $(dV_1/dT)_a$  углеродных адсорбентов не превосходит 3–5%.

Результаты расчетов дифференциальной мольной изостерической теплоты адсорбции *н*-бутана на микропористом углеродном адсорбенте ACS по экспериментальным данным, представлены на рис. 5.

Численные значения дифференциальной теплоты адсорбции  $\mu$ -бутана на адсорбенте ACS представлены в табл. 3.

Как следует из рис. 5, рассчитанные дифференциальные мольные теплоты адсорбции *н*-бутана на адсорбенте ACS слабо зависят от температуры и проходят через максимум при высоких заполнениях микропор адсорбента.

Теплота адсорбции  $\mu$ -бутана на микропористом адсорбенте ACS в начале падает с ~29 до ~23 кДж/моль при росте адсорбции  $\mu$ -бутана до



**Рис. 5.** Зависимость дифференциальной мольной теплоты абсолютной адсорбции n-бутана на микропористом активном угле ACS от величины адсорбции при температурах, К: I – 303.0; 2 – 313.0; 3 – 323.0; 4 – 333.0; 5 – теплота конденсации бутана при 303 К. Символы – экспериментальные данные; линии – аппроксимация. Пунктирная линия  $q_l$  = 20.72 кДж/моль теплота конденсации n-бутана при 303 К.

 $\sim$ 6 ммоль/г, а затем возрастает до  $\sim$ 30 кДж/моль при увеличении адсорбции до 12 ммоль/г. Дальнейший рост адсорбции *н*-бутана до 16—18 ммоль/г приводит к падению теплоты адсорбции до  $\sim$ 25 кДж/моль.

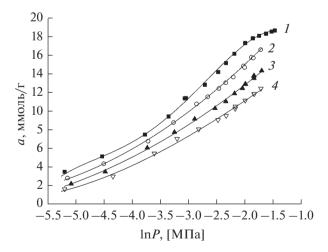
Полученный результат роста дифференциальной теплоты адсорбции углеводорода на микропористом активном угле при высоких заполнениях микропор является редким случаем в термодинамике адсорбции на микропористых углеродных адсорбентах. Аналогичное явление, но в меньшей степени выраженное, наблюдалось в работе [27] В общем случае дифференциальная теплота адсорбции на микропористых адсорбентах падает с ростом заполнения микропор вследствие постепенного заполнения наиболее энергетически выгодных центров адсорбции [28]. Рост теплоты адсорбции при высоких заполнениях обычно связан с дополнительным вкладом энергии взаимодействий "адсорбат-адсорбат", приводящем к образованию адсорбционных ассоциатов [29-33].

Поведение кривых дифференциальной теплоты адсорбции *н*-бутана на адсорбенте ACS очевидно является следствием широкого, бимодального распределения пор по размерам, а также процессов ассоциирования молекул *н*-бутана в микропорах при высоких заполнениях микропор, приводящими к увеличению вклада межмолекулярных отталкиваний на малых расстояниях. Дифференциальная теплота адсорбции во всей обла-

Таблица 3.	Дифференциальные мольные теплоты адсорбции $\mu$ -бутана ( $\mu$ - $C_4H_{10}$ ) на микропористом углеродном
адсорбенто	

30	3 K	32.	3 K	313	3 K	33	3 K
a, ммоль/г	$q_d$ , кДж/моль						
0	29.099	0	29.098	0	29.099	0	29.097
1	27.936	1	27.42	1	27.424	1	27.417
2	26.604	2	26.569	2	26.576	2	26.563
3	25.523	3	25.47	3	25.481	3	25.46
4	24.441	4	24.367	4	24.381	4	24.353
5	23.774	5	23.676	5	23.692	5	23.556
6	23.358	6	23.228	6	23.249	6	23.196
7	23.439	7	23.377	7	23.297	7	23.211
8	24.352	8	24.116	8	24.16	8	24.044
9	25.765	9	25.437	9	25.503	9	25.328
10	27.843	10	27.381	10	27.483	10	27.221
11	29.372	11	29.122	11	29.286	11	28.846
12	29.947	12	29.594	12	29.813	12	29.379
13	29.932	13	29.487	13	29.748	13	29.224
14	29.007	14	28.496	14	28.776	_	_
15	27.519	15	26.971	15	27.25	_	_
16	26.534	16	25.986	16	26.095	_	_

сти заполнений микропор превышает теплоту конденсации n-бутана  $q_l = 20.72$  кДж/моль при температуре 303 K, что свидетельствует о преимущественной адсорбции в микропорах.



**Рис. 6.** Расчет изотерм адсорбции *н*-бутана на микропористом углеродном адсорбенте ACS при температурах 303, 313, 323 и 333 К. Сплошные линии — расчет по (4) ТОЗМ; символы — эксперимент.

## Расчет адсорбции н-бутана на адсорбенте ACS по ТОЗМ

Адсорбцию *н*-бутана рассчитывали на основе структурно-энергетических характеристик адсорбента с использованием бимодального уравнения ТОЗМ (4) и уравнения Дубинина—Николаева (5):

$$a = a_{01} \exp \left[ -\left(\frac{A}{E_1}\right)^2 \right] + a_{02} \exp \left[ -\left(\frac{A}{E_2}\right)^2 \right], \quad (4)$$

$$a_0 = a_0^0 \exp[-\alpha (T - T_0)],$$
 (5)

где  $a_{01}$ ,  $a_{02}$  — предельные величины адсорбции n-бутана в микро- и супермикропорах;  $E_1 = 5.590 \text{ кДж/моль}$  и  $E_2 = 1.003 \text{ кДж/моль}$  — характеристические энергии адсорбции n-бутана для первой и второй мод микропористой структуры адсорбента;  $A = RT \ln(fs/f)$  — дифференциальная мольная работа адсорбции, кДж/моль; f — летучесть,  $\Pi a$ ;  $f_s$  — летучесть насыщенного пара,  $\Pi a$ ; R — универсальная газовая постоянная,  $\Pi a$ ; термический коэффициент предельной адсорбщии n-бутана  $\Pi a$  =  $1.222 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  [27].

На рис. 6 приведены изотермы адсорбции *н*-бутана на микропористом углеродном адсорбенте

ACS при температурах 303, 313, 323, 333 K, рассчитанных на основе ТОЗМ (сплошные линии) и экспериментальные данные (символы).

Как следует из рис. 6 бимодальное уравнение ТОЗМ (4) хорошо описывает адсорбцию *н*-бутана по структурно-энергетическим параметрам микропористого углеродного адсорбента ACS, определенным по парам бензола и азота во всей изученной области давлений и температур.

#### выводы

На микропористом углеродном адсорбенте ACS с бимодальным распределением пор по размерам исследована адсорбция n-бутана при давлениях до 0.25 МПа и температурах 303, 313, 323, 333 К. Максимальная величина адсорбции пропана на ACS при температуре 303 К и давлении 2.5 МПа составляет 18.4 ммоль/г (104.4 мас. %). На основе полученных данных построены изостеры адсорбции, которые хорошо аппроксимируются линейными зависимостями в координатах  $\ln P - 1/T$ . Рассчитанные дифференциальные мольные теплоты адсорбции n-бутана на адсорбенте ACS слабо зависят от температуры и проходят через максимум при высоких заполнениях микропор адсорбента.

При адсорбции до ~6 ммоль/г дифференциальная теплота адсорбции *н*-бутана падает с ~29 до ~23 кДж/моль, затем возрастает до ~30 кДж/моль при увеличении адсорбции до 12 ммоль/г. Дальнейший рост адсорбции *н*-бутана до 16 ммоль/г приводит к падению теплоты адсорбции до ~25 кДж/моль. Такой ход кривых теплоты адсорбции обусловлен наличием широкого бимодального распределения пор по размерам в адсорбенте, смещенном в область супермикропор и образованием ассоциатов в адсорбированном *н*-бутане.

Проведена оценка возможности описания адсорбционных равновесий с использованием двухчленного уравнения теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ). Отмечено, что бимодальное уравнение ТОЗМ хорошо описывает адсорбцию *н*-бутана по структурно-энергетическим параметрам адсорбента определенным по парам бензола и азота во всей изученной области давлений и температур.

Работа выполнена по государственному заданию, тема № 01201353185. Тема в плане Научного совета РАН по физической химии № 20-03-460-01.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

 Карцев А.А. Основы геохимии нефти и газа. Москва: Недра, 1978. С. 278.

- 2. *Азингер* Ф. Химия и технология парафиновых углеводородов, пер. с нем., М., 1959.
- 3. *Старосельский В.И.* Этан, пропан, бутан в природных газах нефтегазоносных бассейнов, Москва: Недра, 1990. С. 184.
- 4. Соколова В.А., Бестужев М.А., Тихомолова Т.В. Химический состав нефтей и природных газов в связи с их происхождением. М.: Недра, 1972.
- 5. *Архаров А.М., Марфенина И.В., Микулин Е.И.* Криогенные системы. М.: Машиностроение. 1996.
- 6. *Хванг С.Т., Каммермаейер К.* Мембранные процессы разделения М.: Химия. 1981. С. 464.
- 7. *Кельцев Н.В.* Основы адсорбционной техники, М.: Химия, 1976.
- 8. *Авгуль Н.П., Киселев А.В., Пошкус Д.П.* Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях, М.: Химия, 1975.
- 9. *Меньщиков И.Е.*, *Фомкин А.А.*, *Школин А.В.*, *Яковлев В.Ю.*, *Хозина Е.В.* // Известия АН. Серия химическая, 2018. № 10. С. 1814—1822.
- Фомкин А.А., Прибылов А.А., Ткачев А.Г., Меметов Н.Р., Мележик А.В., Кучерова А.Е., Шубин И.Н., Пулин А.Л., Школин А.В., Меньщиков И.Е., Жедулов С.А., Мурдмаа К.О., Артамонова С.Д. // Коллоидный журн. 2019. Т. 81. № 5. С. 660.
- 11. *Dubinin M.M.* // Progress in Surface and Membrane Science, New York, London, Academic Press Inc. 1975. V. 9. P. 1.
- 12. *Варгафтик Н.Б.* Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. 1972. М.: Наука. 1972.
- 13. Прибылов А.А., Калашников С.М., Серпинский В.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1990. № 6. С. 1233.
- 14. *Breck D.W.* Zeolite molecular sieves. Nev-York. A Wiley Interscience Publication. 1974.
- 15. *Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П.* Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: Химия, 1975.
- Bulov M., Shen D., Jale S. // Applied Surface Science 2002. 196. P. 157–172.
- 17. *Barrer R.M., Papadopoulos R.* // Proc. R. Soc. London. 1972. A326. P. 315.
- 18. *Fomkin A.A.* // Adsorption. 2005. V. 11. № 3/4. P. 425.
- 19. *Школин А.В.*, *Фомкин А.А.*, *Яковлев В.Ю.* // Изв. АН. Сер. хим. 2007. № 3. С. 382—385.
- 20. *Бакаев В.А.* // Изв. АН СССР, Сер. хим. 1971. № 2. С. 2648.
- 21. *Шеховцова Л.Г., Фомкин А.А.* // Изв. АН СССР. Сер. Хим. 1992. № 1. С. 19.
- 22. *Yakovlev V.Yu., Fomkin A.A.* // Colloid J. 2009. 71. № 6. P. 877
- 23. *Харитонов А.Б.*, *Фомкин А.А.*, *Синицын В.А.* // Изв. АН. Сер. хим. 2000. № 6. С. 1018–1022.
- 24. *Школин А.В.*, *Фомкин А.А.* // Коллоидный журн. 2009. Т. 71. № 1. С. 116.
- 25. *Shkolin A.V., Potapov S.V., Fomkin A.A.* // Colloid J. 2015. V. 77. № 6. P. 812.
- 26. *Potapov S.V., Shkolin A.V., Fomkin A.A.* // Colloid J. 2014. V. 76. № 3. P. 351.

- 27. *Школин А.В., Фомкин А.А.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2013. Т. 49. № 4. С. 345—351.
- 28. Чхаидзе Э.В., Фомкин А.А., Серпинский В.В., Цицишвили Г.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1985. № 5. С. 974—978.
- 29. *Дубинин М.М.* Адсорбция и пористость. М.: BAX3. 1972.
- 30. *Толмачев А.М.* Адсорбция газов, паров и растворов. Москва. Изд-во "Граница". 2012.
- 31. *Товбин Ю.К.* Малые системы и основы термодинамики. М. Физматлит. 2018, 403 с.
- 32. Школин А.В., Фомкин А.А., Цивадзе А.Ю., Анучин К.М., Меньщиков И.Е., Пулин А.Л. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2016. Т. 52. № 6. С. 563—571.
- 33. *Анучин К.М., Фомкин А.А., Коротыч А.П., Толмачев А.М.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2014. Т. 50. № 2. С. 156—162.
- 34. *Фомкин А.А., Серпинский В.В., Фидлер К. //* Изв. АН СССР. Сер. хим. 1982. № 6. С. 1207.

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

УЛК 544.723.2:544.23

## ИЗМЕНЕНИЕ ЗАПОЛНЕНИЯ ЭЛЕКТРОНАМИ ПОВЕРХНОСТНЫХ СОСТОЯНИЙ АЛЮМИНИЯ ПРИ ЕГО ДИСПЕРГИРОВАНИИ

© 2022 г. А. И. Киселев<sup>1, \*</sup>, В. Г. Шевченко<sup>1</sup>, Л. А. Акашев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург, Россия

> \*e-mail: kis1771@yandex.ru Поступила в редакцию 21.01.2021 г. После доработки 28.01.2021 г. Принята к публикации 04.02.2022 г.

При сопоставлении моделированной и экспериментальной оптической проводимости, изучена электронная структура пленки и порошка алюминия при комнатной температуре. Определены положение и заполнение электронами их поверхностных состояний. Установлено, что диспергирование алюминия приводит к резкому возрастанию заполнения электронами его поверхностных состояний. А так как адсорбционные процессы наиболее ярко проявляются в изменении характеристик поверхностных состояний, то такие состояния можно рассматривать как центр адсорбции. Таким образом, можно сделать вывод, что диспергирование алюминия приводит к возрастанию количества его центров адсорбции.

*Ключевые слова:* центры адсорбции, эллипсометрия, оптические постоянные, оптическая проводимость, электронные характеристики оптических переходов, поверхностные электронные состояния

**DOI:** 10.31857/S0044185622030111

#### **ВВЕДЕНИЕ**

Начальные стадии окисления поверхности твердого тела характеризуются процессами связывания молекул кислорода на поверхности твердого тела при их физической адсорбции. Адсорбционная способность поверхности зависит не только от внешних давления и температуры, но и от состояния всей адсорбционной системы в целом. Отмечается, что при диспергировании алюминия возрастает его окислительная способность. Это определяется тем фактом, что у порошка более развитая поверхность, чем у массива алюминия, т.е. у него при начальной стадии окисления присутствует больше центров адсорбции молекул кислорода.

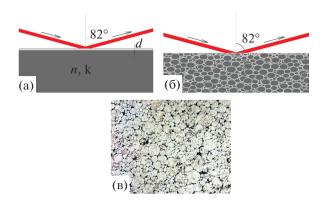
При этом наличие поверхности сказывается и на энергетическом спектре электронов, т.е. в спектре появляются относительно локализованные поверхностные состояния. В работе [1] нам удалось показать, что, при анализе результатов измерения оптических параметров расплавов редкоземельных металлов в методе эллипсометрии, можно уверенно определять положение поверхностных уровней. В [2] предложено уравнение, связывающее характеристики энергетики и заселенности электронами поверхностных уровней на чистой и окисленной поверхности металла с величиной теплоты адсорбции кислорода. В на-

стоящей статье исследуется изменение заполнения поверхностных состояний электронов алюминия при его диспергировании. Результаты получены на базе данных оптического эксперимента.

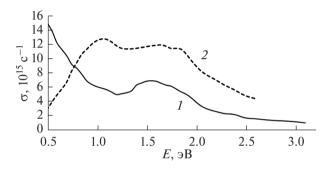
Оптические свойства массива алюминия и его порошка. Измерение оптических характеристик алюминия проводилось на образце марки А000. Для исследования порошков был взят АСД-4 (алюминий сферический дисперсный), с преобладающим диаметром частиц 5—10 мкм. Образцы запрессовывались в таблетки диаметром 13 мм (0.7 г порошка, давление прессования 40 кг/см²). При этом исследуемая поверхность таблетки зеркально отражала поляризованное излучение света.

Экспериментальные зависимости были получены эллипсометрическим методом Битти (эллипсометр ЛЭФ-3М, в спектральном диапазоне 0.4-2.5 мкм, угол падения луча света на образец  $\phi=82^\circ$ ). Из эллипсометрических параметров  $\Delta$  и  $\psi$  рассчитывались оптические постоянные прессованного порошка и массивного алюминия с помощью следующих уравнений:

$$n^{2} - k^{2} = n_{0}^{2} \sin^{2} \varphi_{0} \times \left[ 1 + tg^{2} \varphi_{0} \frac{\cos^{2} 2\psi - \sin^{2} 2\psi \sin^{2} \Delta}{(1 + \sin 2\psi \cos \Delta)^{2}} \right], \tag{1}$$



**Рис. 1.** Модели поверхности массивного алюминия (а) и прессованного порошка (б), (в) — микроскопическое изображение поверхности прессованного порошка (Neophot 32, 510-кратное увеличение).



**Рис. 2.** Спектр оптической проводимости алюминия (T=298 K): I — алюминий, 2 — прессованный порошок АСД-4.

$$2nk = n_0^2 \sin^2 \varphi_0 t g^2 \varphi_0 \frac{\sin 4\psi \sin \psi}{(1 + \sin 2\psi \cos \Delta)^2},$$
 (2)

где n — показатель преломления образца, k — коэффициент поглощения,  $n_0$  — показатель преломления внешней среды, в данном случае — воздух  $n_0=1$ ,  $\Delta$  — относительная разность фаз для p- и s-компонент отраженной и падающей на образец электромагнитных волн,  $tg\psi$  — относительное отношение их амплитуд.

Приближение Друде—Арчера—Саксены (4) применялось для определения оптических констант неокисленной поверхности поликристаллического алюминия и прессованного порошка в диапазоне спектра 0.48-3.26 эВ. В случае, когда коэффициент поглощения поверхностной пленки  $k_1 = 0$  и  $d \le \lambda$ , то есть, когда она прозрачна, а толщина ее значительно меньше длины волны, основное уравнение эллипсометрии

$$tg\psi e^{i\Delta} = \frac{R_p}{R_s},\tag{3}$$

примет вид:

$$\Delta - \overline{\Delta} = -c_{\Delta}d$$

$$\Psi - \overline{\Psi} = 1/2\sin 2\overline{\Psi}c_{\Psi}d$$
(4)

где  $R_p$ ,  $R_{\rm s}$  — коэффициенты отражения Френеля,  $\overline{\Delta}$  и  $\overline{\Psi}$  — эллипсометрические параметры чистой поверхности, без пленки, d — толщина пленки.

$$c_{\Delta} = \frac{4\pi}{\lambda} n_0 (n_1^2 - n_0^2) \cos \varphi_0 \sin^2 \varphi_0 \times \frac{M \left(\frac{1}{n_1^2} - \alpha\right) + \alpha_1 N}{M^2 + N^2};$$
(5)

$$c_{\Psi} = \frac{4\pi}{\lambda} n_0 (n_1^2 - n_0^2) \cos \overline{\varphi}_0 \sin^2 \varphi_0 \times \frac{N\left(\frac{1}{n_1^2} - \alpha\right) - \alpha_1 M}{M^2 + M^2};$$
(6)

$$M = \cos^2 \varphi_0 - n_0^2 \alpha + n_0^4 (\alpha^2 - \alpha_1^2) \sin^2 \varphi_0; \qquad (7)$$

$$N = n_0 \alpha_1 - 2n_0^4 \alpha \alpha_1 \sin^2 \varphi_0; \tag{8}$$

$$\alpha = \frac{n_2^2 - k_2^2}{\left(n_2^2 + k_2^2\right)^2};\tag{9}$$

$$\alpha_1 = \frac{2n_2k_2}{\left(n_2^2 + k_2^2\right)^2}. (10)$$

Эти приближенные уравнения впервые были получены Друде, но он неточно определил коэффициенты  $c_{\Delta}$  и  $c_{\Psi}$ . Уточненные  $c_{\Delta}$  и  $c_{\Psi}$ , представленные в [3], получены Арчером [4, 5].

На рис. 1а, 1б показаны модели поверхности массивного образца и прессованного порошка.

Погрешность измерений оптических постоянных в видимом диапазоне спектра не превышала 5% (в ИК-области — 8%). В табл. 1 приведены зависимости оптических констант (показатель преломления n коэффициент поглощения k) для массивного алюминия в интервале энергии фотонов от 0.5 до 3.1 эВ, в табл. 2 — для порошка АСД-4 в интервале энергии фотонов от 0.5 до 2.58 эВ.

Полученные из этих постоянных спектры оптической проводимости  $\sigma(\omega) = nkc/\lambda$  представлены на рис. 2.

Электронные характеристики модельных спектров оптической проводимости алюминия и его порошка. Определение характеристик электронных состояний, составляющих спектры оптической проводимости производилось с помощью экспертной системы, сформированной на основе процедуры сравнения экспериментальных спектров оптической проводимости с модельными

 $\hbar\omega$ .  $\ni B$ n k $\hbar\omega$ , эВ n k $\hbar\omega$ . эВ k n 0.50 6.81 18.60 1.27 2.16 8.03 1.88 1.71 6.92 0.52 6.51 18.24 1.29 2.18 7.91 1.94 1.53 6.73 0.54 17.80 6.21 1.32 2.30 7.61 1.97 1.43 6.64 0.56 5.75 17.30 1.35 2.38 7.32 2.00 1.28 6.66 0.59 5.35 16.52 1.38 2.43 7.25 2.07 1.07 6.40 0.62 5.04 15.72 1.41 2.52 7.19 2.14 0.94 6.24 0.65 4.76 15.20 1.44 2.76 7.13 2.21 0.86 6.02 0.69 4.41 14.68 1.48 2.77 7.02 2.30 0.77 5.84 0.73 3.91 14.04 2.73 7.06 2.38 0.74 1.51 5.66 0.78 13.62 3.54 1.55 2.67 7.08 2.48 0.60 5.48 0.83 12.93 1.59 2.57 7.14 0.55 3.24 2.58 5.29 0.89 2.84 11.86 1.63 2.43 7.13 2.70 0.51 4.98 0.95 2.64 10.80 2.28 7.12 2.82 0.48 4.70 1.68 9.98 1.03 2.46 1.72 2.16 7.11 2.95 0.45 4.50 0.38 1.13 2.28 9.12 1.77 2.05 7.10 3.10 4.30

Таблица 1. Спектральная зависимость оптических постоянных алюминия при 298 К

Таблица 2. Спектральная зависимость оптических постоянных АСД-4 при 298 К

1.82

8.11

<i>ħ</i> ω, <i>϶</i> Β	n	k	ħω, эВ	n	k	ħω, эВ	n	k
0.50	10.14	2.48	0.95	8.39	6.28	1.88	3.74	6.57
0.52	10.20	2.68	1.03	7.64	6.72	1.94	3.36	6.45
0.54	10.34	2.86	1.13	6.75	6.90	1.97	3.13	6.47
0.56	10.30	3.12	1.24	5.77	6.73	2.00	2.96	6.40
0.59	10.34	3.35	1.27	5.62	6.73	2.07	2.64	6.25
0.62	10.25	3.50	1.55	5.10	6.25	2.14	2.37	6.24
0.65	10.30	3.66	1.59	4.95	6.32	2.21	2.17	6.13
0.69	10.27	3.87	1.63	4.82	6.36	2.30	1.93	5.96
0.73	10.09	4.47	1.68	4.69	6.33	2.38	1.76	5.81
0.78	9.84	4.92	1.72	4.47	6.32	2.48	1.55	5.50
0.83	9.67	5.38	1.77	4.21	6.40	2.58	1.41	5.32
0.89	9.23	5.73	1.82	4.05	6.52			

1.86

6.99

спектрами [6]. При построении модельного спектра, каждый вклад от процесса поглощения фотонов учитывается в графическом представлении с помощью значений положения пика поглощения фотонов (энергии фотона  $E=\Delta_j=\hbar\omega_j$ ), высоты пика (совпадающей с частотой плазменных колебаний  $\omega_{Pj}$ ) и его полуширины (т.е. частоты релаксации  $\omega_{0j}$ ). Здесь j — номер вклада. Из правила сумм для частот плазменных колебаний оценивается статистическое среднее количества электронов  $z_j$ , принимающих участие в формировании вкладов в оптическую проводимость.

1.24

2.14

Вклады в  $\sigma$  от различных групп электронов аддитивны. Выражение для дисперсионной зависимости световой проводимости представим в виде

$$\sigma(\omega) = \sum_{j=0}^{n} \sigma_{j}(\omega), \tag{11}$$

где n — общее число полос внутризонных и межзонных переходов. Индекс j = 0 относится к полосе электронов проводимости, а остальные — к полосам межзонных переходов. С помощью уравнения для электронов проводимости

$$\sigma_0(\omega) = \frac{1}{4\pi} \frac{\omega_{p0}^2 \omega_{00}}{\omega^2 + \omega_{00}^2}$$
 (12)

учитывается ускорение электронов внутри полосы проводимости и, записанное в приближениях подхода П. Друде, может принимать участие в

**Таблица 3.** Электронные характеристики модельного спектра оптической проводимости алюминия и его порошка,  $T = 298 \, \mathrm{K}$ 

-	]	Массив алю	миния			Порог	пок АСД-4, п	рессованный	[
•	AD	$\omega_{pj}$	$\omega_{0j}$			4 - D	$\omega_{pj}$	$\omega_{0j}$	
j	$j$ $\Delta_j, \ni \mathbf{B}$	×10 <sup>-15</sup> , c <sup>-1</sup>		$z_{j}$	j	$\Delta_j, \ni \mathbf{B}$	×10 <sup>-15</sup> , c <sup>-1</sup>		$z_j$
0	0	0.0000	0.0001	0.0000	0	0	0.0000	0.0010	0.0000
1	0.4360	8.4378	0.1374	0.3716	1	0.5970	9.9222	0.3512	0.5138
2	0.4473	7.2303	0.1366	0.2728	2	0.7314	2.1270	0.0316	0.0236
3	0.6624	3.2754	0.0651	0.0560	3	0.8065	4.4162	0.0838	0.1018
4	0.7714	2.2572	0.0283	0.0266	4	0.8735	4.2076	0.0900	0.0924
5	0.8542	1.8872	0.0294	0.0186	5	0.9585	5.0191	0.0872	0.1315
6	0.9628	2.1519	0.0212	0.0242	6	1.0391	4.6359	0.0934	0.1122
7	1.0608	2.5062	0.0198	0.0328	7	1.1156	4.8789	0.1066	0.1242
8	1.1580	2.0098	0.0160	0.0211	8	1.2095	3.2053	0.0859	0.0536
9	1.2619	2.9309	0.0214	0.0448	9	1.2846	3.4383	0.0682	0.0617
10	1.3566	2.7719	0.0152	0.0401	10	1.3642	3.6249	0.0472	0.0686
11	1.4127	3.8902	0.0214	0.0790	11	1.4554	3.9177	0.0626	0.0801
12	1.4965	2.7978	0.0204	0.0409	12	1.5516	6.2166	0.1328	0.2017
13	1.5598	3.8531	0.0181	0.0775	13	1.6604	5.4543	0.1216	0.1553
14	1.6592	3.2326	0.0183	0.0545	14	1.8069	5.5981	0.1138	0.1636
15	1.7567	2.8354	0.0158	0.0420	15	1.8780	3.0077	0.1014	0.0472
16	1.8535	1.8238	0.0104	0.0174	16	2.1658	2.4787	0.1119	0.0321

формировании спектра оптической проводимости на всем исследованном диапазоне энергии фотонов.

Вклады от межзонных переходов

$$\sigma_{j}(\omega) = \frac{1}{4\pi} \frac{\omega_{pj} \omega^{2} \omega_{j} \omega_{0j}}{\left(\omega^{2} + \omega_{0j}^{2}\right)^{2}} \left(\frac{\omega^{2} - \omega_{0j}^{2}}{A_{j} B_{j}} - \frac{2B_{j}}{A_{j}} + \frac{2}{\omega_{j}}\right), \quad (13)$$

где  $\omega_j$  — положение пика межзонного перехода на кривой  $\sigma(\omega)$ ,

$$A_j = \sqrt{z_j^2 + 4\omega^2 \omega_{0j}^2}, \quad B_j = \sqrt{(A_j + z_j)/2},$$
  
 $z_i = \omega_i^2 - \omega^2 + \omega_{0i}^2,$ 

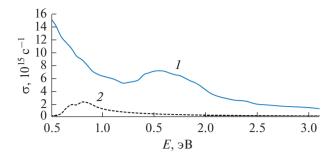
в графическом представлении имеют колоколообразный вид. При этом учитывается их асимметрия, обусловленная поверхностной дисперсией света [7].

При обработке результатов экспериментально измеренной световой проводимости первоначально вычитается классическая друде-зинеровская часть (12). Остающийся вклад интерпретируется с помощью нескольких аддитивных функций (13).

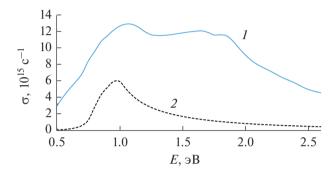
Целью экспертной системы является необходимое и достаточное количество этих функций.

Результаты использования экспертной системы для экспериментальной оптической проводимости алюминия и прессованного порошка (табл. 3) показали, что полоса проводимости расщеплена. Полосу проводимости в алюминии представляют вклады сj равными 1 и 2, также как и для порошка АСД-4. Распределение электронов при расшеплении полосы проводимости отражается в поведении частот плазменных колебаний. В этом случае частоты  $\omega_{P_i}$  с j=0 (вклад в оптическую проводимость, записанный в рамках модели П. Друде) равны нулю. Характеристики электронов на полосах с ј равными 3, 4 и 5 для алюминия и для порошка относятся к поверхностным состояниям. Здесь полосы, непосредственно примыкающие к полосам проводимости, формируются межзонными переходами электронов поверхностных состояний. Количество поверхностных состояний равно валентности металла.

Из табл. 3 видно, что количество электронов  $z_j$  относящихся к поверхностным состояниям для



**Рис. 3.** Оптическая проводимость алюминия: 1 — спектр оптической проводимости алюминия, 2 — вклад от поверхностных состояний.



**Рис. 4.** Оптическая проводимость порошка алюминия АСД-4: 1- спектр прессованного порошка АСД-4, 2- вклад от поверхностных состояний.

порошка АСД-4 существенно больше, чем у массивного образца алюминия.

На рис. 3 и 4 внимание акцентировано на вкладе в оптическую проводимость от поверхностных

состояний электронов. Из них можно видеть, как вид этого вклада влияет на общий характер изменения спектра оптической проводимости алюминия.

Здесь отмечалось, что любое локальное связывающее взаимодействие приводит к существенному изменению энергии и распределения количества электронов в поверхностных состояниях твердого тела. Верно и обратное, количество электронов на поверхностных состояниях определяет количество связывающих взаимодействий, т.е. такие электроны можно рассматривать как инициаторы центров адсорбции. Таким образом, диспергирование алюминия приводит к возрастанию количества его центров адсорбции.

Работа выполнена в соответствии с гос. заданием № АААА-А19-119031890028-0 (Структурное подразделение № 2).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Киселев А.И.*, *Акашев Л.А.* // Теплофизика высоких температур. 2004. Т. 42. № 5. С. 709—713.
- Киселев А.И., Шевченко В.Г., Конюкова А.В. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2011. Т. 47. № 2. С. 140—143.
- Основы эллипсометрии / Под ред. А.В. Ржанова. М.: Наука, 1979. 424 с.
- 4. *Archer R.J.* Determination of the properties of films on silicon by the method of ellipsometry // J. Opt. Soc. Amer. 1962. V. 52. № 9. P. 970–977.
- 5. *Друде П*. Оптика. М.-Л.: ОНТИ, 1935. 468 с.
- 6. *Kiselev A.I.*, *Kononenko V.I.* // High Temperature. 2003. V. 41. № 6. P. 771–777.
- 7. *Мотулевич Г.П.* Оптические свойства непереходных металлов // Тр. ФИАН СССР. 1971. Т. 55. С. 3–150.

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

УЛК 541.18+544.72+547.47+543.4

### ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2022 г. Н. А. Скорик<sup>1, \*</sup>, Т. С. Харламова<sup>1</sup>, Е. Н. Вострецова<sup>1</sup>, Н. Н. Дюкарев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия \*e-mail: skorikninaa@mail.ru

Поступила в редакцию 28.04.2021 г. После доработки 30.01.2022 г. Принята к публикации 30.01.2022 г.

Проведены исследования водных дисперсий углеродных материалов: наноалмаза марок УДА-СП, УДА-ГО-ВК, шихты марки АШ-А, фуллерена  $C_{60}$ , нанотрубок, активированного угля. Изучены некоторые физико-химические свойства их поверхности (кислотность, электрокинетические характеристики), рассчитаны для нее  $pK_{a1}$ . Проведено обсуждение и сравнение адсорбции на указанных адсорбентах иода, яблочной кислоты, катионных красителей из водного и 1 моль/л раствора NaCl. Данные по адсорбции красителей, величинам  $\zeta$ -потенциала и суспензионного эффекта свидетельствуют об отрицательно заряженной поверхности наноалмаза УДА-СП в интервале pH адсорбции (5.5–8.0).

*Ключевые слова:* адсорбция, углеродные материалы, УДА,  $\zeta$ -потенциал, иод, яблочная кислота, катионные красители

**DOI:** 10.31857/S0044185622030214

#### **ВВЕДЕНИЕ**

В последние годы углеродные наноматериалы (УНМ), такие как наноалмазы (ND) и фуллерены (Ful), углеродные нанотрубки (УНТ), графен и его производные, а также углеродные материалы (УМ), например активированные угли (АУ), широко используются в качестве адсорбентов. В обзорах [1, 2] рассмотрены современное состояние УНМ, использование их в водоочистке, в удалении ртути из сточных вод, в использовании на промышленном уровне.

### ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Наноалмазы – тип углеродных наноматериалов с большим количеством функциональных групп на поверхности, которая хорошо поддается модифицированию. Так, модифицированные ионными жидкостями ND [3] показали высокую эффективность удаления (92.8%) конго красного из водного раствора, а адсорбция модифицированного карбоксильными группами детонационного наноалмаза (ДНА), диспергированного в водных растворах, по отношению к нитрат-ионам и катионам металлов ( $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ) в три раза эффективнее, чем у немодифицированного ДНА [4]. Однако практическое применение наноалмаза ограничивается его плохой диспергируемостью в воде.

Фуллерены обладают высокой химической стабильностью, могут взаимодействовать с клеточной средой, проходить через клеточные мембраны для доставки терапевтических молекул [5]. Предложен [6] инновационный синтез магнитного фуллеренового нанокомпозита, механизм адсорбции на котором красителя метиленового синего и анионного красителя Acid Blue 25 объяснен, в основном, электростатическим,  $\pi$ - $\pi$  стековым взаимодействиями и водородной связью.

В исследовании [7] описан синтез адсорбента с магнитными многостенными УНТ, и исследованы его адсорбционные свойства для эффективного удаления из водного раствора опасного для здоровья микотоксина. Исследовано [8] удаление из растворов фенола и красителя кристаллического фиолетового с использованием модифицированных УНТ. В работе [9] дан обзор процессов адсорбции тяжелых металлов из воды углеродными нанотрубками.

Широко используются недорогие активированные угли, чаще всего не являющиеся наноматериалами. Активный уголь на основе ила сточных вод является эффективным и устойчивым сорбентом для удаления металлов из водных сред [10]; АУ, модифицированный многостенными углеродными нанотрубками, показал высокое значение адсорбции при удалении гуминовой кислоты [11]; показано улучшение адсорбции ионов

меди(II) на модифицированных активированных углях в присутствия аминогрупп [12]; достигнута эффективная адсорбция метиленового синего активированными углями, полученными на основе пробки и бумажных отходов (имеют высокое значение удельной площади поверхности, 1670 м²/г) [13].

Важной характеристикой для водных коллоидов и суспензий является дзета-потенциал ζ, знание величины и знака которого помогает разобраться в механизме адсорбции. Так, антибактериальную активность низкомолекулярных продуктов хитозана (LMWC) связывают, в основном, с разницей в дзета-потенциале между поверхностью частиц LMWC и бактерий [14]; высокую адсорбцию анионных красителей на коллоидных частицах – с положительным знаком дзета-потенциала их агрегатов [15]. Высказано предположение об участии в адсорбции на поверхности УНТ при рН 6  $(\zeta_{\text{УНТ}} < 0)$  частично положительно заряженной аминогруппы глицина [16]. При электрофлотационном извлечении из растворов частиц АУ марки ОУ-Б наиболее эффективны ПАВ катионного и неионогенного типов, и неэффективны ПАВ анионного типа, что объясняется отрицательным значением электрокинетического ζ-потенциала частиц угля [17].

Разрушение агрегатов адсорбента обычно проводят с помощью физических методов: ультразвуковой обработки, центрифугирования, фильтрации или с помощью введения противоионов. Дзетапотенциал является мерой электростатического взаимодействия (отталкивания/притяжения) между частицами, а также одним из основных параметров, влияющих на стабильность дисперсных систем. Измерение, знание величины и знака дзета-потенциала позволяет глубже понять и лучше контролировать механизмы диспергирования, дает возможность повысить стабильность систем, увеличить их срок хранения. Так, изобретение [18] относится к способу получения дзета-отрицательной дисперсии карбоксилированных наноалмазов ( $\zeta$ -потенциал более -35 мВ при рН > 7). С использованием Pluronic F-127 (неионогенное поверхностно-активное вещество) приготовлены концентрированные водные суспензии углеродных нанотрубок, которые проявили стабильность при длительном хранении (более 4 лет) [19]. В [20] обсуждены природа отрицательного заряда частиц и причины агрегативной устойчивости дисперсий фуллеренов. Обычно наноразмерные агрегаты фуллеренов в полярных растворителях заряжены отрицательно, что обусловлено избирательной адсорбцией ионов  $OH^-$  на поверхности  $C_{60}$ .

Целью настоящей работы является исследование, сравнение физико-химических свойств поверхности и адсорбционной активности некоторых углеродных материалов к веществам неорганической и органической природы.

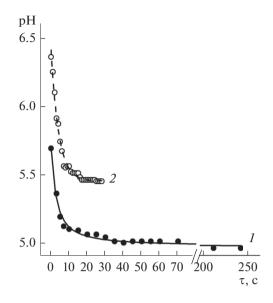
#### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В работе использованы УНМ производства НП ЗАО "Синта" – ДНА марок УДА-СП, УДА-ГО-ВК, шихта марки АШ-А; фуллерен  $C_{60}$ ; нанотрубки, а также фармокопейный АУ марки Медисорб, яблочная кислота и красители марки ч.д.а. Измерения дзета-потенциала проведены на приборе Omni S/N analyzer, Brookhaven (USA) при комнатной температуре в автоматическом режиме; удельная поверхность материалов НТ, АУ измерена методом БЭТ с помощью автоматического газо-адсорбционного анализатора 3Flex и рассчитана по изотерме низкотемпературной сорбции паров азота. Электронные спектры поглощения растворов сняты на спектрофотометре LEKISS 2107UV, оптическую плотность измеряли также на фотоколориметре КФК-2-УХЛ 4.2 при толщине поглощающего слоя l = 10 мм. В растворах рН измеряли на рН-метре марки рН-673, стеклянный электрод которого калибровали по буферным растворам с рН в интервале 3.56-6.86.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование водных суспензий УМ. Исследование кислотности поверхности адсорбентов кинетическим методом проводили по методике, описанной в [21]. Из кинетических кривых зависимости рH- $\tau$  (где  $\tau$  – время) водной суспензии образцов наноуглеродных адсорбентов и активированного угля после установления равновесия определяли кислотно-основный параметр поверхности — pH изоионного состояния  $pH_0$ . На рис. 1 приведены кинетические кривые для адсорбентов, рН<sub>0</sub> которых лежит ниже исходного значения рН воды (УДА-СП, Ful), на рис. 2 - выше исходного значения рН воды (АУ и АШ-А). Увеличение времени контакта изученных образцов с водой до одного часа и более практически не приводит к дальнейшему изменению рН суспензии.

Исследование электрокинетического потенциала УНМ в водных дисперсиях в зависимости от рН. Для измерения дзета-потенциала готовили суспензии исследуемых сорбентов с различным значением рН. Для этого навеску адсорбента вносили в 5 мл 0.01 моль/л раствора  $H^+$ ,  $K^+$  ( $NO_3^-$ ,  $OH^-$ ), для достижения равновесия суспензию встряхивали 5 ч и выдерживали 20 ч, подвергали ультразвуковому воздействию в течение 3 мин в среде воды комнатной температуры. Затем пипеткой отбирали хорошо суспендированную среднюю фракцию (~1.5 мл) и помещали в измерительную ячейку, после определения дзета-потенциала измеряли рН суспензии. На рис. 3 приведены зависимости дзета-потенциала от рН суспензий наноалмаза марки УДА-СП (а), НТ (б) и шихты марки АШ-А (в). Используемые значения ζ-потенциала



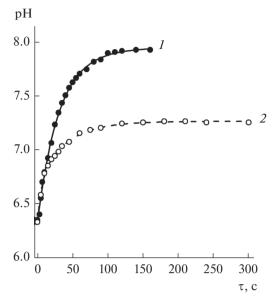
**Рис. 1.** Изменение рН во времени в системах: I – Ful— $H_2O$  (0.025 г Ful, 5 мл  $H_2O$ ); результаты расчета:  $R^2$  = =0.991, р $H_0$  =  $4.96\pm0.01$ , р $H_{\rm 9KC\Pi}^{\rm HaY}$  = 5.69, р $H_{\rm paccy}^{\rm HaY}$  = 5.69, р $K_1$  = 4.23. 2 – УДА-СП $-H_2O$  (0.05 г УДА-СП, 10 мл  $H_2O$ ); результаты расчета:  $R^2$  = 0.988, р $H_0$  =  $5.45\pm0.01$ , р $H_{\rm 9KC\Pi}^{\rm HaY}$  = 6.36, р $H_{\rm paccy}^{\rm HaY}$  = 6.41, р $K_1$  = 4.49.

представляют собой средние значения из 3-х измерений.

Ниже также приведены данные измерения дзета-потенциала фуллерена (0.002 г в 5 мл его водной суспензии) при некоторых рН:

рН <sub>сусп</sub>	2.01	3.43	5.77
$\zeta$ (сред.), мВ	+10.29	-15.74	-26.03

Адсорбция иода, красителей и яблочной кислоты на некоторых УНМ и АУ. При изучении адсорбции к навеске адсорбента, находящейся в сосуде с притертой пробкой, добавляли определенный объем адсорбтива с известной концентрацией адсорбируемого вещества, встряхивали 5 ч и выдерживали 20 ч в темноте. В полученной суспензии измеряли рН, смесь центрифугировали (3400—4000 об./мин) в течение 30 мин и измеряли оптическую плотность адсорбата, в котором определяли количество неадсорбированного вещества. Величину адсорбции (а, ммоль/г) вычисляли по формуле



**Рис. 2.** Изменение pH во времени в системах: I – AУ–  $H_2O$  (0.05 г AУ, 10 мл  $H_2O$ ); результаты расчета:  $R^2$  = 0.998,  $pH_0$  = 7.95  $\pm$  0.06,  $pH_{\rm 9KC\Pi}^{\rm Haq}$  = 6.36,  $pH_{\rm paccq}^{\rm Haq}$  = 6.33,  $pK_{a1}$  = 9.57; 2 – АШ-А– $H_2O$  (0.05 г АШ-А, 10 мл  $H_2O$ ); результаты расчета:  $R^2$  = 0.981,  $pH_0$  = 7.25  $\pm$   $\pm$  0.01,  $pH_{\rm 9KC\Pi}^{\rm Haq}$  = 6.36,  $pH_{\rm paccq}^{\rm Haq}$  = 6.41,  $pK_{a1}$  = 8.09.

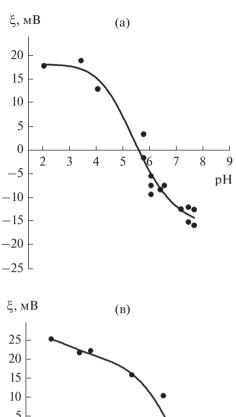
$$a = \left\{ \left( C^0 - [C] \right) V \right\} / m,$$

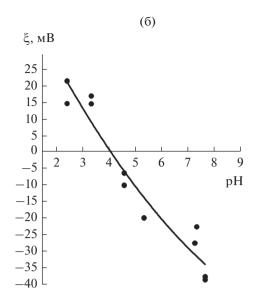
где V — объем адсорбата, m — масса адсорбента,  $C^0$ , [C] — начальная и равновесная концентрации вещества в растворе. Используя величину удельной поверхности алсорбента s (для УДА-СП, АШ-А величина s взята из паспортов — 295, 404 м²/г соответственно; для НТ и АУ — 703, 400 м²/г определена в Центре коллективного пользования ТГУ), проведен пересчет адсорбции на массу адсорбента (a, ммоль/г) в адсорбцию на единицу его поверхности (a, мкмоль/м², табл. 1, 5).

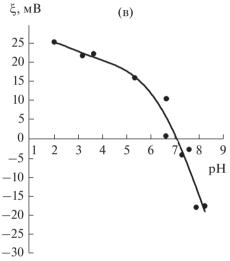
Адсорбция иода, водорастворимых красителей является чувствительным методом исследования поверхности адсорбента. Адсорбция иода изучена на адсорбентах УДА-СП, АШ-А и фуллерене  $C_{60}$ . Согласно ГОСТу 6217-74 адсорбционную активность активированного угля по иоду определяют с применением тиосульфата натрия для нахождения содержания иода в равновесном адсорб-

**Таблица 1.** Данные по адсорбции иода разными адсорбентами ( $C^0(I_2) = 2.45 \times 10^{-3}$  моль/л,  $V(I_2) = 6$  мл,  $M_{\rm anc-ra} = 0.05$  г)

Адсорбент	рН <sub>сусп</sub>	$D_{540}$ , нм	$[{ m I}_2],$ моль/л	$a$ , ммоль/г // $a$ , мкмоль/м $^2$
УДА-СП	3.45	0.220	$2.19 \times 10^{-3}$	0.031 // 0.11
АШ-А	5.80	0.046	$3.77 \times 10^{-4}$	0.250 // 0.62
Фуллерен	2.82	0.051	$5.26 \times 10^{-4}$	0.232







**Рис. 3.** Зависимость ζ-потенциала поверхности частиц от pH суспензии: (a) — УДА-СП ( $m_{\text{УДА}}$  = 0.01 г,  $d_{\text{част}}$  ≈ (300—800) нм),  $R^2$  = 0.949; (б) — HT ( $m_{\text{HT}}$  = 0.001 г,  $d_{\text{час}}$  ≈ (300—800) нм),  $R^2$  = 0.936; (в) — шихта марки АШ-А ( $m_{\text{АШ-A}}$  = 0.001 г,  $d_{\text{част}}$  ≈ (200—800) нм),  $R^2$  = 0.897.

тиве. Нами разработана фотометрическая методика определения иода в водном растворе при  $\lambda=540\,$  нм. Равновесные концентрации иода в адсорбате (табл. 1) рассчитаны с учетом зависимости оптической плотности раствора иода от рН. Для этого были измерены  $D_{540}$  растворов иода ( $C(I_2)=2.35\times10^{-3}\,$  моль/л), в которых были созданы значения рН, лежащие в интервале рН равновесных растворов системы раствор иода—адсорбент:

$D_{540}$ , нм	0.228	0.236	0.271	0.287	0.290
pН	2.7	3.4	3.8	5.6	5.2

Указанная зависимость  $D(I_2) = f(pH)$  аппроксимирована линейным уравнением y = 0.020x + 0.176

 $(R^2=0.898)$ . После определения  $D_{540}=f({\rm pH})$  по пропорции рассчитывали концентрацию иода, поскольку предварительно было показано, что при  ${\rm pH}\approx{\rm const}$  в интервале концентрации иода  $8.15\times10^{-4}-2.45\times10^{-3}$  моль/л соблюдается закон Бера. Зависимость  $D({\rm I}_2)=f(C({\rm I}_2))$  аппроксимирована линейным уравнением y=117.3x-0.0014,  $R^2=0.980$ .

Адсорбция красителей катионного типа — малахитового зеленого  $[C_{23}H_{25}N_2]^+Cl^-$  (M3) и метиленового синего  $[C_{16}H_{18}N_3S]^+Cl^-$  (MC) была исследована на адсорбентах УДА-СП, АШ-А, АУ в воде и 1 моль/л растворе NaCl. Предварительные опыты показали, что оптическая плотность метиленового синего и малахитового зеленого прак-

**Таблица 2.** Зависимость оптической плотности индикаторов от pH ( $C_{\rm MC} = 6.82 \times 10^{-5}$  моль/л,  $C_{\rm M3} = 1.67 \times 10^{-5}$  моль/л, l = 10 мм)

рН		4.50	5.50	6.00	6.50	7.00	7.50
Метиленовый синий	$D_{540}$	0.351	0.351	0.350	0.352	0.353	0.350
Малахитовый зеленый	$D_{670}$	0.368	0.365	0.366	0.367	0.368	0.365

**Таблица 3.** Адсорбция метиленового синего и малахитового зеленого на различных адсорбентах в воде и 1 моль/л растворе NaCl ( $C_{\rm MC}^0 = 5.00 \times 10^{-4}$  моль/л,  $C_{\rm M3}^0 = 5.00 \times 10^{-5}$  моль/л,  $V_{\rm p-pa} = 10$  мл,  $m_{\rm ancop6} = 0.05$  г)

Крас-ль	Среда	Адс-т	рНсусп	λ, нм	D	[ <i>C</i> ] <sub>MC, M3</sub> моль/л	a, ммоль/г	Адсор-я, %		
	H <sub>2</sub> O	УДА-СП	5.50	540	0.498	$2.69 \times 10^{-4}$	0.0462	46.2		
		АШ-А	7.00		Myr	Мутный центрифугат				
MC		АУ	6.66		IVIYI	ныи центрифу	/lai			
WC	1 M NaCl	УДА-СП	5.40	670	0.282	$7.72 \times 10^{-5}$	0.0846	84.6		
		АШ-А	7.94		0.00	_	_	~100		
		АУ	7.45		0.00	_	_	~100		
	H <sub>2</sub> O	УДА-СП	6.65	670	0.114	$5.93 \times 10^{-6}$	0.0088	88.1		
		АШ-А	7.4-7.8		Мут	ный центрифу	угат			
МЗ		АУ	7.45		0.00	_	_	~100		
M3 -	1 M NaCl	УДА-СП	6.52	670	0.00		_	~100		
		АШ-А	7.90-8.61		0.00	_	_	~100		
		АУ	7.47-7.57		0.00	_	_	~100		

тически постоянна в области рН 4.50—7.50 (табл. 2), поэтому в равновесном растворе концентрацию красителей определяли, используя градуировочные характеристики D=b+aC (для МС при  $\lambda=540$  нм  $R^2=0.999$ , a=6301, b=-0.066; при  $\lambda=670$  нм  $R^2=0.987$ , a=2563, b=0.084; для МЗ при  $\lambda=670$  нм  $R^2=0.998$ , a=25342, b=-0.036). При высокой плотности адсорбтива (система УДА-СП—МС,  $\lambda=540$  нм) его предварительно разбавляли. Выбор рабочей длины волны проводили по элек-

тронным спектрам поглощения, которые по форме подобны для обоих красителей.

Результаты адсорбции красителей в воде и 1 моль/л растворе NaCl на различных адсорбентах содержатся в табл. 3.

В табл. 4 приведены данные по адсорбции красителей в зависимости от рН среды (различные значения рН в исходном адсорбате красителей создавались растворами HCl и NaOH).

**Таблица 4.** Состав равновесного адсорбата, величина сорбции в системах МС-H $_2$ O-УДА-СП и М3-H $_2$ O-УДА-СП ( $C_{\mathrm{MC}}^0=2.4\times10^{-4}$  моль/л,  $\lambda$  540 нм;  $C_{\mathrm{M3}}^0=1.48\times10^{-5}$  моль/л,  $\lambda$  490, 540 нм; V=10 мл,  $m_{\mathrm{УДA}}=0.05$  г)

Метиленовый синий			Малахитовый зеленый			
pН	[МС], моль/л	$a_{ m MC}$ , ммоль/г	pН	[МЗ], моль/л	$a_{ m M3}$ , ммоль/г	
3.30	$1.81 \times 10^{-4}$	0.0118	2.13	$1.15 \times 10^{-5}$	0.0007	
5.40	$8.05 \times 10^{-5}$	0.0319	5.51	$6.22 \times 10^{-6}$	0.0017	
5.53	$8.00 \times 10^{-5}$	0.0320	5.70	$6.00 \times 10^{-7}$	0.0028	
6.50	$2.41 \times 10^{-5}$	0.0430	6.04	$3.40 \times 10^{-7}$	0.0029	

Характеристика равновесного адсорбата  $a_{
m Malat}$ , ммоль/г // Адс-т  $a_{\text{Malat}}$ , мкмоль/м<sup>2</sup>  $pH_{cvc\pi}$  $C_{\text{Malat}}$ , моль/л УДА-СП 2.96  $2.849 \times 10^{-3}$ 0.070 // 0.24 АШ-А 3.34  $1.386 \times 10^{-3}$ 0.363 // 0.89 ΑУ 3.74 0.394 // 0.99  $1.231 \times 10^{-3}$ 

**Таблица 5.** Данные по адсорбции яблочной кислоты на различных адсорбентах ( $V_{\text{адс-та}}^0 = 10 \text{ мл}$ ;  $m_{\text{адсорб}} = 0.05 \text{ г}$ ;  $C^0(\text{H}_2\text{Malat}) = 3.200 \times 10^{-3} \text{ моль/л}$ ,  $\text{pH}^0 = 2.86$ )

**Таблица 6.** Значения рН изосостояния (р $H_0$ , р $H_{U3C}$ ) водных суспензий и  $pK_{a1}$  поверхности углеродных материалов

Nº	УМ	Значения рН	рН <sub>ИЭС</sub>		
	y IVI	$R^2$	$pH_0$	$pK_{a1}$	
1	УДА-СП (разные партии)	0.990 0.985 0.990	$5.57 \pm 0.01$ $5.45 \pm 0.01$ $5.52 \pm 0.01$	4.39 4.49 5.26	5.5 5.6 —
	УДА-ГО-ВК	0.998	$5.61 \pm 0.01$	4.57	~6.3
2	Ful	0.991	$4.96 \pm 0.01$	4.23; 3.5 [27]	~3
3	УНТ	_	(5.5–6.3) [26]	_	4.2
4	АШ-А (партии № 4, 5)	0.981	$7.25 \pm 0.01$	8.09	7.1
		0.996	$7.63 \pm 0.03$	8.72	_
5	АУ (разные партии)	0.998	7.95 ± 0.06; 7.9 [24]	9.56	_
		0.982	$7.22 \pm 0.02$	8.67	
		0.999	$7.34 \pm 0.02$	9.03	

В статических условиях изучена адсорбция яблочной кислоты  $\mathrm{C_4H_6O_5}$ 

 $H_2Malat$ 

на наноалмазе марки УДА-СП, АШ-А и АУ. В равновесном адсорбтиве концентрацию малатаниона определяли по его поглощению при  $\lambda$  = 440 нм, используя градуировочную характеристику ( $R^2$  = 0.950). Ошибка измерений величины сорбции малат-иона составила ~(5–7%). В табл. 5 приведены результаты адсорбции яблочной кислоты на указанных адсорбентах.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Углеродные материалы — ультрадисперсные алмазные нанопорошки марок УДА-СП, УДА—ГО-ВК, АШ-А; порошки углеродных нанотрубок, фуллерена  $C_{60}$ , активированного угля марки Медисорб

обладают адсорбционной активностью за счет большой удельной поверхности  $\sim$ (300—700 м²/г), функционального покрова поверхности, а также присутствия разнообразных макро- и микродефектов. В работе по данным аппроксимации кинетических кривых р $H_{\rm cycn}$ — $\tau$  (рис. 1, 2) определены значения р $H_0$  изоионного состояния адсорбентов и рассчитаны  $pK_{a1}$  доминирующих функциональных групп их поверхности, а по зависимости  $\zeta = f(pH)$  для суспензий УДА-СП, УДА—ГО-ВК, Ful, УНТ, АШ-А найдены значения изоэлектрического состояния поверхности р $H_{\rm upc}$  (табл. 6).

Как видно из табл. 6 для адсорбентов АШ-А ( $pH_0$  7.3,  $pH_{\rm H9C}$  7.1), УДА-СП ( $pH_0$  ~5.5,  $pH_{\rm H9C}$  5.5) величины pH изоионного ( $pH_0$ ) и изоэлектрического ( $pH_{\rm H9C}$ ) состояний близки, что может указывать на отсутствие специфической адсорбции ионов фонового электролита. При адсорбции в растворах индифферентных электролитов положение  $pH_0$  и  $pH_{\rm H9C}$  совпадает [22].

Если начальное значение pH дисперсионной среды (воды)  $pH_{\text{нач}} > pH_0$ , то кинетические кривые pH— $\tau$  расположены ниже уровня нейтраль-

ности (рис. 1), при  $pH_{\text{нач}} \le pH_0$  (рис. 2) — выше уровня нейтральности. При условии  $pH_0 < pH_{\text{сусп}}$ поверхность частиц заряжена отрицательно (на поверхности адсорбента присутствуют кислотные центры), при  $pH_0 > pH_{cvcn}$  поверхность имеет положительный заряд (на поверхности адсорбента имеются основные центры). Это подтверждается данными зависимости ζ-потенциала от рН для суспензий УДА-СП, УНТ и АШ-А (рис. 3). К кислотным группам поверхности относят, прежде всего, карбоксильные и фенольные группы, а основность углеродной поверхности может быть вызвана присутствующими на ней, например, азотсодержащими группами. Методом Гаммета нами показано, что на поверхности УДА-СП присутствуют центры как кислотного, так и основного типов [23]. Величины рН<sub>0</sub> суспензии активированных углей разных типов [24, 25] — 7.9; 7.93, 8.66, 7.95 согласуются с найденным нами значениями 7.2—7.9. Величина р $H_0$  для углеродных нанотрубок, наночешуек в  $10^{-3}$  моль/л растворах электролитов лежит в пределах 5.5-6.3 [26], что сопоставимо с определенными в данной работе значениями р $H_0$  для суспензий наноалмазов (5.5-5.6) и Ful (5.0). На поверхности этих адсорбентов доминируют кислотные активные центры средней силы ( $pK_{a1}$  4.2—5.3). В [27] указывается, что на поверхности фуллерена С<sub>60</sub> присутствуют группы с  $pK_a$  3.5. Поверхностные группы со значениями  $pK_{a1}$  (3.5-6.0) могут быть отнесены к карбоксильным группам. На поверхности адсорбентов АШ-А ( $pH_0$  7.3–7.6), АУ ( $pH_0$  7.2–8.0) доминируют слабые основные центры ( $pK_{a1}$  8.1–9.6).

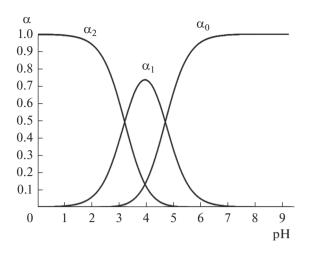
Сходство углеродных адсорбентов связано не только со строением их поверхности, ее природой и концентрацией функциональных групп, величиной удельной поверхности, состоянием  $(sp^2,$  $sp^3$ ) атомов углерода, но и с величинами  $pK_{a1}$  доминирующих поверхностных групп и дзета-потенциалов. Для синтезированных микромезопористых активированных углей определены  $pK_a$ поверхности со значениями 3.78, 6.38 и 8.17, которые относят к карбоксильным, лактонным и гидроксильным группам соответственно [28]. В работе [29] при синтезе угольных сорбентов исходный активированный уголь марки содержал на поверхности три типа кислотных центров с  $pK_a$  4.35, 7.3 и 9.59. На поверхности используемого нами фармацевтического АУ определены функциональные группы со значением  $pK_a$  в интервале 9.0–9.7, что определяет основность этого адсорбента.

Для порошков УДА-СП, УДА-ГО-ВК, Ful, УНТ и шихты АШ-А при различных значениях рН найден электрокинетический потенциал, определяющий агрегативную устойчивость суспензий (рис. 3), значения которого при рН 2-8

лежат в интервале ~((+20)—(-35)) мВ. Механизм заряжения поверхности частиц можно связать с ионизацией поверхностных функциональных групп при изменении рН раствора. Рост отрицательного значения ζ-потенциала с увеличением рН среды обусловлен наличием поверхностных функциональных групп, обладающих преимущественно кислым характером. Определенное нами значение рН<sub>иЭС</sub> УНТ (4.2) близко (~4) к определенному в работе [30]. По данным работы [31] минимальные значения дзета-потенциала пяти типов порошков ДНА находятся в области рН (5.5—7.5), у использованных в нашей работе — (5.5—6.3).

Для изучения адсорбционных свойств УМ использовали растворы тестовых соединений иода и водорастворимых катионных красителей метиленового синего и малахитового зеленого. Как видно из табл. 1, адсорбционная активность АШ-А и Ful по отношению к иоду (0.250, 0.232 ммоль/г) сопоставимы между собой и выше адсорбционной активности УДА-СП по отношению к этому веществу (0.031 ммоль/г). Полученные нами результаты согласуются с состоянием атомов углерода, которое близко у взятых УМ – AШ-A и Ful, содержащих неалмазный  $sp^2$ -углерод (АШ-А содержит 40-60% неалмазного  $sp^2$ -углерода), являющийся более реакционноспособным по сравнению с алмазной фазой ( $sp^3$ -углерод) у УДА-СП. Адсорбционная активность фуллерена кроме наличия неалмазного  $sp^2$ -углерода определяется также отсутствием проблемы ориентации молекул адсорбтивов по отношению к сферическим молекулам фуллерена. Удельная поверхность шихты ( $404 \text{ м}^2/\text{г}$ ) больше, чем для наноалмазов  $(295 \text{ m}^2/\Gamma)$ , что также способствует увеличению ее адсорбционной способности по сравнению с УДА. Так, в [32] показано, что сорбирующая способность шихты в отношении определенных вирусов гриппа А и В выше, чем наноалмазов. Адсорбентам АШ-A, Ful и УДА-СП присуща гидрофобность, это позволяют предположить, что механизм адсорбции иода обладает общими чертами – между этими адсорбентами и молекулами иода реализуются дисперсионные взаимодействия.

Адсорбция ионов является более сложным процессом, чем молекулярная адсорбция, она чаще всего является избирательной, т.е. на данном адсорбенте катионы и анионы адсорбируются неодинаково [33]. Электростатическое притяжение между поверхностными группами УМ и функциональными группами веществ в растворе является наиболее часто описываемым механизмом процесса адсорбции, хотя рассматриваются и другие. При адсорбции яблочной кислоты на адсорбентах УДА-СП, АШ-А, АУ (табл. 5) исход-



**Рис. 4.** Зависимость распределения молекулярной и ионных форм яблочной кислоты от pH:  $\alpha_2 - H_2$ Malat,  $\alpha_1 - H$ Malat $^-$ ,  $\alpha_0 - M$ alat $^{2-}$  ( $C(H_2$ Malat) = 0.01 моль/л,  $lgB_1 = 4.71$ ,  $lgB_2 = 7.93$ ).

ный адсорбат имеет рН 2.86. Согласно диаграмме выхода яблочной кислоты (рис. 4), при этом рН в адсорбате присутствуют частицы  $H_2$ Malat (~65%), HMalat<sup>−</sup>  $\sim 35\%$  (Malat<sup>2−</sup>  $\sim 0\%$ ). На положительно заряженных основных центрах адсорбентов возможна адсорбция анионов яблочной кислоты HMalat<sup>-</sup>, а молекулы H<sub>2</sub>Malat могут адсорбироваться на гидрофобных участках углеродных адсорбентов. Поскольку при рН ~ 3 поверхность адсорбентов несет положительный заряд, то адсорбция ионов Н+ практически отсутствует. Это подтверждается тем, что для системы с УДА-СП рН<sub>сусп</sub> 2.96 мало отличается от рН 2.86 исходного адсорбата; для систем с АШ-А и АУ отличие  $pH_{cvcn}$  от pH 2.86 больше — 3.34 и 3.74 соответственно (накладывается еще процесс взаимодействия адсорбент-растворитель). По данным табл. 5, адсорбционная активность АШ-А и АУ по отношению к частицам яблочной кислоты H<sub>2</sub>Malat,  $HMalat^{-}$ ,  $Malat^{2-}$  (последние появляются при повышении рН 2.86 исходного адсорбата) сопоставима (0.363, 0.394 ммоль/г) и выше адсорбционной активности УДА (0.070 ммоль/г).

**Таблица 7.** Изменение pH суспензии УДА-СП-H $_2$ O (V(H $_2$ O) = 10 мл;  $m_{\rm УДA}$  = 0.05 г) при центрифугировании

$pH(H_2O)$	$pH_{cycn}$	$pH_{u\varphi}$	ΔрН
6.13	5.25	5.59	-0.34
6.44	5.51	5.73	-0.22
6.35	5.46	5.61	-0.15

В случае окрашенных катионов R<sup>+</sup> красителей  $(RCl \leftrightarrow R^+ + Cl^-)$  малахитового зеленого  $[C_{23}H_{25}N_2]^+$ и метиленового синего  $[C_{16}H_{18}N_3S]^+$  адсорбция протекает на доступных активных центрах поверхности углеродного материала преимущественно кислотного характера, заряженных отрицательно. При увеличении рН адсорбтива поверхность УДА-СП приобретает все больший отрицательный заряд, поэтому сорбция катионных красителей малахитового зеленого и метиленового синего увеличивается (табл. 4). Высокий процент сорбции катионных красителей МЗ и МС (табл. 3) на УДА-СП, АШ-А, АУ в интервале рН 5.5-8.6 свидетельствует об отрицательно заряженной поверхности адсорбентов, что подтверждается и знаком ζ-потенциала УДА-СП, АШ-А в этом интервале рН (рис. 3а, 3в). Из данных табл. 3 видно, что величина сорбшии красителей увеличивается при переходе от воды к 1 моль/л раствору NaCl. Увеличение ионной силы обычно ведет к уменьшению адсорбции красителей, вероятно, из-за конкуренции их ионов и ионов NaCl за адсорбционные места на поверхности адсорбента, однако иногда эта закономерность нарушается. Рост адсорбции с увеличением ионной силы связывают с усилением процесса агрегации некоторых красителей в растворе, аналогичный процесс агрегации имеет место и на поверхности самого адсорбента [34]. При высокой ионной силе возможен и эффект высаливания из раствора солей с объемистыми ионами как у красителей.

Данные по сорбции катионных красителей, измерению  $\zeta$ -потенциала и суспезионного эффекта (табл. 7) свидетельствуют об отрицательно заряженной поверхности наноалмаза УДА-СП в интервале рН 5.5–8.5 процесса сорбции. Суспензионный эффект (СЭ), численно выражаемый соотношением  $\Delta$ pH = pH<sub>сусп</sub> – pH<sub>цф</sub>, проявляется в том, что рН суспензии порошка и рН центрифугата этой же суспензии имеют различные значения. При этом знак СЭ совпадает со знаком заряда дисперсной фазы.

#### **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

- 1. По данным изменения pH суспензии во времени в неравновесных условиях контакта поверхности УДА-СП, УДП-ГО-ВК, шихты АШ-А, Ful, AУ с водой определена мера кислотности их поверхности, характеризующаяся значением pH изоионного состояния  $pH_0$  и силой кислотноосновных центров  $pK_{a1}$ .
- 2. Электрокинетические характеристики изученных образцов УДА-СП, УДП-ГО-ВК, УНТ, шихты АШ-А, Ful при рН 2-8 лежат в интервале

- $\sim$ ((+20)-(-35)) мВ, для этих адсорбентов по зависимости  $\xi = f(pH)$  определено значение pH изоэлектрического состояния поверхности pH<sub>иЭС</sub>, при котором  $\xi$ -потенциал равен нулю.
- 3. Значения рН изоионного состояния р $H_0$  водной суспензии УДА-СП, АШ-А (5.57, 7.25) при установлении кислотно-осно́вного равновесия в системе близки к значениям рН изоэлектрического состояния р $H_{\rm ИЭС}$  (~5.5, 7.1 соответственно), что позволяет судить об отсутствии специфической адсорбции ионов фонового электролита.
- 4. Установлено, что адсорбционная активность АШ-А и Ful (содержат неалмазный  $sp^2$ -углерод) по отношению к йоду (0.250, 0.232 ммоль/г) сопоставима и выше адсорбционной активности УДА-СП ( $sp^3$ -углерод) по отношению к этому веществу (0.031 ммоль/г). Адсорбция яблочной кислоты, содержащей ионы и молекулы, на АШ-А, АУ сопоставима и выше адсорбции на УДА-СП.
- 5. Высокую степень извлечения красителей МС и МЗ (85—100, 100%) на адсорбентах УДА-СП, шихте АШ-А, АУ с увеличением ионной силы раствора можно связать с усилением процесса агрегации красителя в растворе и на адсорбенте или процессом высаливания солей с объемистым ионом.
- 6. Данные по сорбции катионных красителей на УДА-СП, измерению ζ-потенциала и суспезионного эффекта свидетельствуют об отрицательно заряженной поверхности наноалмаза УДА-СП в интервале рН 5.5—8.5.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Rashi Gusain, Neeraj Kumar, Suprakas Sinha Ray // Coord. Chem. Reviews. 2020. V. 405. P. 213111. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.213111
- Nishesh Kumar Gupta, Anjali Gupta // Flat Chem. 2018.
   V. 11. P. 1. https://doi.org/10.1016/j.flatc.2018.11.002
- GuangYang, Hongye Huang, Junyu Chen, et al. // J. Molecular Liquids. 2019. V. 296. P. 111874. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111874
- Dolenko T.A., Burikov S.A., Laptinskiy K.A. et al. // J. Alloys and Compounds. 2014. V. 586. Supplement 1. P. S436. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.01.055
- Houman Kazemzadeh, Masoud Mozafari // Drug Discovery Today. 2019. P. 898. https://doi.org/10.1016/j.drudis.2019.01.013
- Noha A. Elessawy, Eman M. El-Sayed, Safaa Ali et al. // J. Water Process Engineering. Available online 21. 2019. P. 101047. https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.101047

- Zhuo Zhang, Chen Zeng, Bangzhu Peng // Food Control. 2019. V. 102. P. 1. https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2019.02.038
- Isiaka A. Lawal, Monsurat M. Lawal, Mayowa A. Azeez, Patrick Ndungu // J. Molecular Liquids. 2019. V. 288. P. 110895. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.110895
- Seef Saadi Fiyadh, Mohammed Abdulhakim AlSaadi, Wan Zurina Jaafar et al. // J. Cleaner Production. 2019. V. 230. P. 783. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.05.154
- Loretta Y., Li Xu, Dong Gong, Otman Abada // Waste Management. 2019. V. 87. P. 375. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.02.019
- Zahra Noorimotlagh, Maryam Ravanbakhsh, Mohammad Reza Valizadeh et al. // Polyhedron. 2020. V. 179.
   P. 114354.
   https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114354
- Mohammad Hassan Mahaninia, Paria Rahimian, Tahereh Kaghazchi // Chinese J. Chemical Engineering. 2015. V. 23. Issue 1. P. 50. https://doi.org/10.1016/j.cjche.2014.11.004
- Rui M. Novais, Ana P.F. Caetano, Maria P. Seabra et al. // J. Cleaner Production. 2018. V. 197. Part 1. P. 1137. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.06.278
- Li-Chen Chen, Shao-Kai Kung, Hui-Huang Chen, Shih-Bin Lin // Carbohydrate Polymers. 2010. V. 82. Iss. 3. P. 913.
- 15. *Камнева Н.Н.* Дис. ... канд. хим. наук. Харьков. 2015. 299 с.
- 16. *Манило М.В.* // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. 2015. Т. 13. № 1. С. 25.
- 17. Давыдкова Т.В., Колесников В.А., Милютина А.Д., Колесников А.В. // Химическая безопасность. 2019. Т. 3. № 1. С. 96. http://chemsafety.ru. https://doi.org/10.25514/CHS.2019.1.15007
- 18. *Карбодеон Лтд Ой (FI). Мюллюмяки Веса (FI), Сюрен Йессе (FI).* Изобретение RU, № 2015145029. Бюл. № 15. 26.05.2017.
- Shama Parveen, Sohel Rana, Raul Fangueiro, Paiva M.C. // Powder Technology. 2017. V. 307. P. 1.0002681615. 11.03.2019.
- 20. *Мчедлов-Петросян Н.О.* // Хімія, фізика та технологія поверхні. 2010. Т. 1. № 1. С. 19—37.
- Скорик Н.А., Кривозубов А.Л., Карженевский А.П., Спицын Б.В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2011. Т. 47. № 1. С. 51.
- 22. Иконникова К.В., Иконникова Л.Ф., Минакова Т.С., Саркисов Ю.С. Теория и практика рН-метрического определения кислотно-основных свойств поверхности твердых тел. Томск: Изд-во Томского политехнического университета. 2011. 85 с.
- Скорик Н.А., Вострецова Е.Н., Нам А.В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2020. Т. 56. № 1. С. 13.
- 24. *László K., Tombácz E., Novák Cs.* // Coll. and Surf. A: Phys. Chem. Eng. Asp. 2007. V. 306. № 1–3. P. 95.

- 25. *Хохлова Т.Д.*, *Ле Тхи Хиен*. // Вест. Моск. ун-та. Серия 2. Химия. 2007. Т. 48. № 3. С. 147.
- 26. *Милютина А.Д., Колесников В.А.* // Успехи в химии и химической технологии. 2016. Т. 30. № 3. С. 19.
- 27. Ширинкин С.В., Волкова Т.О., Немова Н.Н. Медицинские нанотехнологии. Перспективы использования фуллеренов в терапии органов дыхания. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН. 2009. С. 93.
- 28. *Бикмухаметова Р.Р., Шаров А.В.* // Вестник КГУ. Химические науки. 2016. № 4. С. 61.
- 29. *Шаров А.В., Бикмухаметова Р.Р., Филистеев О.В. и др.* // Сорбционные и хроматографические процессы. 2015. Т. 15. Вып. 2. С. 243.

- 30. *Барань Ш., Картель Н., Мессарош Р. //* Коллоидный журнал. 2014. Т. 76. № 5. С. 555.
- 31. *Базалий Г.А.* // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент техника и технология его изготовления и применения. 2013. Вып. 16. С. 329.
- 32. *Иванова В.Т., Иванова М.В., Бурцева Е.И. и др. //* Вопросы вирусологии. 2012. Т. 57. № 2. С. 9.
- 33. *Peristyy A., Paull B., Nesterenko P.N.* // Adsorption. 2016. V. 22. (3). P. 371.
- 34. *Giles C.H.*, *D'Silva A.P.* // Trans. Faraday Soc. 1969. V. 65. № 9. P. 2516.

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

УДК 66.081:546.[73+47/.49]:546.185:546.82

### КИНЕТИКА СОРБЦИИ КАТИОНОВ КАДМИЯ И КОБАЛЬТА ИЗ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ СОРБЕНТОМ НА ОСНОВЕ ФОСФАТА ТИТАНА

© 2022 г. М. В. Маслова<sup>1, \*, \*\*</sup>, П. Е. Евстропова<sup>1</sup>, Л. Г. Герасимова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева, Обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра "Кольский научный центр Российской академии наук" (ИХТРЭМС КНЦ РАН), Апатиты, Мурманская обл., Россия

\*e-mail: m.maslova@ksc.ru
\*\*e-mail: marmaslova@yandex.ru
Поступила в редакцию 28.06.2021 г.
После доработки 12.07.2021 г.
Принята к публикации 19.07.2021 г.

Подробно исследованы кинетические свойства сорбента по отношению к ионам кадмия и кобальта из разбавленных растворов. Для определения лимитирующей стадии в общем механизме сорбции применялись модели внешней и внутренней диффузии, а также модели реакций псевдо-первого, псевдо-второго порядка. Показано, что в начальный период времени сорбции общая скорость контролируется механизмом пленочной диффузии. Установлено, что при насыщении сорбента 99% внутренняя диффузия в порах является лимитирующей стадией. Показано, что химическое взаимодействие между растворенными веществами и поверхностью сорбента наиболее адекватно описывается моделью реакции псевдо-второго порядка. Эффективность работы сорбента подтверждена при сорбции ионов кадмия и кобальта в присутствии высокой концентрации ионов кальция.

Ключевые слова: сорбенты, фосфат титана, катионы тяжелых металлов, кинетика сорбции

**DOI:** 10.31857/S0044185622030147

#### **ВВЕДЕНИЕ**

Очистка сточных вод, загрязненных тяжелыми металлами, является приоритетной экологической задачей промышленных производств, что обусловлено существующими требованиями по снижению негативного техногенного воздействия на водные объекты. Однако на практике ионы металлов попадают в открытые водные источники в гораздо более высоких концентрациях, чем предельно допустимые уровни, вызывая опасность для биологических объектов, поскольку могут легко абсорбироваться морскими организмами и растениями благодаря их растворимости в воде, и накапливаться в организме человека через пищевую цепочку. Среди тяжелых металлов кадмий и кобальт часто совместно присутствуют в сточных водах многих отраслей промышленности, таких как гальваника, текстильные заводы, производство краски, вискозного волокна, химических производствах, в концентрациях более высоких, чем предельно-допустимые концентрации (ПДК).

В настоящее время наиболее распространенным методом удаления ионов кобальта и кадмия из сточных вод является химическое осаждение [1, 2]. Технология этого процесса проста, но зависит от таких факторов, как концентрация ионов металлов, температура и наличие примесей, препятствующих осаждению токсичных катионов. Катион кадмия, как один из главных канцерогенов для человека имеет и очень низкое ПДК в воде -0.01 мг л $^{-1}$ , для катионов кобальта это значение составляет  $1 \text{ мг л}^{-1}$ . Как правило, химическим осаждением не удается достигнуть требуемых норм ПДК, необходимых для безопасного сброса сточных вод в открытые водоемы. Введение реагента-осадителя приводит к изменению состава раствора, который не может быть непосредственно сброшен в окружающую среду без дополнительной обработки [3], кроме того, в процессе осаждения образуется большое количество вторичных отходов — шлама.

В последнее время для очистки природных и сточных вод широко используется сорбционный метод [4, 5]. Сорбция является хорошо управляе-

мым процессом, приводит к гораздо более низким уровням загрязнений и, что более важно, не производит никаких вторичных загрязнений. Поэтому внимание исследователей сосредоточено на поиске экономически эффективных сорбентов для удаления токсичных ионов тяжелых металлов из водных сред.

В данной работе представлен сорбент на основе фосфата титана состава  $TiO(OH)H_2PO_4\cdot 2H_2O$ , полученный гетерогенным взаимодействием кристаллической соли титана(IV) —  $(NH_4)_2$  TiO(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>: H<sub>2</sub>O (СТА с фосфорной кислотой [6]. СТА является полупродуктом переработки практически любого титансодержащего сырья, в данной работе кристаллическая соль получена при переработке сфенового концентрата —  $CaTiSiO_5$  [7]. Предлагаемый сорбент содержит в своем составе дигидрофосфатные (Н<sub>2</sub>РО<sub>4</sub>) группы и позволяет проводить извлечение катионов металлов из растворов с более низким значением рН, характерных для многих химических производств. В отличие от известных способов получения дигидрофосфатов титана [8–10], характеризующихся сложностью и многоступенчатостью процессов, низкими скоростями практически всех операций, при которых образуется большой объем жидких стоков, получение  $TiO(OH)(H_2PO_4)\cdot 2H_2O$  с использованием СТА — продукта переработки титанового сырья является экологически привлекательным и более дешевым способом синтеза.

В рамках данной работы изучена возможность использования нового материала для удаления малых концентраций ионов Cd<sup>2+</sup> и Co<sup>2+</sup> из водных растворов. При использовании сорбционного процесса на практике следует учитывать кинетические особенности сорбента для определения степени очистки в зависимости от времени контакта жидкой и твердой фаз. Знание скорость определяющей стадии дает важную информацию для проектирования и выбора оптимальных условий организации полномасштабного процесса сорбции. Однако, несмотря на большой интерес к сорбционным материалам на основе фосфатов титана, кинетика и механизм сорбции из разбавленных растворов на титанофосфатных сорбентах изучены недостаточно.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез фосфата титана (ФТ) получали согласно разработанной методике [6]. Грануляцию ФТ осуществляли обработкой полученного прекурсора раствором силиката натрия (50 г/л SiO<sub>2</sub>) при весовом отношении прекурсора к раствору  $Na_2SiO_3=1:3$  с последующим формованием методом экструзии материала в виде гранул [11]. Для

перевода в натриевую форму сорбент обрабатывали 0.1 моль  $\pi^{-1}$  раствором карбоната натрия в течение 8 ч. Na-замещенный гранулированный фосфат титана был использован в настоящем исследовании.

Концентрацию катионов металла в фильтрате после сорбционных экспериментов определяли методом атомно-адсорбционной спектрометрии на спектрометре AAS 300 Perkin—Elmer. Поровые характеристики гранулированного продукта получены с помощью прибора Tristar 3200.

Кинетику сорбции катионов кадмия и кобальта изучали при температуре 25, 45 и 65°C методом ограниченного объема из водных растворов солей нитратов металлов. Концентрация металла в растворе составляла приблизительно 1 ммоль  $\pi^{-1}$ , объем раствора -40 мл. навеска сорбента -0.2 г. Сорбцию проводили при рН 6.5 исходные растворы термостатировали при заданной температуре с точностью  $\pm 1^{\circ}$  в течение 40 мин, затем вводили сорбент. Процесс сорбции вели при интенсивном перемешивании, скорость вращения мешалки составляла 300 об. мин-1. Методом отдельных навесок через определенные интервалы времени устанавливали характер изменения концентрации раствора, находящегося в контакте с сорбентом до установления равновесия. Концентрацию сорбата во всех точках объема раствора и непосредственно у поверхности сорбента при данных скоростях считали постоянной, т.е. рассматривали диффузию из хорошо перемешиваемого раствора.

Сорбционную емкость сорбента q, мг г<sup>-1</sup> рассчитывали по формуле:

$$q = \frac{C_{\text{HCX}} - C_{\text{pabh}}}{m} V, \tag{1}$$

где  $C_{\text{исх}}$  и  $C_{\text{равн}}$  — исходная и равновесная концентрации металла в растворе, мг  $\pi^{-1}$ ; V — объем раствора, мл; m — навеска сорбента, г.

Степень достижения равновесия в системе F рассчитывали, как

$$F = \frac{C_t}{C_c},\tag{2}$$

где  $C_t$  — количество сорбированного вещества в момент времени t, мг г $^{-1}$ ;  $C_e$  — количество сорбированного вещества в состоянии равновесия, мг г $^{-1}$ .

Для моделирования кинетики сорбции катионов кобальта и кадмия на ФТ использовали диффузионные модели Бойда и Морриса—Вебера [12], модели псевдо-первого порядка Лагергрена и псевдо-второго порядка Хо и Маккея [13].

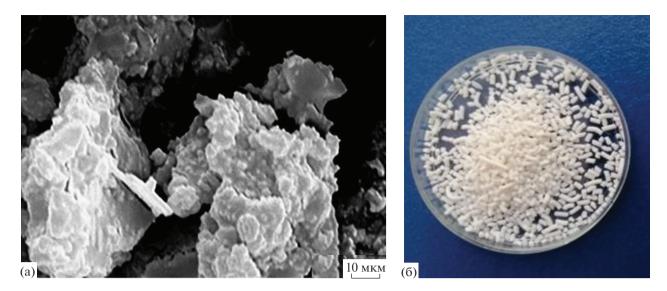
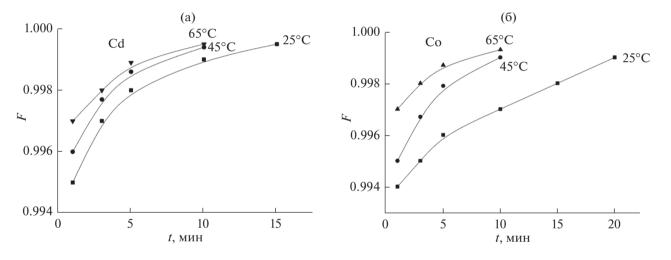


Рис. 1. СЭМ изображение частиц сорбента (а), фотография гранулированного сорбента – размер гранул 0.6–0.8 мм (б).



**Рис. 2.** Кинетика катионов  $Cd^{2+}$  и  $Co^{2+}$  на фосфате титана в зависимости от температуры внешнего раствора. Концентрация  $Cd^{2+} - 103.2$  мг  $\pi^{-1}$ ,  $Co^{2+} - 59.4$  мг  $\pi^{-1}$ .

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным химического анализа синтезированный ФТ после гранулирования, перевода в солевую форму и сушки при  $60^{\circ}$ С имеет состав: 34.2%  $TiO_2$ , 30.45%  $P_2O_5$ , 14.89  $Na_2O$  и 2.21%  $SiO_2$  что соответствует соединению  $TiO(OH)Na_{1.12} \cdot H_{0.88}PO_4 \cdot 0.1SiO_2 \cdot 1.7H_2O$ . Поровые характеристики гранулированного образца: площадь поверхности 44.2 м² г<sup>-1</sup>, общий объем пор 0.16 см³ г<sup>-1</sup> и средний диаметр пор 12.3 нм. Морфология исходных частиц сорбента (а) и фотография частиц гранулированного сорбента (б) представлены на рис. 1.80%

Для выяснения механизма взаимодействия катионов металлов с фосфатом титана были получены кинетические кривые сорбции (рис. 2). Экспериментальные кинетические кривые сорбции исследуемых ионов на фосфате титана указывают на быстрое протекание процесса. Удаление ионов металла из раствора концентрации 1 ммоль  $\pi^{-1}$  через 3 мин достигает 99%. Согласно полученным результатам, равновесие сорбции достигается в течение 5-20 мин (F=1). Большая скорость сорбции может указывать как на быстрый массоперенос ионов металлов из раствора к активным центрам сорбента, так и на быстрое их химическое связывание с ионогенными группами на поверх-

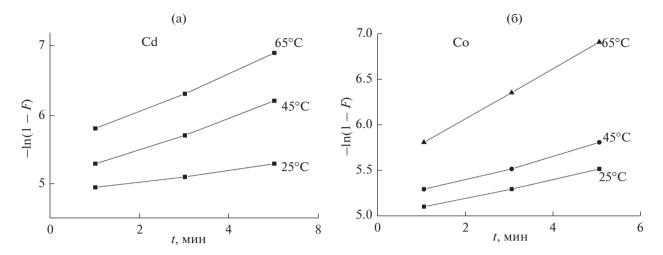


Рис. 3. Анализ кинетических кривых сорбции кадмия и кобальта в координатах уравнения пленочной диффузии.

ности ионита из большой разницы между концентрацией активных участков сорбента и растворенных веществ в пограничном слое.

В рамках диффузионных моделей Бойда и Морриса—Вебера использовали количественный подход для разграничения внешне- и внутри-диффузионного лимитирования адсорбции, предполагающий анализ кинетических данных в координатах  $-\ln(1-F) - t$  и  $q_t - t^{1/2}$  соответственно. Установлено, что лля экспериментальных ланных. соответствующих сорбции в течение первых 5 мин зависимость, построенная в координатах  $-\ln(1-F)$ от t, линейна (рис. 3). Высокие значения коэффициента корреляции  $R^2$  (0.991-0.999) указывают на то, что диффузия в пленке может является стадией, влияющей на скорость процесса в начальный период времени. Константа скорости по модели внешней диффузии k может быть определена по наклону линейной зависимости (табл. 1). Близкие значения k для исследуемых катионов указывают на отсутствие существенных препятствий при переносе ионов для пленочной диффузии, а разница в ионных радиусах кадмия и кобальта не влияет на процесс внешней диффузии.

Поскольку внешняя диффузия для исследуемых катионов происходит в течение первых 5 мин, по-

этому принимается, что стадия внутренней диффузии длится все остальное время. Зависимости  $q_t - t^{1/2}$  в координатах уравнения Морриса-Вебера для сорбции кадмия и кобальта (рис. 4) являются линейными ( $R^2 = 0.985 - 0.999$ ), что говорит о смешанно-диффузионном механизме кинетики адсорбции, когда диффузия в пленке и диффузия в порах частиц сорбента оказывают влияние на скорость сорбции. Рассчитанные константы скорости стадии внутренней диффузии приведены в табл. 2.

Более низкая скорость внутренней диффузии  $Co^{2+}$  по сравнению с  $Cd^{2+}$  обусловлена меньшим размером гидратированного иона последнего.

Для того, чтобы определить вклад химического взаимодействия в общую скорость процесса, были применены модели реакций псевдо-первого и псевдо-второго порядка.

Уравнение псевдо-первого порядка адекватно описывает сорбционные характеристики, если существенное влияние оказывает диффузия в пленке. Уравнение псевдо-второго порядка позволяет учитывать взаимодействия сорбат—сорбент, а также межмолекулярные взаимодействия адсорбированных частиц.

**Таблица 1.** Кинетические параметры пленочной диффузионной модели сорбции  $Cd^{2+}$  и  $Co^{2+}$  на фосфате титана при различных температурах

		Cd <sup>2+</sup>		Co <sup>2+</sup>			
T, °C	25	45	65	25	45	65	
$k$ , мин $^{-1}$	0.09	0.227	0.272	0.102	0.127	0.272	
$R^2$	0.991	0.994	0.997	0.998	0.994	0.999	

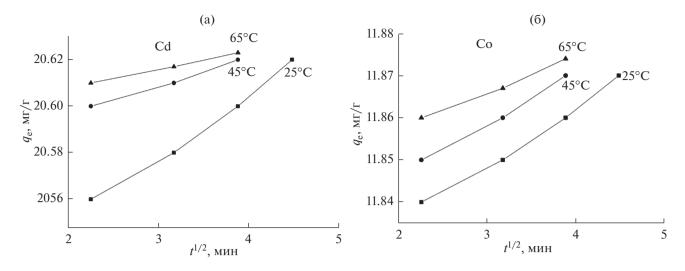


Рис. 4. Анализ кинетических кривых сорбции кадмия и кобальта в координатах уравнения Морриса-Вебера.

Результаты анализа выбранных моделей приведены в табл. 3. Очевидно, что для модели псевдо-первого порядка значения сорбционной емкости  $q_e$ , найденные из уравнения зависимости  $\lg(q_e-q_t)$  от t, не согласуются с данными, полученными из экспериментальных точек  $(q_{\rm exp})$ . На основании этого можно сделать заключение, что реакция псевдо-первого порядка не является адекватной для описания изучаемого процесса. Наблюдаемая линейность зависимости по модели реакции псевдо-первого порядка обусловлена идентичностью математического описания с уравнением для пленочной диффузии.

В то же время, экспериментальные данные хорошо коррелируют с линейной зависимостью  $t/q_t$  от t для модели реакции псевдо-второго порядка. Значения сорбционной емкости при достижении равновесия  $q_e$ , вычисленные по этой модели, совпадают с экспериментально полученными значениями  $q_{\rm exp}$ . Высокие значения константы скорости реакции могут указывать на неосложненный обмен ионов, связанный с частичной реорганизацией гидратной оболочки сорбируемого иона.

Исходя из проанализированных кинетических данных, механизм сорбции исследуемых катионов на фосфате титана имеет сложный характер, при этом влияние может оказывать как структура сорбента, так и взаимодействие в системе сорбент-сорбат. Благодаря мезопористой структуре обеспечивается высокая скорость массопереноса катионов Cd<sup>2+</sup> и Co<sup>2</sup>. Равновесие в системе раствор—сорбент устанавливается в течение 10—15 мин, в скорость сорбционного процесса вносят вклад как диффузионное лимитирование (внешне- и внутридиффузионное), так и скорость химической стадии адсорбции, что показано применением моделей псевдо-первого и псевдо-второго порядка.

Благодаря быстрой кинетике фосфата титана по отношению к двухвалентным ионам и возможности удалять низкие концентрации токсичных металлов из растворов, этот материал можно рассматривать как перспективный для концентрирования тяжелых металлов в фосфатной матрице. Вместе с тем, традиционные схемы очистки промышленных сточных вод основаны на методах осаждения. Наиболее часто в качестве реагента используют известь, которая осаждает ионы ме-

**Таблица 2.** Кинетические параметры модели внутренней диффузии при сорбции  $Cd^{2+}$  и  $Co^{2+}$  на фосфате титана при различных температурах

		$Cd^{2+}$		Co <sup>2+</sup>			
T, °C	25	45	65	25	45	65	
$k$ , мг г $^{-1}$ мин $^{-1}$	0.022	0.027	0.061	0.012	0.013	0.025	
$R^2$	0.991	0.994	0.991	0.998	0.994	0.991	

**Таблица 3.** Кинетические параметры сорбции  $Cd^{2+}$  и  $Co^{2+}$  на фосфате титана в зависимости от температуры внешнего раствора

			Cd <sup>2+</sup>		Co <sup>2+</sup>					
Модель	Параметры	температура, °С								
		25	45	65	25	45	65			
Псевдо-первого порядка	$q_{ m exp}$ , мг г $^{-1}$	20.63	20.63	20.63	11.87	11.88	11.88			
	$k_1$ , мин <sup>-1</sup>	0.034	0.038	0.098	0.022	0.043	0.065			
	$q_{ m cal}$ , мг г $^{-1}$	5.21	10.10	15.43	17.35	20.46	35.48			
	$\mathbb{R}^2$	0.998	0.999	0.994	0.992	0.999	0.999			
Псевдо-второго порядка	$k_2$ , г мг $^{-1}$ мин $^{-1}$	1.953	2.217	2.258	1.672	1.735	1.769			
	$q_{ m e}$ , мг г $^{-1}$	20.48	20.59	20.63	11.86	11.87	11.88			
	$R^2$	0.999	0.999	0.999	1.00	0.998	0.998			

**Таблица 4.** Селективность фосфата титана по ионам кадмия и кобальта при высокой концентрации ионов  $Ca^{2+}$  (500 мг  $\pi^{-1}$ )

Катион	Исходная концентрация в растворе, мг л <sup>-1</sup>	$q_{Me}^*$ , mg $\Gamma^{-1}$	$q_{ m mix}^{**}$ , мг г $^{-1}$	$K_d$ , $ imes 10^5$ мл г $^{-1}$
Cd <sup>2+</sup>	5.2	1.040		10.4
	10.4	2.075		20.8
Co <sup>2+</sup>	5.4	1.075		10.8
	10.8	2.155		21.6
$Cd^{2+} + Co^{2+}$	5.2 + 5.4		2.155	10.6
$Cd^{2+} + Co^{2+}$	10.4 + 10.8		4.230	21.2

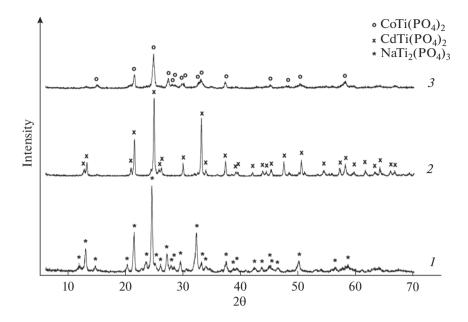
<sup>\*</sup>  $q_{Me}$  — емкость сорбента по отношению к металлу, мг г<sup>-1</sup>;

таллов в виде малорастворимых в воде гидроксидов. В случае удаления токсичных металлов не удается достигнуть требуемых значений ПДК за одну ступень, и необходима дополнительная, более глубокая очистка — например, сульфидом натрия. Это связано с тем, что растворимость сульфидов тяжелых металлов значительно меньше растворимости гидроксидов и карбонатов. Однако осадки сульфидов тяжелых металлов образуют устойчивые коллоидные системы, поэтому в технологическую цепочку вводят дополнительно коагулянты и флокулянты. Очевидно, что существующие методы очистки от ионов тяжелых металлов отличаются низкой эффективностью, требуют больших расходов реагентов и приводят к образованию больших объемов вторичных отходов.

В рамках данных исследований на модельных растворах была проверена возможность очистки сточных вод, содержащих катионы исследуемых металлов после известкования синтезированным фосфатом титана. Возможность доочистки сточных вод сорбционными методами определяет перспективность использования фосфата титана в качестве загрузки фильтра-гарантера.

После химической обработки известью, концентрации металлов в сточной воде обычно составляет  $5-10~\rm Mr$  л $^{-1}$  при концентрации ионов кальция около  $0.5~\rm r$  л $^{-1}$ . Поэтому был приготовлены модельные растворы содержащие указанные значения  $\rm Cd^{2+}$  и  $\rm Co^{2+}$  и  $\rm 500~\rm Mr$  л $^{-1}$   $\rm Ca^{2+}$ . Согласно полученным экспериментальным данным, сорбционное удаление ионов кадмия и кобальта составило  $\rm 99.99\%$  через  $\rm 20~\rm Muh$  сорбции. При этом, процент удаления кальция составлял  $\rm 2.4-4.3\%$ .

<sup>\*\*</sup> $q_{\rm mix}^{-1}$  — емкость сорбента по отношению к смеси металлов, мг г $^{-1}$ .



**Рис. 5.** Дифрактограмма отработанного фосфата титана, прокаленного при 750°С.  $I-Na_2Ti_4(PO_4)_6$ ,  $2-CdTi_4(PO_4)_6$ ,  $3-CoTi_4(PO_4)_6$ .

Для исследования селективности сорбента по отношению к ионам  $Cd^{2+}$  и  $Co^{2+}$  определяли коэффициент распределения  $K_d$  (табл. 4) согласно уравнению:

$$K_d = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \frac{V}{m},\tag{3}$$

где  $C_0$  — начальная концентрация иона металла в растворе, мг л $^{-1}$ ;  $C_e$  — концентрация иона металла в равновесии, мг л $^{-1}$ ; V — объем раствора, л; m — масса адсорбента, используемого в сорбционных экспериментах, г.

Из табл. 4 видно, что коэффициент распределения при рН 6.5 в присутствии кальция составляет более  $10^5$  мл г $^{-1}$  для всех выбранных концентраций. Значения  $K_d$  для  $Ca^{2+}$  в присутствии тяжелых металлов не превышают 9 мл  $r^{-1}$ . Коэффициент разделение  $\beta = Kd(Cd, Co)/Kd(Ca)$  для исследуемых условий имеет значение в диапазоне (1.1- $(2.3) \times 10^5$  для  $K_d(Cd)/K_d(Ca)$  и  $(1.2-2.4) \times 10^5$  для  $K_d(Co)/K_d(Ca)$ . Остаточные концентрации токсичных металлов в растворе не превышают  $0.01 \,\mathrm{mr}\,\mathrm{n}^{-1}$ . Полученные результаты подтверждают применимость использования гранулированного фосфата титана в качестве фильтра-гарантера для удаления токсичных ионов металлов из сточных вод после известкования при высокой концентрации ионов Ca<sup>2+</sup>.

Прокаливание отработанного материала при 750°С ведет к образованию нерастворимых кристаллических форм фосфатов металлов, которые

обеспечивают надежную иммобилизацию ионов токсичных металлов в структуре материала (рис. 5).

Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда (РНФ) в рамках научного проекта № 17-19-01522 П.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Shen C. et al. Global profile of heavy metals and semimetals adsorption using drinking water treatment residual // Chem. Eng. J. 2019. V. 372. P. 1019–1027.
- 2. *Malik L.A. et al.* Detection and removal of heavy metal ions: a review // Environ. Chem. Lett. Springer International Publishing. 2019. V. 17. № 4. P. 1495–1521.
- 3. Долина Л.Ф. Современная техника и технология очистки сточных вод от солей тяжелых металлов. Днепропетровск: Континент, 2008. 254 с.
- 4. Fu F., Wang Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review // J. Environ. Manage. 2011. V. 92. № 3. P. 407–418.
- 5. *Taylor-Pashow K.M.L.*, *Shehee T.C.*, *Hobbs D.T.* Advances in inorganic and hybrid ion exchangers // Solvent Extr. Ion Exch. 2013. V. 31. № 2. P. 122–170.
- 6. *Маслова М.В.* et al. Влияние способа синтеза на фазовый состав и ионообменные свойства фосфата титана // Журн. неорганической химии. 2018. Т. 63. № 9. С. 1114—1122.
- 7. Герасимова Л.Г., Маслова М.В., Шукина Е.С. Технология сфенового концентрата с получением титановых солей // Химическая технология. 2008. Т. 6. С. 241—246.
- 8. *Maheria K.*, *Chudasama U.* Synthesis and characterization of a new phases of titanium phosphate and its ap-

- plication in separation of metal ions // Ind. J. Chem. Tech. 2007. V. 14. P. 423–426.
- 9. *Li Y., Whittingham M.* Hydrothermal synthesis of new metastable phases: preparation and intercalation of a new layered titanium phosphate // Solid State Ionics. 1993. V. 63–65. P. 391–395.
- 10. *Trublet M. et al.* Mild syntheses and surface characterization of amorphous TiO(OH)(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)·H<sub>2</sub>O ion-exchanger // Mater. Chem. Phys. 2016. V. 183. P. 467–475.
- 11. Герасимова Л.Г., Маслова М.В., Шукина Е.С. Получение гранулированного сорбента на основе фос-
- фата титана // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2019. Т. 7. С. 112—117.
- Тимофеев К.Л. и др. Кинетика сорбции ионов индия, железа и цинка слабокислотными катионитами // Сорбционные и хроматографические процессы. 2015. Т. 15. № 5. С. 720—729.
- 13. *Kapnisti M. et al.* Enhanced sorption capacities for lead and uranium using titanium phosphates; sorption, kinetics, equilibrium studies and mechanism implication // Chem. Eng. J. 2018. V. 342. P. 184–195.

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

УЛК 628.386

## МОДИФИЦИРОВАННЫЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИМИ ТИОСЕМИКАРБАЗИДАМИ ПРИРОДНЫЕ АЛЮМОСИЛИКАТЫ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ НИКЕЛЯ(II)

© 2022 г. Е. Г. Филатова<sup>1, \*</sup>, А. Д. Чугунов<sup>1</sup>, Ю. Н. Пожидаев<sup>1</sup>, С. Н. Адамович<sup>2</sup>, И. А. Ушаков<sup>2</sup>, Е. Н. Оборина<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Иркутский национальный исследовательский технический университет, ул. Лермонтова, 83, Иркутск, 664074 Россия

<sup>2</sup>Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, 1, Иркутск, 664033 Россия \*e-mail: efila@list.ru

Поступила в редакцию 02.07.2021 г. После доработки 09.07.2021 г. Принята к публикации 23.07.2021 г.

Модифицированные адсорбенты получены иммобилизацией 1-(3-триэтоксисилилпропил)тиосемикарбазида (TSC), 1-(3-триэтоксисилилпропил)-1-фенилтиосемикарбазида (1-FTSC) и 3-1-(3-триэтоксисилилпропил)-4-фенилтиосемикарбазида (4-FTSC) на поверхности природных микропористых алюмосиликатов (АS). Морфология и элементный состав поверхности модифицированных АЅ исследованы методом сканирующей электронной микроскопии СЭМ и анализом энергодисперсионных рентгеновских спектров ЭДС. Степень силанизации АЅ определяется строением кремнийорганических тиосемикарбазидов и понижается в ряду AS-TSC > AS-4-FTSC > AS-1-FTSC. Наличие характерных для TSC, 1-FTSC и 4-FTSC структурных групп в составе модифицированных образцов подтверждено методом ИК-спектроскопии. Модифицированные алюмосиликаты AS-TSC, AS-1-FTSC и AS-4-FTSC охарактеризованы в качестве адсорбентов для извлечения ионов Ni(II) из водных растворов. Время установления адсорбционного равновесия в системе адсорбент AS-TSC-адсорбат составило 60 мин. Для систем адсорбент AS-1-FTSC-адсорбат, AS-4-FTSC-адсорбат и AS-адсорбат – 120 мин. Для образцов AS-TSC, AS-1-FTSC и AS-4-FTSC предельная величина адсорбции ионов Ni(II) составила 1.71 ммоль/г (100.8 мг/г), 0.25 ммоль/г (15.0 мг/г), 0.37 ммоль/г (21.9 мг/г) соответственно. Полученные данные по адсорбции наилучшим образом описывают модели Ленгмюра и Фрейндлиха. Предположительно адсорбция ионов тяжелых металлов на поверхности модифицированных цеолитов AS-TSC, AS-1-FTSC и AS-4-FTSC сопровождается образованием хелатных комплексов (состава 1:1), образованных за счет донорно-акцепторного взаимодействия ионов металлов с атомами азота и серы тиосемикарбазидного фрагмента.

*Ключевые слова:* алюмосиликаты модифицированные, тиосемикарбазид, адсорбция, ионы Ni(II), модель Ленгмюра, модель Фрейндлиха

**DOI:** 10.31857/S004418562203007X

Основной вклад в загрязнение поверхностных водоемов и почв, привносят промышленные сточные воды. Среди загрязняющих веществ по токсикологическим оценкам тяжелые металлы занимают второе место, уступая только пестицидам [1]. В этой связи адсорбция и ионный обмен находят широкое применение для удаления ионов тяжелых металлов из водных растворов. Адсорбенты на основе природных и синтетических алюмосиликатов обладают целым рядом уникальных свойств, что обуславливает многофункциональность их практического применения, включая обезвреживание промышленных сточных вод и других водных объектов [2-4]. Наиболее распространенным методом повышения эффективности природных алюмосиликатов является их модификация неорганическими и органическими соединениями [5-13].

В работе [5] приведен критический обзор исследований по адсорбции ионов Ni(II) и Zn(II) природными и модифицированными бентонитом и вермикулитом, рассмотрено влияние различных параметров на адсорбционный процесс, кинетику системы и условия равновесия. Результаты адсорбции ионов Ni(II) мезопористым цеолитом Na-ZSM-5, модифицированным бромидом тетрапропиламмония и додецилсульфатом натрия представлены в работе [6]. Модифицированные цеолиты охарактеризованы методами СЭМ и дифракции рентгеновских лучей, ИК-спектроскопии и метолом БЭТ. Полученные результаты показали эффективность модифицированных цеолитов в сравнении с исходным. Для математического описания адсорбционного равновесия использованы модели адсорбции Ленгмюра и Фрейндлиха.

В работе [7] природный кубинский клиноптилолит, модифицированный до аммонийной формы (NH<sub>4</sub>-Cli), использован для удаление марганца, кобальта и никеля из промышленных аммиачных сточных вод. Полученная NH<sub>4</sub>-Cli форма цеолита охарактеризована методами ИК-спектроскопии и рентгеновской дифракции. Значения изменения свободной энергии и константы равновесия позволяют сделать вывод о том, что порядок секомнатной лективности при температуре уменьшался в ряду: Mn-Cli > Co-Cli > Ni-Cli. Авторы приходят к выводу, что различия данных обменных процессов связаны с различием во взаимодействии катионов с их лигандами в растворе. а также в цеолитном каркасе и доступностью центров ионного обмена внутри клиноптилолита.

В исследовании [8] природный клиноптилолит месторождения Китая обработан гидроксидом натрия гидротермальной реакции. Полученные в зависимости от времени реакции цеолиты Na—Р и Na—У охарактеризованы по катионообменной емкости и площади поверхности по БЭТ. Кинетика сорбции Ni(II) исходным и модифицированными цеолитами лучше всего описывает модель псевдо-второго порядка. Теоретическая адсорбционная емкость Ni(II) Na-клиноптилолитом, Na—Р и Na—У составила 3.744, 12.367 и 24.857 мг/г, соответственно.

Модифицирование путем полимеризации полипиррола внутри и снаружи поверхности клиноптилолитового цеолита изучено в работе [9]. Полученный нанокомпозит полипиррол-клиноптилолит использовали как адсорбент Ni(II). Авторы исследования показали, что определяющим механизмом адсорбции являются хелатирующие и ионообменные взаимодействия. Результаты экспериментов демонстрируют возможность использования нанокомпозита в качестве экономичного и эффективного адсорбента для удаления ионов Ni(II).

Работа [10] посвящена извлечению ионов Co(II) и Ni(II) из сточных вод природным и модифицированным клиноптилолитами. Авторами синтезирован цеолит X, который показал большую адсорбционную способность к ионам кобальта и никеля, в сравнении с природным клиноптилолитом.  $Na^+$  и

 $\mathrm{NH}_4^+$  формы клиноптилолита были лучшими модифицированными формами для удаления исследованных катионов. Десорбция ионов Co(II) и Ni(II) осуществляли путем обработки цеолитов соляной кислотой, и значения достигали 74 и 85%.

В исследовании [11] мезопористый цеолит ZSM-5, модифицированный фосфорной кислотой, переводили в натриевую форму с использованием водного раствора  $NaHCO_3$ . Полученная форма цеолита  $PNa_2$ -ZSM-5 продемонстрировала более высокую адсорбционную способность по отношению к ионам Ni(II), чем исходный цеолит Na-Y. Данные опытов соответствовали модели Ленгмюра, а также модели Фрейндлиха, и под-

твердили, что сорбция ионов Ni(II) протекает спонтанно и эндотермически.

В работе [12] фосфатно-интеркалированный наномонтмориллонит использован в качестве активного адсорбента для удаления никеля и цинка при восстановлении засоленных грунтовых вод. Установлено, что одновременное присутствие Ni(II) и Zn(II) снижает адсорбционную способность. Конкурентная модель Ленгмюра, модели Мурали и Эйлмора хорошо описывали бинарную адсорбцию.

Прочную иммобилизацию функциональных групп в продуктах модификации обеспечивает силилирование силикатных материалов [13]. Процесс силилирования представляет собой взаимодействие между неорганической матрицей и алкоксисиланами, алкоксигруппы которых реагируют с группой ОН, присутствующей на поверхности твердых носителей [13]. Модификация цеолитов силанами APTES и MPTMS, содержащими, соответственно, амино- и меркаптогруппы, приводит к повышению адсорбционной активности цеолитов по отношению к ионам тяжелых металлов за счет присутствия в составе силанов групп  $-NH_2$  и -SH [13, 14]. Использование такого полхола позволяет вволить в состав алюмосиликатов функциональные группы, проявляющие ионообменные и комплексообразующие свойства [15].

Целью данной работы явилось получение алюмосиликатов, модифицированных кремнийорганическими тиосемикарбазидами, для извлечения ионов Ni(II) из водных растворов и сточных вод гальванического производства.

#### ЭСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования использовали природные алюмосиликаты месторождения Восточного Забайкалья. По данным рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии исследуемые алюмосиликаты Забайкальского месторождения состоят из гейландита кальция  $Ca[Al_2Si_7\hat{O}_{18}]\cdot 6H_2O$ , а также примесных пород — санидина KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> и кристобалита SiO<sub>2</sub> [16-18]. Исследованные цеолиты относятся к группе каркасных алюмосиликатов, кристаллическая решетка которых образуется тетраэдрами  $[SiO_4]^{4-}$  и  $[AlO_4]^{5-}$ , объединенными общими вершинами в трехмерный каркас [19]. Наличие полостей и каналов в микроструктуре минерала, а также достаточно большая свобода движения катионов и молекул воды определяет уникальные свойства алюмосиликатов. В водной среде алюмосиликаты легко обменивают свои катионы ( $Ca^{2+}$ ,  $Na^{+}$ ,  $K^{+}$  и др.) на другие катионы, находящиеся в растворе. В экспериментах использовали предварительно отсеянную на сите фракцию цеолита размером 0.5 мм.

Для модификации алюмосиликатов использовали 1-(3-триэтоксисилилпропил)тиосемикарбазид (TSC), 1-(3-триэтоксисилилпропил)-1-фени-

лтиосемикарбазид (1-FTSC) и 1-(3-триэтоксисилилпропил)-4-фенилтиосемикарбазид (4-FTSC), полученные конденсацией 3-триэтоксисилилпропиламина с соответствующими кремнийорганическими тиосемикарбазидами [20].

Иммобилизацию TSC, 1-FTSC и 4-FTSC на поверхности алюмосиликата проводили следующим образом: 10 г воздушно-сухого алюмосиликата АS добавляли к 90 г гексана. К полученной смеси небольшими порциями в течение 10 минут прибавляли 10 г TSC (10 г 1-FTSC или 10 г 4-FTSC) для получения соответствующих модифицированных алюмосиликатов. Смесь нагревали до 50°С при перемешивании в течение 1 ч. Продукт фильтровали и промывали последовательно гексаном и этиловым спиртом для удаления избытка свободного TSC (1-FTSC или 4-FTSC). Затем алюмосиликаты с иммобилизованными TSC (1-FTSC или 4-FTSC) сушили на воздухе в течение 12 ч и далее в сушильном при 110°С в течение 1 ч.

Морфологию алюмосиликатов определяли методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью электронного микроскопа Hitachi TM3000 с увеличением до 30000X и разрешением до 25 нм. Элементы поверхности определяли с помощью анализа энергодисперсионных рентгеновских спектров (ЭДС) (Quantax 70). Электронный микроскоп Quanta 200 FEI SEM-EXD использовали для электронного сканирования образцов. ИК-спектры материалов получали на спектрофотометре "Specord 751R".

Исследование адсорбционных свойств модифицированных алюмосиликатов по отношению к ионам Ni(II) проводили на модельных растворах, приготовленных из  $NiSO_4 \cdot 7H_2O$  квалификации "х. ч." и дистиллированной воды. Выбор исход-

ной концентрации модельных растворов обоснован реальным составом производственных сточных вод гальванического производства, содержащих ионы тяжелых металлов. Содержание ионов Ni(II) в растворах определяли по стандартным методикам [21, 22].

Адсорбционную способность исследуемых алюмосиликатов изучали статическим методом. В работе использован метод неизменных навесок  $(0.2 \, \text{г})$  и переменных концентраций (от 1 до  $100 \, \text{мг/л}$ ). Исследуемые растворы готовили объемом  $20 \, \text{мл}$ . Массовое отношение жидкой и твердой фаз составляло 1:100. Величину адсорбции (A, ммоль/ $\Gamma$ ) вычисляли по формуле:

$$A = \frac{C_0 - C_{\text{равн}}}{m} V,$$

где  $C_0$  и  $C_{\text{равн}}$  — исходная и равновесная концентрации металла в растворе, ммоль/л; V — объем раствора, л; m — масса сорбента, г.

Кислотность модельных растворов поддерживали в интервале рН 5—7 с помощью рН-метра "рН-340". Температуру поддерживали с помощью термостата UTU-4, исследования проводили при температуре 298 К. Перемешивание осуществляли при помощи магнитной мешалки со скоростью 300 об./мин. Условия перемешивания во всех опытах выдерживали постоянными.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Модификация исходного алюмосиликата кремнийорганическими тиосемикарбазидами является результатом гидролиза и конденсации кремнийорганических соединений с поверхностными гидроксогруппами AS по схеме 1.

$$EtO-Si-R \xrightarrow{hidrolysis} \xrightarrow{-EtOH} HO-Si-R \xrightarrow{OH} HO-Si-R \xrightarrow{OH} OH \xrightarrow{OH} \xrightarrow{OH} OH \xrightarrow{OH} OH \xrightarrow{OH} OH \xrightarrow{OH} OH$$

$$AS$$

$$OH \xrightarrow{OH} OH \xrightarrow{OH} OH OH OH$$

$$AS$$

$$OH \xrightarrow{OH} OH OH OH OH$$

$$AS$$

$$OH \xrightarrow{OH} OH OH OH$$

$$AS$$

$$OH \xrightarrow{OH} OH OH OH$$

$$OH OH OH OH$$

$$AS$$

$$OH \xrightarrow{OH} OH OH OH$$

$$OH OH OH OH$$

$$OH OH OH OH$$

$$OH OH OH OH$$

$$OH OH$$

**Схема 1.** Модификация алюмосиликата AS кремнийорганическими тиосемикарбазидами TSC, 1-FTSC и 4-FTSC.

Фиксация TSC, 1-FTSC и 4-FTSC на поверхности носителя подтверждается данными СЭМ и ЭДС методов. Рельеф поверхности природных алюмосиликатов, в том числе гейландита АЅ (рис. 1а), достаточно неоднороден из-за сосуществования различных кристаллических фаз и примесей аморфных материалов [23]. В результате химической модификации АЅ происходит незначительное изменение поверхностной структуры материала (рис. 1в, 1д, 1ж). Поверхность алюмосиликата после модифицирования становится более однородной и менее пористой. Основными элементами АЅ являются О 51.72%, Si 38.51%, Al 4.75% и С 4.17% (рис. 16).

Степень покрытия алюмосиликата модификатором характеризует содержание элементов кремнийорганического аппрета на поверхности адсорбента. Поверхность модифицированного алюмосиликата AS-TSC составляют О 23.52%, Si 17.12%, С 31.03%, N 21.23% и S 7.10% (рис. 1г). Высокое содержание азота и серы, а также отсутствие алюминия и натрия на поверхности AS-TSC означает, что на изученном участке поверхность носителя полностью покрыта слоем TSC. Следует отметить, что в исхолном алюмосиликате AS азот и сера отсутствуют (рис. 1б). В случае модифицированного образца AS-4-FTSC (рис. 13), содержание азота (13.47%) и серы (4.08%) в поверхностном слое несколько меньше, а для образца AS-1-FTSC (рис. 1e) (N 3.82% и S 1.30%) существенно ниже в сравнении с образцом AS-TSC. Это согласуется с повышением массы алюмосиликатов в процессе модифицирования, которое для AS-TSC, AS-1-FTSC и AS-4-FTSC составляет 17.08, 3.4 и 9.8%, соответственно.

Различие в степени силанизации алюмосиликатов может быть связано с влиянием объемного фенильного заместителя в составе 1-FTSC и 4-FTSC на полноту гидролиза и конденсации кремнийорганических тиосемикарбазидов в соответствии со схемой 1. Наименьшая степень силанизации наблюдается в случае образца 1-FTSC, фенильный заместитель в котором наиболее приближен к триэтоксисильной группе, обеспечивающей образование химической связи между поверхностью алюмосиликата и кремнийорганическим модификатором.

Адсорбционная активность по отношению к ионам Ni(II) образцов AS-TSC, AS-1-FTSC и AS-4-FTSC коррелирует с содержание модификатора в их составе.

При адсорбции ионов Ni(II) образцами AS-TSC, AS-1-FTSC и AS-4-FTSC в сопоставимых условиях (pH 5.5,  $\tau = 1$  ч,  $C_0 = 5$  мг/л, V = 50 мл, m = 0.2 г) содержание никеля в поверхностном слое алюмосиликатов увеличивается в соответствии с повышением степени силанизации алюмосиликатов (рис. 2).

Для более полной оценки адсорбционной способности модифицированных алюмосиликатов по отношению к ионам Ni(II) осуществлен анализ кинетических кривых и изотерм адсорбции.

На рис. 3 представлены кинетические кривые адсорбции ионов Ni(II). Время установления адсорбционного равновесия в системе адсорбент AS-TSC—адсорбат составило 60 мин. Для систем адсорбент AS-1-FTSC—адсорбат, AS-4-FTSC—адсорбат и AS—адсорбат — 120 мин.

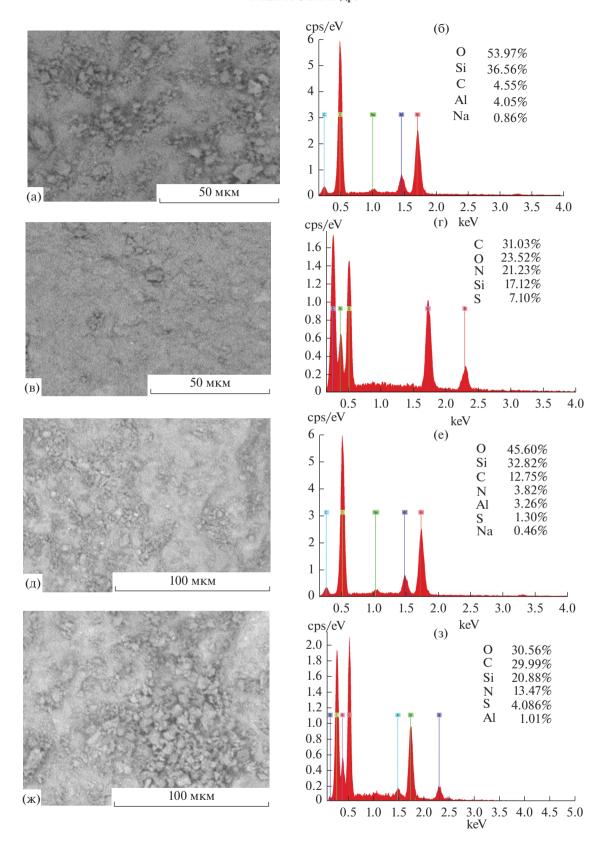
На рис. 4 представлены изотермы адсорбции ионов Ni(II). Согласно классификации, предложенной Брунауэром, Эмметом и Теллером (классификация БЭТ), полученные изотермы равновесия можно отнести к изотермам типа I [24]. Данный тип изотерм характерен для мономолекулярной адсорбции на микропористых твердых материалах. На первом участке кривой наблюдается линейное возрастание адсорбции, в процессе которого идет образование монослоя адсорбата на поверхности адсорбента и заполнение микропор. Почти горизонтальный участок, соответствующий более высоким концентрациям, отвечает поверхности адсорбента, полностью насыщенной адсорбатом. В этих условиях, если на поверхности адсорбента может образовываться лишь мономолекулярный слой адсорбата, количество адсорбированного вещества практически перестает зависеть от концентрации.

Для образцов AS-TSC, AS-1-FTSC и AS-4-FTSC адсорбционная емкость составила 0.28 ммоль/г (16.6 мг/г), 0.24 ммоль/г (14.4 мг/г), 0.27 ммоль/г (15.9 мг/г), соответственно (рис. 4). Модификация алюмосиликатов кремнийорганическими аппретами TSC, 1-FTSC и 4-FTSC приводит к повышению адсорбционной активности полученных адсорбентов по отношению к ионам Ni(II) в 2.8, 2.4 и 2.7 раза в сравнении с природными образцами.

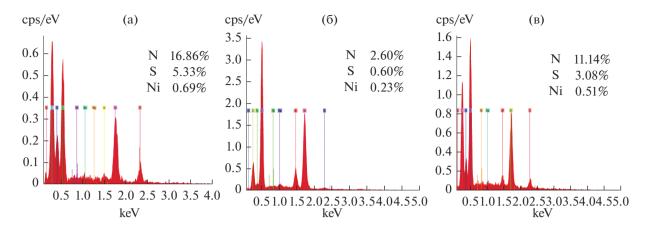
Известно, что равновесие в адсорбционной системе зависит от природы взаимодействия адсорбент—адсорбат [25]. Модели адсорбции Ленгмюра, Фрейндлиха и др. описывают эти взаимодействия по-разному. Поэтому целесообразным явилось выяснение возможности применимости упомянутых моделей при интерпретации полученных экспериментальных данных.

Экспериментальные данные обработали с помощью уравнения Ленгмюра [26]. Изотермы адсорбции в координатах линейной формы указанного уравнения представлены на рис. 5.

Из графических линейных зависимостей (рис. 5) по величине отрезка прямой, пересекающейся с осью ординат, определяли предельную величину адсорбции  $A_{\infty}$ , а по тангенсу угла наклона прямой — константу адсорбционного равновесия K, значения которых приведены в табл. 1.



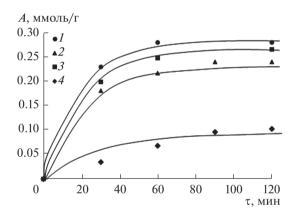
**Рис. 1.** СЭМ-изображения (а, в, д, ж) и ЭДС-спектры (б,  $\Gamma$ , e, ж) AS (а, б), AS-TSC (в,  $\Gamma$ ), AS-1-FTSC (д, e), AS-4-FTSC (ж, з).



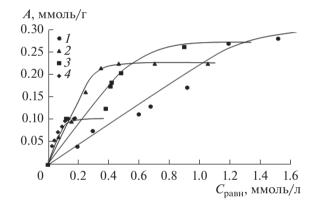
**Рис. 2.** ЭДС-спектры AS-TSC (а), AS-1-FTSC (б), AS-4-FTSC (в).

Для модифицированного алюмосиликата AS-TSC значение величины предельной адсорбции составило 100.8 мг/г (табл. 1). Значения ко-

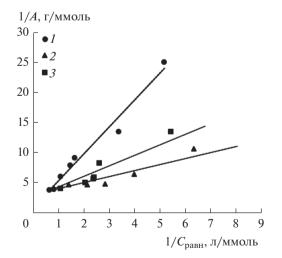
эффициентов корреляции ( $R^2$ ) свидетельствуют, что модель Ленгмюра более адекватно описывает адсорбцию Ni(II) образцами AS-TSC и AS-1-FTSC.



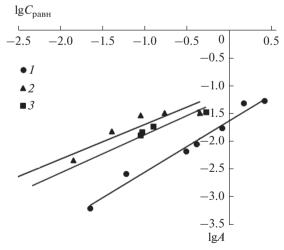
**Рис. 3.** Кинетические кривые (1 – AS-TSC; 2 – AS-1-FTSC; 3 – AS-4-FTSC; 4 – AS).



**Рис. 4.** Изотермы адсорбции ионов Ni(II) (I — ASTSC; 2 — AS-1-FTSC; 3 — AS-4-FTSC; 4 — AS).



**Рис. 5.** Изотермы адсорбции в координатах линейной формы уравнения Ленгмюра (I-AS-TSC; 2-AS-1-FTSC; 3-AS-4-FTSC).



**Рис. 6.** Изотерма адсорбции в координатах линейной формы уравнения Фрейндлиха (I – AS-TSC; 2 – AS-1-FTSC; 3 – AS-4-FTSC).

Таблица 1. Параметры модели Ленгмюра

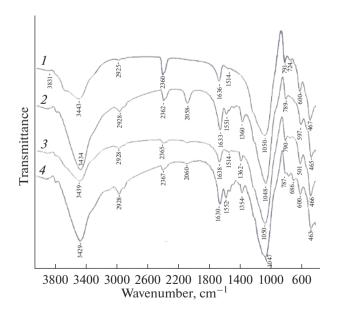
Адсорбент	$A_{\infty}$ , ммоль/г	$A_{\infty}$ , мг/г	K	$R^2$
AS-TSC	1.709	100.8	0.132	0.97
AS-1-FTSC	0.254	15.0	4.100	0.96
AS-4-FTSC	0.369	21.8	3.640	0.89

Таблица 2. Параметры модели Фрейндлиха

Адсорбент	$K_{\Phi}$	n	$R^2$
AS-TSC	0.085	1.082	0.98
AS-1-FTSC	0.024	2.102	0.92
AS-4-FTSC	0.040	1.598	0.93

В области средних заполнений неоднородной поверхности адсорбента широко используют эмпирическое уравнение Фрейндлиха. Для исследуемых модифицированных алюмосиликатов построены линейные зависимости логарифмической формы уравнения Фрейндлиха [26] (рис. 6), из которых определены постоянные *K* и *n* (табл. 2).

Адсорбционные центры по модели Фрейндлиха обладают различными величинами энергии, и в первую очередь происходит заполнение активных адсорбционных центров с максимальной энергией. Константы  $K_{\phi}$  и n позволяют проводить сравнение адсорбционной способности модифицированных алюмосиликатов. При концентрации ионов Ni(II) в растворе 1 моль/л величина адсорбции этих ионов будет равна постоянной  $K_{\phi}$ , а



**Рис. 7.** ИК-спектры (1 - AS; 2 - AS-TSC; 3 - AS-1-FTSC; 4 - AS-4-FTSC).

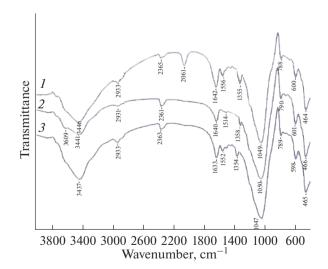
параметр n указывает на интенсивность взаимодействия адсорбент—адсорбат.

Как видно из табл. 2 адсорбция ионов Ni(II) адекватно описывается изотермой Фрейндлиха; для всех исследуемых образцов получены высокие значения  $R^2$ . Это означает, что адсорбция ионов Ni(II) протекает на неоднородной поверхности по сложному механизму.

Осуществлен анализ ИК-спектров исходного цеолита AS и модифицированных образцов AS-TSC, AS-1-FTSC, AS-4-FTSC (рис. 7).

ИК-спектры AS. AS-TSC. AS-1-FTSC и AS-4-FTSC (рис. 7) содержат характеристичные полосы пористых силикатных материалов [27, 28]. Наиболее интенсивные полосы, соответствующие валентным колебаниям первичных структурных единиц алюмосиликатов, то есть тетраэдров  $SiO_4$  и  $AlO_4$ , проявляются во всех спектрах с максимумами 1050, 1048, 1050 и 1047 см $^{-1}$  (асимметричные валентные колебания), 791, 789, 790 и 787 см<sup>-1</sup> (симметричные валентные колебания мостиков Si-O и Al-O) и 467, 465 464 см<sup>-1</sup> (деформационные колебания) [27, 28]. Полосы поглощения, соответствующие колебаниям фрагментов тиосемикарбазида образцов AS-TSC, AS-1-FTSC и AS-4-FTSC проявляются около  $2060 \text{ см}^{-1}$  (полоса поглощения средней интенсивности вторичных аминов), около  $1550\,\mathrm{cm}^{-1}$  (деформационные колебания NH и колебания C-N вторичных аминов), в области 1350-1370 см $^{-1}$  (валентные колебания C=S).

На рис. 8 представлены ИК-спектры, модифицированных алюмосиликатов после адсорбции ионов Ni(II). ИК-спектры модифицированных адсорбентов AS-TSC, AS-1-FTSC и AS-4-FTSC (рис. 7) и AS-TSC-Ni, AS-1-FTSC-Ni и AS-4-FTSC-Ni



**Рис. 8.** ИК-спектры (I – AS-TSC-Ni; 2 – AS-1-FTSC-Ni; 3-AS-4-FTSC-Ni).

(рис. 8) практически идентичны в отношении характеристических полос поглощения. Для полос поглощения азотсодержащих фрагментов (NH, C–N) и тиокарбонильных групп (C=S) в спектрах AS-TSC-Ni, AS-1-FTSC-Ni и AS-4-FTSC-Ni наблюдается понижение интенсивности и заметное смещение, что может указывать на образование координационной связи между ионами Ni(II) и атомами азота и серы фрагментов TSC.

Совокупность полученных результатов, а также анализ изотерм адсорбции ионов Ni(II) и данные ИК-спектроскопии позволяют предположить, что адсорбция ионов тяжелого металла на поверхности модифицированных алюмосиликатов сопровождается образованием хелатных комплексов (состава 1:1) за счет донорно-акцепторного взаимодействия ионов металла с атомами азота и серы тиосемикарбазидного фрагмента (схема 2).

M = Ni(II)

**Схема 2.** Строение хелатных комплексов ионов Ni(II) на поверхности AS-TSC.

Такой тип взаимодействия характерен для лигандов функционализированных тиосемикарбазидом, в целом, и для Si-органических адсорбентов, содержащих N- и S-активные группировки.

Полученные результаты исследований подтверждают высокую эффективность использования полученных адсорбентов AS-TSC, AS-1-FTSC и AS-4-FTSC для извлечения ионов Ni(II) из водных растворов и сточных вод гальванического производства.

#### ВЫВОДЫ

- 1. Иммобилизацией 1-(3-триэтоксисилилпропил)тиосемикарбазида (TSC), 1-(3-триэтоксисилилпропил)-1-фенилтиосемикарбазида (1-FTSC) и 1-(3-триэтоксисилилпропил)-4-фенилтиосемикарбазида (4-FTSC) на поверхности природного алюмосиликата получены модифицированные адсорбенты AS-TSC, AS-1-FTSC и AS-4-FTSC. Степень силанизации AS определяется строением кремнийорганических тиосемикарбазидов и понижается в ряду AS-TSC > AS-4-FTSC > AS-1-FTSC.
- 2. Модификация алюмосиликата кремнийорганическим аппретом TSC (1-FTSC и 4-FTSC) приводит к повышению адсорбционной активности полученных адсорбентов по отношению к ионам Ni(II) в 2.8, 2.4 и 2.7 раза соответственно в сравнении с природными образцами. Для образцов AS-TSC, AS-1-FTSC и AS-4-FTSC адсорбци-

онная емкость составила 0.28 ммоль/г (16.6 мг/г), 0.24 ммоль/г (14.4 мг/г), 0.27 ммоль/г (15.9 мг/г), соответственно.

3. Предположительно адсорбция ионов тяжелых металлов на поверхности модифицированных алюмосиликатов AS-TSC, AS-1-FTSC и AS-4-FTSC сопровождается образованием хелатных комплексов (состава 1:1) за счет донорно-акцепторного взаимодействия ионов металлов с атомами азота и серы тиосемикарбазидного фрагмента. Такой тип взаимодействия характерен для лигандов функционализированных тиосемикарбазидом, в целом, и для Si-органических адсорбентов, содержащих N- и S-активные группировки.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Custodio M., Cuadrado W., Penaloza R., Montalvo R., Ochoa S., Quispe J. // Water (Switzerland). 2020. V. 12. P. 1946–1966.
- Khan A., Khan S., Khan M.A., Qamar Z., Waqas M. // Environmental Science and Pollution Research. 2015. № 22. P. 13772—13799.
- 3. *Singh N., Gupta V. K., Kumar A., Sharma B.* // Frontiers in Chemistry. 2017. № 5. P. 70–79.
- 4. Химия цеолитов и катализ на цеолитах // Под ред. Дж. Рабо. М.: Мир, 1980. Т. 1. 506 с. Т. 2. 422 с.
- Malamis S., Katsou E.A. // J. Hazardous Materials. 2013. V. 252. P. 428–461.
- 6. *Mirzababaei S.N., Taghizadeh M., Alizadeh E. //* Desalination and Water Treatment. 2016. V. 57. № 26. P. 12204–12215.
- Rodriguez-Iznaga I., Rodriguez-Fuentes G., Petranovskii V. // Microporous and Mesoporous Materials. 2018. V. 255. P. 200–210.
- 8. *Wang Y., Chao X.* // Fresenius Environmental Bulletin. 2015. V. 24. № 12. P. 4316–4321.
- 9. *Olad A., Ahmadi S., Rashidzadeh A.* // Desalination and Water Treatment. 2013. V. 51. № 37–39. P. 7172–7180
- Malekpour A., Edrisi M., Hajialigol S. // J. Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 2011. V. 288. № 3. P. 663–669.
- 11. Panneerselvam P., Bala V.S., Thinakaran N. // E-Journal of chemistry. 2009. V. 6. № 3. P. 729–736.
- Choi J., Septian A., Shin W.S. // Minerals. 2020. V. 10. P. 980.
- Wamba A.G.N., Kofa G.P., Koungou S.N., Thue P.S., Lima E.C., Reis G.S., Kayem J.G. // J. Environ. Chem. Eng. 2018. V. 6. P. 3192–3203.
- 14. *Kukwa R.E.*, *Dann S.E.* // Desalination and Water Treatment. 2019. V. 153. P. 136–144.
- 15. *Помазкина О.И.*, *Филатова Е.Г.*, *Пожидаев Ю.Н.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53. № 3. С. 255–261.
- 16. *Филатова Е.Г., Пожидаев Ю.Н., Помазкина О.И.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2020. Т. 56. № 5. С. 479—484.
- 17. *Филатова Е.Г.* // Изв. вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2015. № 2(13). С. 97—109.

- Помазкина О.И., Филатова Е.Г., Пожидаев Ю.Н. // Химия и технология воды. 2018. Т. 40. № 4. С. 376— 384.
- Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир, 1976. 782 с.
- Власова Н.Н., Оборина Е.Н., Белоусова Л.И., Ларина Л.И. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2018. Т. 54. № 1. С. 78—84.
- 21. *Лурье Ю.Ю.*, *Рыбникова А.И*. Химический анализ производственных сточных вод. М.: Химия, 1974. 336 с.
- 22. *Марченко*. 3. Фотометрическое определение элементов. М.: Мир, 1971. 502 с.
- 23. Kantiranis N., Sikalidis K., Godelitsas A., Squires C., Papastergios G., Filippidis A. // J. Environ. Manage. 2011. V. 92. P. 1569–1576.

- 24. Rouquerol J., Rouquerol F., Llewellyn P., Maurin G., Sing K.S.W. Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications: Second Edition. Elsevier Inc. 2013. 626 p.
- Физическая химия адсорбционных явлений / А.Ю. Цивадзе, А.И. Русанов, А.А. Фомкин и др. М.: Граница, 2011. 304 с.
- 26. *Шукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А.* Коллоидная химия М.: Юрайт, 2013. 444 с.
- 27. *Flanigen E.M., Khatami H., Szymanski H.A.* // Advances in Chemistry. 1971. V. 101. P. 201–209.
- Król M., Mozgawa W., Jastrzębski W., Barczyk K. // Microporous and Mesoporous Materials. 2018. V. 156. P. 181–188.

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

# НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА СМЕСЕЙ АЛЮМИНИЙ-МЕДЬ ПОСЛЕ ПЛАСТИЧЕСКОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ ПОД ВЫСОКИМИ ДАВЛЕНИЯМИ

© 2022 г. В. А. Жорин<sup>1, \*</sup>, М. Р. Киселев<sup>2</sup>, И. И. Бардышев<sup>2</sup>, В. В. Высоцкий<sup>2</sup>, С. Е. Смирнов<sup>3</sup>, В. А. Котенев<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Учреждение Российской академии наук Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, ул. Косыгина, 4, Москва, 119991 Россия

<sup>2</sup>Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский пр., 31, Москва, 119991 Россия

<sup>3</sup>Национальный исследовательский университет "МЭИ", ул. Красноказарменная, 14, Москва, 111250 Россия

\*e-mail: vzhorin@mail.ru

Поступила в редакцию 22.09.2021 г. После доработки 29.09.2021 г. Принята к публикации 06.10.2021 г.

Смеси Al—Cu различного состава подвергали пластическому деформированию в диапазоне давлений от 0.5 до 4.0 ГПа при комнатной температуре на аппаратуре высокого давления типа наковален Бриджмена. Исследовано влияние давления обработки на калориметрические свойства смесей порошкообразных Al и Cu разного состава. Методом ДСК и ТГА в диапазоне температур 20—800°С исследованы тепловые процессы в образцах после деформирования под давлением, а электрономикроскопическим методом с энергодисперсионным рентгеновским зондом проанализированы особенности структуры и состава полученных образцов и ее изменения при нагревании. Для изучения атомно-электронной структуры деформированных смесей использовали метод аннигиляции позитронов. Электрохимическое тестирование образцов деформированных смесей проводили при комнатной температуре в растворе 6 М КОН. Полученные результаты указывают на то, что изменения в электронной подсистеме смесей могут внести существенный вклад в тепловыделение образцов, подвергнутых пластическому деформированию под высоким давлением.

**DOI:** 10.31857/S0044185622030263

#### **ВВЕДЕНИЕ**

В обычных условиях при механических испытаниях металлов степени деформации до разрушения образцов не превышают 15—17%. При прокатке при циклировании процеса можно достичь любых степеней деформации. Но в этом случае между циклами деформации будут протекать релаксационные процессы. Обработка металлов на аппарате высокого давления типа наковален позволяет развивать в металлах степени деформации в сотни и тысячи раз без нарушения макросплошности деформируемого материала.

При деформировании под высоким давлением бикомпонентных смесей пластическому деформированию подвергаются оба компонента. Индивидуальные частицы вытягиваются в плоскости пластического течения. При этом формируется слоистая структура, когда в каждом из компонентов смеси возрастает количество по-

верхностных атомов, контактирующих с атомами второго компонента. Таким образом, реализуются условия для межфазного взаимодействия на уровне электронных подсистем твердых тел - химической реакции.

В результате такой обработки размеры области когерентного рассеяния (ОКР) в алюминии снижались со 100 до 30 нм, а в меди до 45 нм [1]. Размеры ОКР мало зависели от давления обработки в диапазоне 1-6 ГПа, а только от степени деформации — угла поворота наковален. Оказалось также, что в смеси Al—Cu размеры ОКР в каждом из компонентов смеси меньше, чем в деформированных в таких же условиях индивидуальных компонентах [2].

В работе [3] методом позитронной аннигиляции было установлено, что в образцах меди при деформировании под высоким давление происходит увеличение количества дислокаций, а также образование вакансионных кластеров. При

нагревании таких образцов, видимо, из-за объединения кластеров образцы расслаивались.

В работе [4] было установлено, что твердость в деформированных смесевых образцах Al—Cu достигала 550 кг/мм<sup>2</sup>, а обработка под давлением сплава AlCuZr приводила к снижению температуры, при которой проявлялись сверхпластические свойства, почти на 300 град [5].

Столь сильные изменения в решеточной подсистеме твердого тела с неизбежностью должны найти отражения и в электронной подсистеме.

В работах [12, 13] измеряли напряжения течения твердых элементов при давлениях в диапазоне 1-4 ГПа, а в работе [14] установили, что напряжения течения для элементов периодической таблицы изменяются по мере заполнения наружных электронных оболочек атомов. По данным работы [13] барическая зависимость напряжения течения для алюминия линейно возрастает в диапазоне 1.0-2.5 ГПа, а при давлении 2.5 ГПа наклон зависимости к оси абсцисс увеличивается и далее до 5 ГПа продолжается линейный рост напряжения течения. Поскольку напряжение течения определяется состоянием наружной электронной оболочки, то изменения на барической зависимости напряжения течения должны быть связаны с перестройкой в электронной структуре алюминия.

Ранее в работе [4] в диапазоне 20—285°С были проведены ДСК-исследования в деформированных смесевых образцах Al—Cu. Представляло интерес расширить Т-диапазон до 800°С, а также привлечь для изучения различных аспектов поведения деформированных смесей другие методы, которые позволили бы получить информацию об изменениях в электронной подсистеме твердого тела.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования были выбраны порошкообразный алюминий марки АСД7 с размером частиц 5-7 мкм и порошкообразная медь с размером частиц 8-12 мкм. Табличное значение энтальпии плавления Аl составляет  $390~\rm Дж~r^{-1}$ , а энтальпия плавления использованного в нашей работе порошка не превышала  $300~\rm Дж~r^{-1}$ ; такое различие может быть связано с частичным окисление используемого алюминиевого порошка. Таким образом, в исходном алюминии содержится 23% оксида алюминия. Смеси порошков алюминия и меди готовили в ступке. Деформирование смесей под давлениями от  $0.5~\rm до~4.0~\Gamma\Pi a$  проводили при комнатной температуре на наковальнях из твердого сплава BK6 с диаметром рабочих поверхно-

стей 15 мм. Для исследований выбирали материал образца из кольцевой зоны 10–15 мм.

ДСК- и ТГА-исследования проводили на микрокалориметре Q600 ТА INSTRUMENTS в среде аргона; масса образцов варьировалась в пределах 5—10 мг; скорость нагрева составляла 20 град/мин.

Для изучения атомно-электронной структуры деформированных смесей использовали метод аннигиляции позитронов [6]. Использовали установку с параллельно-щелевой геометрией. Источником позитронов служил изотоп  $Na^{22}$  активностью  $0.1~\Gamma$ Бк (средняя энергия испускаемых позитронов  $E+\approx 300~\kappa \text{ >B}$ ). На основе данных позитронной аннигиляции рассчитывали энергию Ферми, количество электронов в зоне проводимости, глубину проникновения позитрона в электронную структуру атомов.

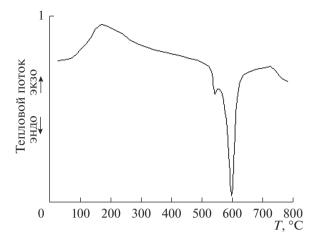
Электронномикроскопический контроль деформированных смесей металлов проводили на растровом электронном микроскопе с полевым катодом Quanta 650 FEG, оснащенным энергодисперсионным датчиком рентгеновского излучения (FEI, Нидерланды), с помощью которого проводили количественный и качественный химический микроанализ образцов.

Электрохимические исследования металлических электродов проводили по трехэлектродной схеме в стеклянной ячейке типа ЯЭС-2. В качестве вспомогательного электрода использовали никелевую фольгу толщиной 0.01 мм, а в качестве электрода сравнения использовали оксиднортутный электрод. Рабочая поверхность электродов составляла 3-4 см<sup>2</sup>, а их толщина — около 0.1 мм. Электрохимическое тестирование электродов проводили при комнатной температуре в растворе 6 М КОН. Термостатирование ячейки осуществляли с помощью термостата УТ-15. Гальваностатические измерения электродов проводили с помощью потенциостата П-5848. Поляризующий ток контролировали амперметром М 253, а для измерения потенциала рабочего электрода относительно электрода сравнения использовали вольтметр B-7-2I.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На термограммах смесей Al—Cu разного состава деформированных под давлением 1 ГПа в диапазоне  $100-350^{\circ}$ С присутствовали экзотермические пики, а в диапазоне  $550-620^{\circ}$ С — эндотермические пики, примерно соответствующие плавлению алюминия (рис. 1).

Положение максимума экзопика снижалось по мере увеличения количества алюминия в смесях (рис. 2). Температура максимума экзопика при увеличении содержания алюминия от 17 до



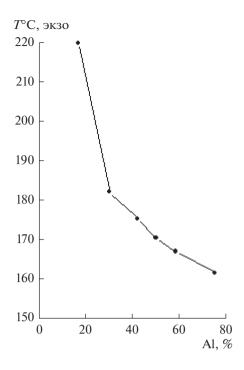
**Рис. 1.** Термограмма смеси AI-Cu=1-1 после деформирования под давлением 2  $\Gamma\Pi a$ .

30% снижалась на 20%, а при увеличении содержания алюминия от 30 до 75% снижение составило 7%. Зависимость энтальпии экзопроцесса от соотношения компонентов имеет экстремальный вид с максимумом при 46 мас. % алюминия (рис. 3).

Экзотермический пик на термограммах деформированных смесей может быть связан, как с процессом кристаллизации (перекристаллизации), так и с химическим процессом — образованием новых связей. Соотношению компонентов Al-Cu=57-43 мас. % соответствует мольное соотношение  $Al_3Cu$ .

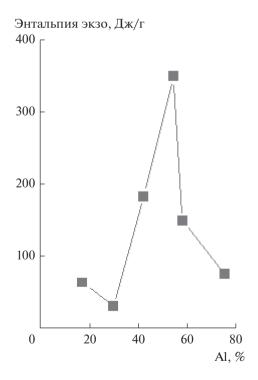
Плавление исходного алюминия описывается одиночным пиком с максимумом при 660°C. На термограммах деформированных смесей эндопики, описывающие плавление алюминия, существенно отличались от эндопика для исходного алюминия и по форме и по положению на температурной шкале. На рис. 4 приведены термограммы некоторых деформированных смесей в диапазоне 450-700°C. Общей чертой для приведенных термограмм является присутствие на них наряду с основным (интенсивным) пиком малоинтенсивных пиков, как с низкотемпературной, так и с высокотемпературной стороны по отношению к основному пику. На термограмме смеси с 58 мас. % алюминия плавление описывается двумя разделенными пиками примерно одинаковой интенсивности.

На рис. 5 приведена концентрационная зависимость энтальпии плавления алюминия в деформированных смесях (энтальпии рассчитывали с учетом содержащегося в смесях алюминия). Как видно из приведенных данных энтальпия плавления в диапазоне концентраций 40-65 мас. % алюминия выше энтальпии плавления исходного алюминия и достигала 525 Дж  $\rm r^{-1}$  (в исходном алю-

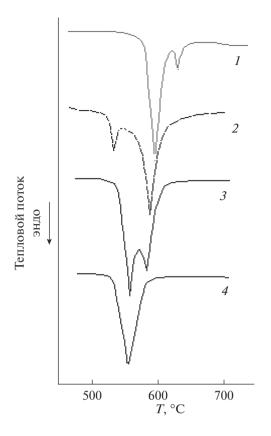


**Рис. 2.** Зависимость температуры максимума экзопроцесса от содержания алюминия.

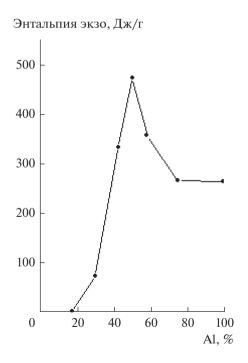
минии энтальпия плавления составляла 300 Дж г<sup>-1</sup>), а при содержании алюминия менее 40 мас. % была меньше, чем в исходном. В смеси, содержащей



**Рис. 3.** Зависимость энтальпии экзопроцесса от содержания алюминия.



**Рис. 4.** Термограммы деформированных смесей с разным содержанием алюминия: 42 мас. % (*I*), 50 мас. % (*2*), 58 мас. % (*3*), 75 мас. % (*4*).



**Рис. 5.** Зависимость энтальпии плавления алюминия от состава деформированных смесей.

17 мас. % алюминия зафиксировать плавление не удалось.

На рис. 6 приведены данные о  $T_{\pi\pi}$  алюминия, которые свидетельствуют о том, что  $T_{\text{пл}}$  снижается по мере увеличения содержания алюминия в деформированных смесях и при содержании алюминия в смесях 75 мас. % достигает 560°C – это на 100 град ниже табличного значения. Температура максимума низкотемпературного пика на термограмме смеси с 50 мас. % алюминия составила 544°C. Согласно существующим представлениям снижение  $T_{\text{пл}}$  в индивидуальных металлах может быть связано с уменьшением размера частиц [7, 8]. В случае алюминия при уменьшении размера частиц от нескольких мкм до 15-20 нм  $T_{\text{пл}}$  снижается на несколько град, а при уменьшении размера частиц до нескольких нм снижение  $T_{\rm пл}$  может достигать 140 град.

В работе [9] сообщалось о влиянии малых примесей железа в алюминии (до 0.5 ат. %) и оксида алюминия на поверхности алюминиевых частиц на  $T_{\rm пл}$  алюминия — снижение могло достигать 5 град. Обработка под давлением исходного алюминия, на поверхности частиц которого находится 23 мас. % оксида алюминия, приводила к изменению  $T_{\rm пл}$  на 2-3 град.

В работе [4] сообщалось, что в индивидуальных образцах Al и Cu после деформирования под давлением размеры ОКР снижались от 100-120 нм до 30-40 нм и при этом не удалось зарегистрировать сколь-нибудь заметного изменения  $T_{nn}$  алюминия. В деформированных смесях Al-Cu размеры ОКР составляли 7—10 нм. Размеры ОКР всегда меньше размера частиц. Так в исходном порошке алюминия размеры ОКР составляли 100-120 нм, а размер частиц -7-10 мкм, то есть, размер OKP в алюминии в 70 раз меньше размера частиц. Таким образом, если в деформированных смесях размер ОКР в компонентах составлял 7–10 нм, то это означает, что размер гетерофаз отдельных компонентов, по крайней мере, больше 20-30 нм. Но это приведет к снижению  $T_{\rm nn}$  алюминия лишь на несколько градусов.

Согласно фазовой диаграмме двойной системы Al—Cu в смеси, содержащей 75 мас. % алюминия, формируются две фазы — при температуре 548 и 591°С. В деформированной смеси такого же состава максимум эндопика находится при 560°С. В системе содержащей 50 мас. % алюминия формируются фазы при 548 и 590°С, а максимумы эндотермических пиков на термограммах деформированных смесей находятся при 545 и 598°С. В системе с 30 мас. % алюминия формирование фаз происходит при 563, 591 и 624°С; в деформированных смесях максимумы эндопиков находятся при 575 и 625°С. Полученные результа-

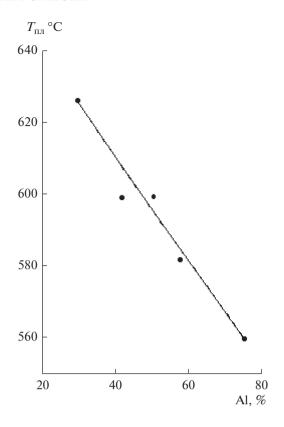
ты свидетельствуют о том, что эндотермические пики на термограммах деформированных смесей соответствуют плавлению фаз, образовавшихся во время деформирования, аналогичных тем, которые формируются при охлаждении расплавов.

Установленные изменения в решеточной подсистеме твердого тела, должны сопровождаться изменениями и в электронной подсистеме. На это указывают результаты работы [10], в которой сообщалось, что в бикомпонентных смесях диамагнетиков (в том числе и в смеси Al—Cu) деформирование под высоким давлением приводило к формированию ферромагнитных свойств. В этой связи было предпринято позитронное исследование деформированных смесей Al—Cu разного состава. На основе результатов измерений углового распределения аннигиляционных гамма-квантов рассчитывали характеристики образцов.

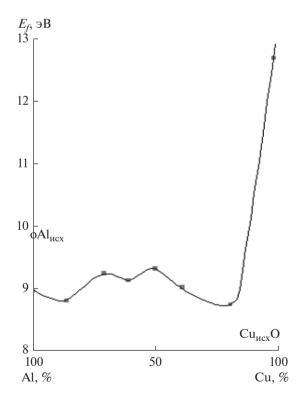
На рис. 7 приведены рассчитанные значения энергий Ферми ( $E_t$ ) для алюминия, меди и смесей этих металлов после деформирования под давлением 2 ГПа. В исходном образце алюминия  $E_f$  =  $= 9.8 \, \mathrm{эB}$ , а после обработки под давлением  $E_f$ снижалась до 9.0 эВ. В исходном образце алюминия концентрация свободных электронов составляла  $1.39 \times 10^{23}$  см $^{-3}$ , а в деформированном снижалась до  $1.22 \times 10^{23}$  см $^{-3}$ . В исходном образце меди  $E_f$ = 8.3 эВ, а в деформированном возрастает до 13.0 эВ; при этом число электронов в исходной меди составляло  $1.09 \times 10^{23} \text{ см}^{-3}$ , а в деформированной возрастало до  $2.1 \times 10^{23}$  см<sup>-3</sup>. Таким образом, деформирование под давлением по разному влияет на количество свободных электронов в исследуемых металлах — в случае алюминия число свободных электронов снижается в 1.14 раза, а в случае меди увеличивается в 2.1 раза. Если в исходном алюминии число свободных электронов в 1.28 раза больше, чем в меди, то после обработки под давлением число электронов в меди в 1.72 раза больше, чем в алюминии.

В смесях, содержавших до 20 мас. % алюминия, происходило резкое снижение величины  $E_f$ , а при дальнейшем увеличении содержания алюминия в смесях концентрационная зависимость приобретала экстремальный вид; при этом максимальные значения  $E_f$  лишь не на много превышали значение  $E_f$  для деформированного алюминия (рис. 7).

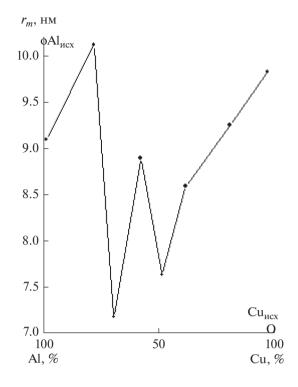
По результатам позитронных измерений можно рассчитать глубину проникновения позитрона в электронную оболочку атомов  $(r_m)$ . На рис. 8 представлена зависимость  $r_m$  от соотношения компонентов в деформированных смесях. В исходном алюминии радиус атома составляет 14.4 нм, а значение  $r_m$  составило 10.9 нм — в этом случае радиус



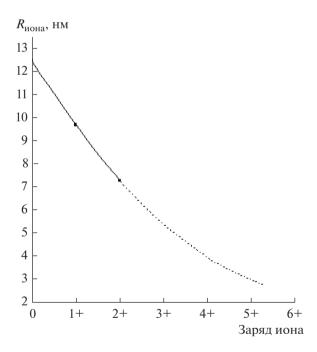
**Рис. 6.** Зависимость  $T_{\Pi\Pi}$  алюминия от состава деформированных смесей.



**Рис. 7.** Зависимость энергии Ферми ( $E_f$ , эВ) от состава смесей.



**Рис. 8.** Зависимость глубины проникновения позитрона  $(r_m, \text{ нм})$  от состава смесей.



**Рис. 9.** Зависимость радиуса иона ( $R_{\text{иона}}$ , нм) от заряда иона.

иона можно оценить, как 14.4-10.9 = 3.5 нм; при этом табличное значение радиуса иона  $Al^{3+}$  в кристаллической структуре с координационным числом к. ч. = 4 составляет 3.9 нм. После обработки

алюминия под давлением его  $r_m$  составило 9.0 нм — в этом случае радиус иона можно оценить, как 14.4-9.0=5.4 нм — такое значение характерно для иона  $Al^{3+}$  в структуре с координационным числом к. ч. = 6.

В исходной меди радиус атома составляет 12.8 нм, значение  $r_m = 7.3$  нм и тогда радиус иона составит 12.8—7.3 = 5.5 нм — это значение соответствует иону  $\mathrm{Cu}^{3+}$  в кристаллической структуре с координационным числом к. ч. = 6. После обработки под давлением  $r_m$  для меди составило 10 нм; в этом случае радиус иона можно оценить как 12.8—10.0 = 2.8 нм. Радиус иона в металлах снижается при увеличении заряда иона. В случае меди значения радиусов для ионов  $\mathrm{Cu}^{1+}$  и  $\mathrm{Cu}^{2+}$  приведены на рис. 9 и проведена экстраполяция зависимости в сторону больших значений зарядов ионов. При такой оценке радиусу 2.8 нм соответствует ион  $\mathrm{Cu}^{5.3+}$ .

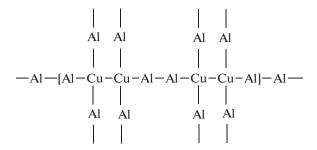
Концентрационная зависимость  $r_m$  для деформированных смесей имеет ярко выраженный экстремальный характер (рис. 8). При добавлении в алюминий 20 мас. % меди значение  $r_m$  такой смеси возрастало и мало отличалось от  $r_m$  для исходного алюминия. Увеличение содержания меди до 30 мас. % приводит к снижению  $r_m$  до 7.1 нм; еще большее увеличение содержания меди должно бы привести к еще большему снижению  $r_m$ .

С другой стороны, при добавлении в медь 50 мас. % алюминия значение  $r_m$  для смеси снижалось до 7.6 нм, а дальнейшее увеличение содержания алюминия должно было привести к еще большему снижению  $r_m$  для смеси. Пересечение ветвей концентрационной зависимости со стороны алюминия и со стороны меди должно произойти при 60 мас. % алюминия в смеси; в этом случае  $r_m$  такой смеси составило бы 5.9 нм. Однако, на зависимости при 58 мас. % алюминия присутствует максимум с  $r_m = 8.9$  нм; мольное соотношение компонентов в такой смеси составляет  $Al_3$ Cu.

В случае алюминия при  $r_m = 8.9$  нм радиус иона составит 14.4—8.9 = 5.5 нм. На зависимости "радиус иона—заряда иона" для алюминия аналогичной той, которая приведена на рис. 9 для меди, радиусу иона 5.5 нм соответствует заряд иона 2+.

В случае меди при  $r_m = 8.9$  нм радиус иона составит 12.8-8.8 = 3.9 нм. В соответствии с данными рис. 9 такому радиусу будет соответствовать ион  $\mathrm{Cu}^{4+}$ .

Атомную структуру смеси  $Al_3Cu$ , в которой присутствуют ионы  $Al^{2+}$  и  $Cu^{4+}$ , можно представить следующей схемой:



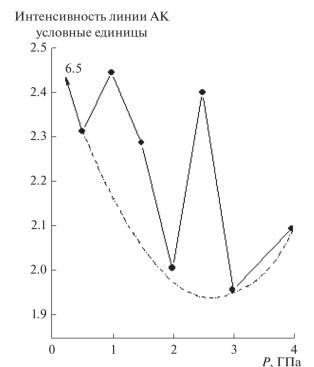
Еще одним методом, позволяющим оценить состояние электронной структуры атомов, является рентгенофлуоресцентный анализ. В этом случае по изменению интенсивности К- и L-линий в спектре можно судить о числе электронных переходов из возбужденного состояния в основное.

Энергии возбуждения К- и L-линий металлов в смесях Al-Cu совпадали с энергиями возбуждения линий в исходных металлах, а вот интенсивности линий в спектрах различались. На рис. 10 приведены результаты измерений интенсивности К-линии алюминия в рентгенолюминесцентном спектре деформированной смеси Al-Cu весового состава 1:1 в зависимости от давления деформирования. Экспериментальные точки ложатся на спадающую экстремальную зависимость с минимумом при давлении 2.5 ГПа. Уже при давлении обработки 1.0 ГПа интенсивность К-линии снижается в 2.8 раза, а максимальное снижение в 3.3 раза достигается при давлении 2.5 ГПа. На экспериментальной зависимости можно выделить два максимума — при давлении 1.0 и 2.5 ГПа.

Интенсивность К- и L-линий для меди в деформированной смеси возрастает с увеличением давления обработки (рис. 11, 12). Максимальное возрастание К-линии составляет 1.84 раза, а в случае L-линии в 1.4 раза. На барических зависимостях интенсивности для обеих линий при давлении 2 ГПа присутствуют минимумы: в случае К-линии отклонение от экспериментальной кривой составляет 13%, а в случае L-линии отклонение составляет 25%.

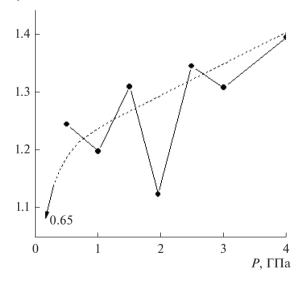
В описываемых экспериментах соотношение компонентов в деформированных смесях постоянно, поэтому, различия в интенсивности К- и L-линий не могут быть связаны с изменением состава смесей. Наиболее вероятной причиной барических зависимостей интенсивности К- и L-переходов может быть разное количество электронов, участвующих в переходах. В таком случае при увеличении давления обработки смесей в алюминии уменьшается количество межуровневых переходов, а в меди — увеличивается.

Количество возбуждаемых электронов в обычных твердых телах при рентгеновском облучении определяется структурой электронных уровней



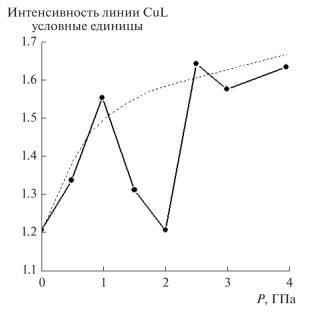
**Рис. 10.** Барическая зависимость интенсивности K-линии алюминия в деформированной смеси Al-Cu=1-1.

Интенсивность линии CuK условные единицы

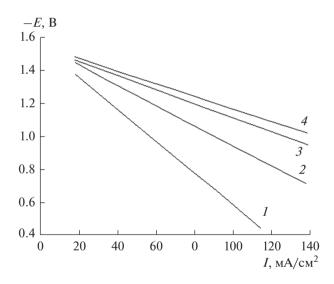


**Рис. 11.** Барическая зависимость интенсивности К-линии меди в деформированной смеси Al—Cu = 1—1.

атомов. При пластическом деформировании твердых тел с разным типом химической связи в них формируются структурные дефекты — дислокации и вакансии, а известно, что дислокации являются ловушками электронов. Таким образом, при пластическом деформировании часть воз-



**Рис. 12.** Барическая зависимость интенсивности L-линии меди в деформированной смеси Al—Cu = 1—1.



**Рис. 13.** Поляризационные характеристики для исходного алюминия (*I*) и деформированного под давлением 0.5 ГПа (*2*), 1.5 ГПа (*3*) и 2.5 ГПа (*4*).

бужденных рентгеновским излучением электронов захватывается структурными ловушками. Этот эффект может привести к уменьшению числа электронов, участвующих в переходе из возбужденного состояния в основное, и приведет к снижению интенсивности К- и L-линий. Этот эффект наблюдается в случае алюминия. Однако, в случае меди зарегистрировали обратную картину — обработка под давлением приводила к увеличению интенсивности линий в спектре. Возможно, такое различие связано с различием в

структуре, которую выстраивают дефекты в алюминии и меди.

На спадающей зависимости интенсивности Клинии алюминия от давления обработки присутствуют максимумы при давлениях 1.0 и 2.5 ГПа, а на возрастающих зависимостях К- и L-линий для меди присутствуют минимумы при давлении 2.0 ГПа. Во всех случаях при этих давлениях вещество как бы стремиться к своему исходному (равновесному) состоянию.

Химическая активность атомов определяется строением наружных электронных оболочек. Поэтому изменение электронной структуры реагентов будет сопровождаться изменением его химической активности. Так в работе [11] сообщали о почти 100-кратном увеличении скорости растворения металлов в агрессивных средах. В этой связи представляло интерес исследовать электрохимическую активность деформированных смесей Al—Cu.

Электрохимическую активность металлических электродов определяют на основе их поляризационных характеристик - зависимостей потенциала электрода от плотности тока. Такие зависимости различаются наклоном и это связано с различием в строении электронных оболочек атомов. Совокупность поляризационных характеристик для образцов алюминия, подвергнутых пластическому деформированию при разных давлениях, представляла собой набор расходящихся прямых (рис. 13). Естественно предположить, что различия в наклоне зависимостей связаны с изменениями в их электронной подсистеме, вызванными деформированием под давлением. Аналогичным образом выглядели поляризационные характеристики для образцов меди после деформирования при разных давлениях.

Данные для алюминия, приведенные на рис. 14, свидетельствуют о том, что потенциал электрода по мере увеличения давления обработки меняется не монотонно, достигая максимума при давлении  $2.5\ \Gamma\Pi a$ .

Электродные потенциалы для исходного алюминия имеют отрицательный знак, а для исходной меди — положительный. В электрохимических реакциях алюминий проявляют донорные свойства, а медь акцепторные. После обработки под давлением знак электродного потенциала для меди менялся — становился отрицательным. Это означает, что медь в результате обработки приобретает свойство отдавать электроны. На рис. 14 и 15 приведены величины электродных потенциалов для алюминия и меди в зависимости от давления деформирования.

Известно, что электродный потенциал меди зависит от степени окисления атомов. Так, элек-

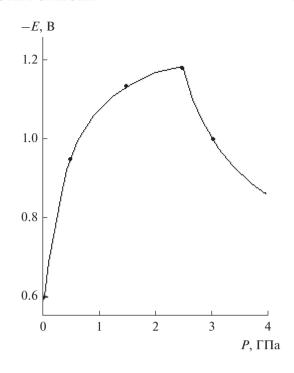
тродный потенциал для  $Cu^{1+}$  составляет +0.52 B, а для  $Cu^{2+}$  +0.337 B. Формальная линейная экстраполяция этих данных показывает, что для того чтобы потенциал меди составил -0.13 B атомы меди должны быть в состоянии  $Cu^{4.6+}$ .

Увеличение электродного потенциала для образцов алюминия, обработанных в диапазоне давлений от 0.5 до 2 ГПа, и меди, обработанных под давлением 0.5 и 1.0 ГПа, можно было бы связать с увеличением количества структурных дефектов. Но вот снижение потенциала при дальнейшем увеличении давления не согласуется с результатами рентгеноструктурных измерений. Одной из возможных причин такого поведения может быть то, что при увеличении давления выше 2.5 ГПа для алюминия и 1.0 ГПа для меди изменяется соотношение индивидуальных дефектов структуры – дислокаций и вакансий. Возможно также, что для электрохимического процесса важно не только количество дефектов, но и их субструктура, которую формируют одиночные дефекты.

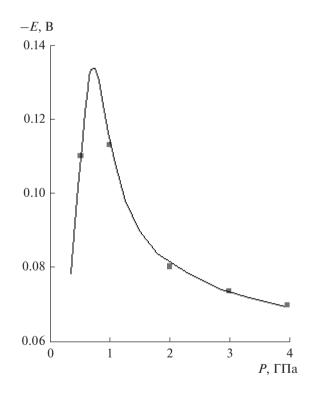
Электродные потенциалы в смесях с разным соотношением компонентов снижаются по мере уменьшения содержания меди (рис. 16). Естественным ходом таких зависимостей можно считать пунктирные линии на рис. 16. Концентрационные зависимости мало зависели от давления обработки. На обеих концентрационных зависимостях выделяются максимумы: при 60 мас. % меди для смесей обработанных под давлением 0.5 ГПа и при 80 мас. % меди для смесей обработанных под давлением 4.0 ГПа. При увеличении давления обработки от 0.5 до 4.0 ГПа электродный потенциал снижался с 0.55 до 0.35 В. Максимуму при 0.5 ГПа соответствует мольное соотношение Си<sub>2</sub>AI<sub>3</sub>, а максимуму при 4.0 ГПа — Си<sub>2</sub>AI.

Электрохимическая активность элементов меняется по мере заполнения наружных электронных оболочек, достигая максимума у тех элементов, у которых заполнение электронной оболочки близко к половине. Формально увеличение электродного потенциала (электрохимической активности) в алюминии и меди на начальном участке барической зависимости означает увеличение числа электронов на наружной оболочке, а снижение потенциала на более поздних стадиях может означать уменьшение числа электронов на наружной оболочке.

В реальных металлах часть электронов наружных электронных оболочек обобществлена. В случае алюминия атомы отдают в коллективную систему три электрона. Часть свободных электронов может быть захвачена дислокациями и при этом у атомов, находящихся в ядре дислокации, локальная плотность электронов может ока-

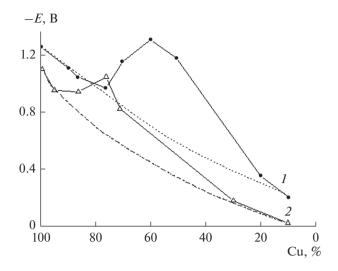


**Рис. 14.** Зависимость электродного потенциала алюминия от давления деформирования.



**Рис. 15.** Зависимость электродного потенциала меди от давления деформирования.

заться существенно выше по сравнению со средней. Увеличение плотности дислокаций в результате пластического деформирования под



**Рис. 16.** Зависимость электродного потенциала от состава смесей, деформированных под давлением  $0.5\ \Gamma\Pi a\ (I)$  и  $4.0\ \Gamma\Pi a\ (2)$ .

давлением может привести к существенным изменениям электронной конфигурации уже большого числа атомов, что может привести к сильным изменениям свойств материала.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Работа выполнена за счет субсидии, выделенной ИХФ РАН на выполнение государственного задания; тема 0082-2019-003 "Разработка методологии синтеза новых высокополимеров, олигомеров и макромономеров и изучение влияния структуры полимеров на их свойства"; АААА-A17-117032750201-9.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Жорин В.А., Шашкин Д.П., Ениколопян Н.С. Дробление кристаллов в процессе пластического течения при высоком давлении // Докл. АН СССР. 1984. Т. 278. № 1. С. 144—147.
- 2. Жорин В.А. Процессы в полимерах и низкомолекулярных веществах, сопровождающие пластическое течение под высоким давлением // Высокомолек. соед. 1994. Т. 36. № 4. С. 559—579.

- 3. *Кевдина И.Б., Жорин В.А., Шантарович В.П., Гольданский В.И., Ениколопян Н.С.* Позитронное исследование структурных дефектов в меди, сформированных при пластическом течении под высоким давлением // Докл. АН СССР. 1985. Т. 280. № 2. С. 394—398.
- 4. Жорин В.А., Киселев М.Р., Мухина Л.Л., Пуряева Т.П., Разумовская И.В. Рентгеноструктурное и калориметрическое исследование смесей Al—Си после пластического деформирования под высоким давлением] // Химическая физика. 2008. Т. 27. № 2. С. 39—46.
- Валиев Р.З., Кайбышев О.А., Кузнецов и др. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 301. № 4. С. 864.
- Positron Solid State Physics. Ed. by W. Brandt and A. Dupasquier, North Holland, Amsterdam, 1983; Brandt W., Appl. Phys. 1974. V. 5. P. 1.
- 7. *Luo W., Su K., Li Q.* Connection between nanostructured materials size-dependent melting and thermodynamic properties of bulk materials // Solid State Commun. 2011. V. 151. № 3. P. 229–233.
- 8. *Бернер М.К., Зарко В.Е., Талавар М.Б.* Наночастицы энергетических материалов: способы получения и свойства (обзор). Физика горения и взрыва. 2013. Т. 49. № 6. С. 3—30.
- 9. *Lai S.L.*, *Carlsson J.R.A.*, *Allen L.H.* Melting point depression of Al clusters generated during the early stages of film growth: nanocalorimetry measurements // Appl. Phys. Lett. 1998. V. 72. P. 1098–1100.
- 10. *Коршунов А.В.* Параметры плавления порошков алюминия с различной дисперсностью // Изв. Томского политехнического университета. 2013. Т. 323. № 3. С. 96—103.
- 11. Жорин В.А., Махоткин В.Е., Фрадков В.Ф., Ениколопян Н.С. Магнетизм бикомпонентных смесей после пластического течения под высоким давлением // Докл. АН СССР. 1987. Т. 297. № 6. С. 1404—1406.
- 12. *Bridgman P.W.* Effects of high shearing stress combined with high hydrostatic pressure // Phys. Rev. 1935. V. 48. № 10. P. 825–847.
- 13. *Bridgman P.W.* Shearing phenomena at high pressures, particularly in inorganic compounds // Proc. Amer. Acad. Arts Sci. 1937. V. 71. № 9. P. 387–460.
- 14. *Верещагин Л.Ф.*, *Зубова Е.В.* Зависимость силы сдвига элементов от порядкового номера при больших давлениях // Физика металлов и металловедение. 1957. Т. 5. № 1(3). С. 171—173.

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

УЛК 620.197:621.318.1:537.622

### МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ "Fe + Ni-СОДЕРЖАЩИЙ ТіО<sub>2</sub>-СЛОЙ/Ті"

© 2022 г. М. В. Адигамова<sup>1, \*</sup>, И. В. Лукиянчук<sup>1</sup>, И. А. Ткаченко<sup>1</sup>, В. П. Морозова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, пр-т 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, 690022 Россия

\*e-mail: adigamova@ich.dvo.ru

Поступила в редакцию 09.07.2021 г. После доработки 16.07.2021 г. Принята к публикации 23.07.2021 г.

Методом плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО) в течение 5—15 мин в электролитах-суспензиях, содержащих коллоидные частицы гидроксидов железа и никеля в соотношении  $\mathrm{Fe^{3+}/Ni^{2+}} = 3:1$ , сформированы оксидные слои на титане. Усредненные концентрации железа, никеля и титана в составе покрытий составляют 6.1, 2.2 и 3.5 ат. %, соответственно. Для всех композитов величины коэрцитивной силы  $H_{\rm c}$  при 300 K не превышают 59 Э, что позволяет отнести их к магнитомягким материалам. При 2 K для всех образцов наблюдается рост значений намагниченности и значительное увеличение  $H_{\rm c}$  до 496—679 Э. Сделано предположение, что вклад в магнитное поведение образцов при комнатной температуре вносит массив покрытий, а при гелиевой — обнаруженные в порах микроразмерные образования с повышенным содержанием железа и никеля. Увеличение длительности ПЭО процесса до 15 мин приводит к уменьшению значений  $H_{\rm c}$  при 2 K почти на 100 Э, что может быть связано с уменьшением доли железа в составе кристаллитов и появлением в порах шаровидных частиц с повышенной концентрацией фосфора, титана и кислорода. Установлено, что после длительного хранения образцов на воздухе наблюдается почти двукратное снижение значений коэрцитивной силы, измеренной при 2 K, что может быть связано с окислением металлических  $\mathrm{Fe} + \mathrm{Ni}$ -содержащих частиц, локализованных в открытых порах на поверхности покрытия.

*Ключевые слова:* титан, плазменно-электролитическое оксидирование, ферромагнитные свойства, Fe-, Ni-содержащие покрытия, кристаллиты в порах

**DOI:** 10.31857/S0044185622030020

#### **ВВЕДЕНИЕ**

Метод плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО - электрохимическое окисление поверхности металлов в условиях реализации в прианодной области искровых и микродуговых электрических разрядов) позволяет получать на обрабатываемом материале поверхностные керамикоподобные структуры разнообразного химического состава, обладающие различными функциональными свойствами [1-3]. В зависимости от состава такие композиции могут проявлять каталитические [4], оптические [5], биосовместимые [6] или биоцидные [7], защитные [8], гидрофобные [9] и другие свойства. В последнее время активно развивается направление, связанное с формированием на парамагнитных металлах магнитоактивных ПЭО-слоев [10-14]. Подобные композиты представляют значительный интерес для применения в качестве поглотителей электромагнитных излучений [15, 16], в СВЧ-волноводах [17], в микроэлектронике [18, 19]. Одним из подходов, предложенных для их получения, является

модифицирование железом и/или кобальтом растущего при ПЭО на металлической подложке слоя М,О, путем использования электролитов, содержаших коллоидные частицы гидроксидов соответствующих металлов [20-25]. Показано, что в зависимости от природы обрабатываемого материала, состава электролита и режима обработки (временных, токовых параметров) можно формировать на парамагнитных металлах, например, Ті, Al, Zr, Nb, оксидные слои с ферро-, ферри- и антиферромагнитными характеристиками. Экспериментальные данные, ранее полученные для подобных систем, и модельные расчеты, выполненные на их основе, позволяют считать, что основной вклад в магнитные свойства сформированных композиций вносят локализованные в порах кристаллиты – металлические частицы, окруженные оксидно-гидроксидной оболочкой [20-25]. Механизм их образования связан с миграцией отрицательно заряженных частиц гидроксидов переходных металлов из электролита к поверхности положительно заряженного образца (анода), где под действием электрических разрядов они претерпевают высокотемпературные превращения и встраиваются в состав пор. Изменяя концентрации компонентов электролита, можно управлять составом кристаллитов в порах покрытий [22, 24]. Регулируя параметры процесса (плотность тока и время формирования), можно влиять на размеры пор, и, следовательно на размеры кристаллитов в порах [20, 24]. Оба этих фактора позволяют целенаправленно влиять на магнитные характеристики образцов. К настоящему времени наиболее детально исследованы системы Fe-ПЭО-слой/М и Fe + Co-П $\ni$ O-слой/M, где M = Ti, Al, Zr, Nb [20— 25]. В то же время другие двойные системы, содержащие металлы триады железа, например, "Fe + + Ni-содержащий ПЭО-слой/М", мало изучены.

В работе [22] показано, что в фосфатно-боратно-вольфраматном электролите, содержащем равные концентрации солей железа и никеля (по  $0.04\,$  моль/л), на сплаве алюминия могут быть сформированы Fe-, Ni-содержащие покрытия с высокими значениями коэрцитивной силы  $H_{\rm c}=322-325$  Э при 2 К. При этом сформированные в электролите того же состава ПЭО-слои на титане при низких температурах проявляют слабо выраженные ферромагнитные свойства ( $H_{\rm c}=25\,$  Э при 4 K) [26]. Поскольку железо является более магнитоактивным металлом по сравнению с никелем [27], в настоящей работе взято соотношение солей железа и никеля в электролите  $C_{\rm Fe}/C_{\rm Ni}=3:1$ .

Цель настоящей работы — методом плазменно-электролитического оксидирования сформировать композиты Fe + Ni-содержащий  $TiO_2$ -слой/Ti, изучить влияние временного параметра на их магнитные характеристики во взаимосвязи с составом и строением, в том числе на микроуровне.

#### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для синтеза Fe-, Ni-содержащих оксидных слоев на титановых субстратах (сплав титана BT1-0, размеры образцов  $-2.5 \times 2.5 \times 0.1 \text{ и } 3.5 \times 0.7 \times 0.1 \text{ см}^3$ ) был приготовлен базовый водный щелочной PBW-электролит состава (моль/л):  $0.066 \text{ Na}_3 \text{PO}_4 +$ +0.034 Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> +0.006 Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, в который дополнительно вводили оксалат железа  $Fe_2(C_2O_4)_3$  и ацетат никеля Ni(CHCOO)2. Соотношение концентраций металлов в электролите составляло  $C_{Fe}/C_{Ni} = 3:1$  (PBWFeNi-электролит). После введения в щелочной электролит (рН ~ 11) добавок водорастворимых солей железа и никеля в результате процессов гидролиза в объеме раствора самопроизвольно образуется суспензия (рН ~ 9), содержащая коллоидные отрицательно заряженные частицы гидроксидов этих металлов.

Процесс ПЭО проводили в гальваностатическом режиме с эффективной плотностью тока  $0.1~{\rm A/cm^2}$  в течение  $5{-}15~{\rm мин}$ . Источник тока — управляемый

компьютером тиристорный агрегат ТЕР4-100/460H (Россия), работающий в однополярном режиме. Электрохимическая ячейка представляла собой термостойкий стеклянный стакан, в который помещали анод (титановый образец) и катод (полый змеевик из сплава никеля). В процессе синтеза электролит перемешивали магнитной мешалкой и охлаждали пропусканием холодной водопроводной воды через змеевик. Температура электролита в ходе процесса не превышала 30°C.

Толщину сформированных на титановой подложке слоев определяли с помощью вихретокового толщиномера ВТ-201 (Россия). Усредняли данные по результатам 10 измерений, проводимых с каждой стороны образца.

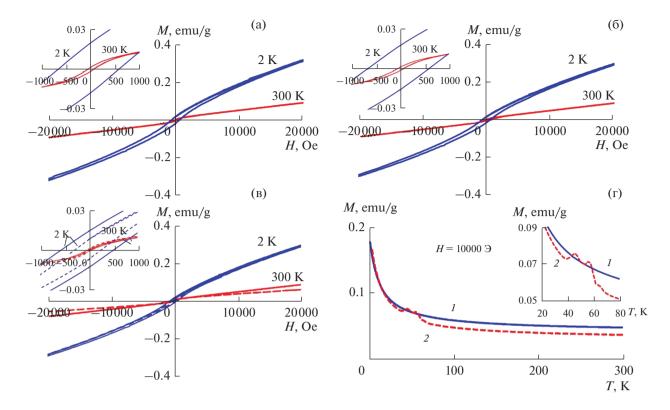
С помощью рентгеноспектрального микроанализатора ЈХА 8100 (Япония) с энергодисперсионной приставкой INCA (Англия) получали снимки поверхности, данные по элементному составу и карты распределения элементов по поверхности покрытий. Усредненный элементный состав определяли на основе результатов сканирования пяти участков поверхности площадью ~250 мкм<sup>2</sup> каждый. Для более детального исследования отдельных составляющих поверхности, в том числе образований в порах, дна и стенок пор, использовали электронный сканирующий микроскоп высокого разрешения Hitachi S5500 (Япония) с приставкой для энергодисперсионного анализа Thermo Scientific (США). Для предотвращения заряжения поверхности в обоих случаях перед анализом на покрытия напыляли золото.

Рентгенограммы получали на рентгеновском дифрактометре Д8 ADVANCE (Германия) в  $CuK_{\alpha}$ -излучении (РФА). При анализе рентгенограмм использовали программу поиска "EVA" с банком данных "PDF-2".

Магнитные измерения проводили на магнитометре SQUID MPMS 7 (США) при температурах от 2 до 300 К с шагом в 50 К. Образцы при измерениях размещали параллельно направлению магнитного поля. При расчете намагниченности измеренный магнитный момент нормировали на массу образца с покрытием.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Магнитные характеристики композитов. На рис. 1, 2 приведены результаты исследований магнитных характеристик сформированных композитов  $Fe + Ni-TiO_2/Ti$ . Исходя из вида полевых зависимостей намагниченности (рис. 1a-1b), вероятнее всего, в данных образцах имеется несколько видов магнитного упорядочения. Для всех образцов при 300 K в области малых полей наблюдаются характерные для ферромагнетиков петли гистерезиса (приведены на вставках к рис. 1a-1b). Наблюдается линейная зависимость намагничен-



**Рис. 1.** Зависимости намагниченности образцов от величины внешнего магнитного поля (а—в) при температурах 300 и 2 К и температурные зависимости намагничивания до (1) и после (2) хранения образца на воздухе (г). Покрытия сформированы в течение 5 (а), 10 (б) и 15 мин (в, г). Пунктирной линией на рис. (в) обозначены кривые намагничивания для образца после хранения.

ности от приложенного внешнего магнитного поля в полях H > 1000 Э, во всех случаях отсутствует выход намагниченности на насыщение. Такое поведение кривых намагничивания связано с преобладанием в области высоких полей вклада парамагнитной составляющей образцов — титановой подложки. Согласно данным, приведенным на рис. 2, величины  $H_{\rm c}$ , полученные при комнатной температуре, не превышают 59 Э, что позволяет отнести исследованные композиты к магнитомягким материалам. Отметим, что ответственная за ферромагнетизм всего композита массовая доля покрытия в образах составляет всего около 1-3%. Отсутствие выхода на насыщение магнитных кривых в высоких полях ранее уже наблюдали для металлических (Ti, Al, Nb и Zr) образцов с ПЭО-покрытиями, сформированными в PBWFe-, PBWFeCo-электролитах [24, 25].

При 2 К для всех образцов наблюдается рост значений намагниченности и значительное увеличение  $H_{\rm c}$  (рис.  $1{\rm a-1}{\rm b}$ , 2). Петли гистерезиса вытягиваются и не схлопываются во всем изученном диапазоне полей. Кроме того, понижение температуры приводит к значительному смещению петель гистерезиса в сторону отрицательных полей, что может свидетельствовать о наличии в данных образцах обменных взаимодействием между фер-

ромагнитной и антиферромагнитной (ферримагнитной) фазами. С понижением температуры определяющий вклад в магнитные характеристики изученных композитов начинают вносить фазы, обладающие свойствами, отличными от ферро- и парамагнитных. Например, это могут быть суперпарамагнитные фазы, что косвенно подтверждается резким увеличением  $H_{\rm c}$  при T=2 K (рис. 2).

Следует отметить практически полное совпадение зависимостей  $H_{\rm c}=f(T)$  для образцов, сформированных в течение 5 и 10 мин (рис. 2). Увеличение длительности процесса до 15 мин приводит к уменьшению значений  $H_{\rm c}$  при 2 К почти на 100 Э.

На рис. 1в и 1г представлены результаты исследования длительного хранения на воздухе (более 3 лет) на магнитные характеристики композита, полученного в течение 15 мин. После хранения наблюдается почти двукратное снижение значений коэрцитивной силы, измеренной при 2 К. Низкотемпературная петля гистерезиса (рис. 1в) начинает схлопываться при меньших значениях напряженности внешнего магнитного поля, асимметрия относительно оси M при этом сохраняется ( $H_{\rm c}=-300/242$  Э). Измеренное при комнатной температуре значение  $H_{\rm c}$  снижается незначительно (рис. 2).

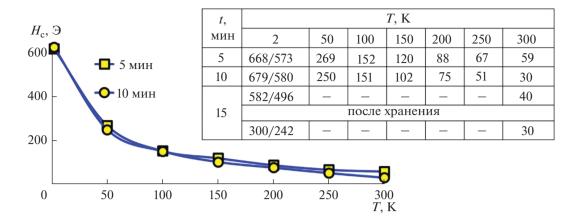


Рис. 2. Влияние температуры на коэрцитивную силу ПЭО-покрытий, сформированных при 5-15 мин.

По сравнению с зависимостью M=f(T) для исходного образца (кривая I на рис. 1г), на кривой 2, полученной после его долговременного хранения, значения намагниченности уменьшаются, появляются два пика, один из которых при  $T\approx 54~{\rm K}$  относится к переходу адсорбированного кислорода в парамагнитное состояние, а второй при  $T\approx 44~{\rm K}$ , скорее всего, отвечает за переход в иное магнитоупорядоченное состояние. Однако для определения природы данного перехода требуется проведение дополнительных исследований. Изменения в магнитном поведении образца можно объяснить его окислением при хранении на воздухе.

Влияние времени формирования на толщину, элементный и фазовый составы покрытий. В табл. 1 приведены данные по толщине и элементному составу покрытий, определенному по данным РСА. Увеличение времени формирования приводит к росту конечных значений напряжения формирования  $U_{\rm K}$ , и, как следствие, толщины покрытий h с 12 до 22 мкм. При этом элементный состав поверхностного слоя покрытий, сформированных в течение 5-15 мин, примерно одинаков. Усредненные концентрации железа, никеля и титана составляют 6.1, 2.2 и 3.5 ат. %, соответственно.

Рентгенограммы образцов с ПЭО-покрытиями приведены на рис. 3. Все композиты содержат

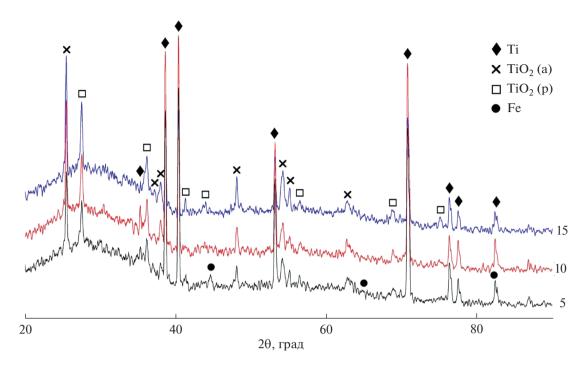
кристаллические фазы TiO<sub>2</sub> в модификациях анатаз и рутил, а также металл основы. На рентгенограмме покрытия, сформированного в течение 5 мин, видны рефлексы, относящиеся к металлическому железу. Ранее Fe<sup>0</sup> определяли в составе покрытий на алюминии при ПЭО-обработке в PBWFe-электролите, содержащем 0.03 моль/л Fe(III) [20]. Отметим, что в других случаях Fe- и Ni-содержащие кристаллических фазы не обнаружены, несмотря на довольно высокие концентрации этих элементов в составе покрытий (табл. 1). Наличие аморфного гало на всех рентгенограммах позволяет предположить, что соединения железа и никеля находятся в аморфном состоянии.

Морфология поверхности композитов. На рис. 4 приведены ЭСМ-снимки поверхности покрытий, сформированных при разной длительности процесса. С увеличением  $t_{\phi}$  рост покрытий происходит под действием более мощных искровых и дуговых разрядов, что в итоге приводит к укрупнению фрагментов рельефа поверхности (пор — каналов пробоев и участков оплавленного материала по их периметру) и формированию более развитых покрытий.

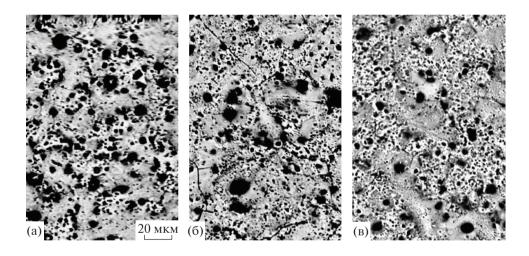
Карты распределения основных элементов в поверхностном слое ПЭО-покрытия, сформированного в течение 10 мин, приведены на рис. 5. В порах и в оплавленных образованиях вокруг

**Таблица 1.** Влияние времени формирования на состав и толщину покрытий, сформированных в PBWFeNi-электролите по данным микрозондового рентгеноспектрального анализа

Условия	н формиј	рования			С, ат. %							
$t_{\Phi}$ , мин	$U_{\rm K}$ , B	<i>Q</i> , Кл/см <sup>2</sup>	<i>h</i> , мкм	С	0	Na	Р	Ti	Fe	Ni	W	Fe/Ni
5	112	30	12 ± 2	21.7	59.3	1.7	5.0	3.6	5.7	2.1	0.9	2.7
10	116	60	$15 \pm 1$	21.5	59.4	1.5	5.1	3.8	5.8	2.1	0.9	2.8
15	126	90	$22 \pm 3$	18.3	60.5	2.2	5.8	3.2	6.7	2.5	0.9	2.7



**Рис. 3.** Рентгенограммы образцов с покрытиями, полученными в течение 5, 10 и 15 мин. Съемка выполнена с накоплением сигнала 10 с.



**Рис. 4.** ЭСМ-снимки поверхности покрытий, сформированных в течение 5 (a), 10 (б) и 15 мин (в).

пор сконцентрирован титан, в противофазе находятся железо и никель — их содержание выше во впадинах, пронизанных большим количеством мелких пор. На свободной от пор поверхности в большом количестве присутствует фосфор. По данным PCA его содержание в составе покрытия составляет 5.1 ат. %. Высокое содержание фосфора характерно для покрытий, сформированных на сплаве титана в фосфатных электролитах. Так, например, из электролита, содержащего 30 г/л  $Na_6P_6O_{18}$ , в состав ПЭО-покрытия на титане встраивается 13.4 ат. % P [28].

Состав микрообразований в порах покрытий. Использование электронной сканирующей микроскопии высокого разрешения позволило установить наличие кристаллоподобных микрообразований на дне и стенках пор, рис. 6. В большинстве случаев эти образования (кристаллиты) имеют правильную геометрическую форму, а их максимальный линейный размер не превышает 1.2 мкм. Преобладающий размер кристаллитов незначительно увеличивается с  $t_{\rm ф}$  и составляет 0.3, 0.6 и 0.8 мкм для пор покрытий, сформированных в течение 5, 10 и 15 мин. В порах покры-

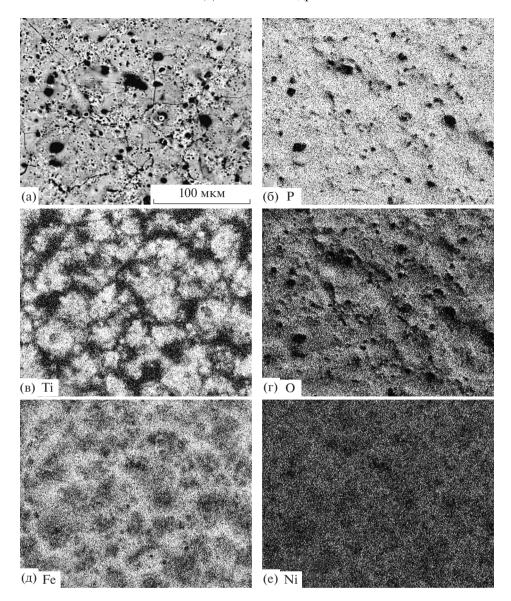


Рис. 5. Общий вид (а) и распределение элементов по поверхности покрытия, сформированного в течение 10 мин (б-е).

тия, сформированного в течение 15 мин, наряду с кристаллитами были обнаружены конгломераты шаровидных образований (частиц) с линейными размерами  $\sim$ 0.8 мкм.

Определенный по результатам 3-15 измерений элементный состав кристаллитов в порах и площадок на поверхности размерами  $\sim 70 \times 90$  мкм<sup>2</sup> представлен в табл. 2. По данным энергодисперсионного анализа (глубина анализа 1-2 мкм), в составе покрытий выше концентрации железа, никеля, натрия и титана, чем по данным микрозондового рентгеноспектрального анализа (табл. 1, глубина анализа 2-5 мкм). Практически равные соотношения концентраций Fe/Ni в составе покрытий, определенные двумя методами: 2.7-2.8 (табл. 1) и 2.5-3.0 (табл. 2) свидетельствуют о том,

что встраивание железа и никеля происходит пропорционально их мольному отношению в объёме электролита (Fe(III)/Ni(II) = 3).

В отличие от поверхности в составе кристаллитов наблюдаются повышенные концентрации Fe, Ni и Ti и пониженные концентрации кислорода (табл. 2). Суммарное содержание металлов (Fe + Ni + Ti + W) в порах покрытий находится в пределах  $\sim$ 68–81 ат. %, в то время как на поверхности —  $\sim$ 19–22 ат. %. С увеличением  $t_{\rm ф}$  в кристаллитах повышается концентрация никеля с 21 до 34 ат. %, в то время как концентрация железа сначала растет с 34 до 41 ат. %, а потом при  $t_{\rm ф}$  = 15 мин снижается до 21 ат. %. При этом отношение концентраций  $C_{\rm Fe}/C_{\rm Ni}$  уменьшается с 1.6 до 0.6, то есть встраивание железа и никеля в кристаллиты

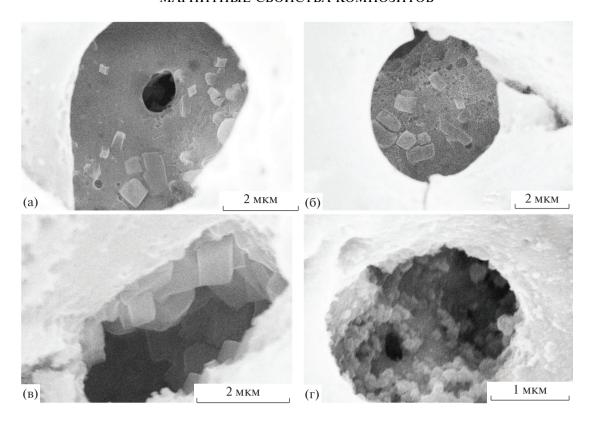


Рис. 6. Кристаллиты в порах покрытий, сформированных в течение 5 (а), 10 (б) и 15 мин (в, г).

происходит не пропорционально их концентрациям в электролите. Состав шаровидных частиц, локализованных в порах покрытий при  $t_{\rm ф}=15$  мин, отличается от состава кристаллитов повышенными концентрациями фосфора, титана и кислорода, а также отношением  $C_{\rm Fe}/C_{\rm Ni}=3.5$ , близким к мольному отношению в объеме электролита.

Обсуждение результатов. Недостаток кислорода для образования оксидов металлов в порах ПЭО-покрытий ( $C_0 = 14-28$  ат. %) позволяет считать, что металлы электролита и подложки находятся в составе кристаллитов и шаровидных ча-

стицах преимущественно в восстановленном состоянии. Микроразмерные образования в этом случае могут представлять собой сложные химически неоднородные системы, например, би- или монометаллические ядра (Fe + Ni, Fe или Ni), окруженные оксидно-гидроксидной оболочкой, или любые другие гетерофазные системы. По всей видимости, эти микрообразования, состоящие из преимущественно восстановленных металлов, окруженных оксидно-гидроксидной оболочкой, вносят существенный вклад в магнитные свойства композитов.

**Таблица 2.** Элементный состав отдельных составляющих поверхности, определенный с помощью энергодисперсионного анализа

t. MINH	Объект	С, ат. %							Fe/Ni	
$t_{\Phi}$ , мин	OUBERI	С	О	Na	P	Ti	Fe	Ni	W	1.6/111
	Общая поверхность	10.7	56.6	3.3	7.4	5.8	11.3	3.8	1.1	3.0
5	Кристаллиты	3.9	19.1	1.1	1.7	19.7	33.7	20.6	0.3	1.6
10	Общая поверхность	13.0	56.6	3.1	7.2	5.5	9.6	3.9	1.1	2.5
10	Кристаллиты	1.2	13.8	2.5	1.8	9.4	40.5	30.5	0.3	1.3
	Общая поверхность	10.8	57.8	4.3	7.6	3.7	10.7	3.9	1.0	2.7
15	Кристаллиты	8.5	18.9	2.3	1.7	13.2	20.7	34.2	0.4	0.6
	Шаровидные частицы	5.8	27.9	1.4	3.3	25.8	27.5	7.8	0.5	3.5

Наличие восстановленного железа в составе покрытий, сформированных методом ПЭО в РВWFе-электролите, ранее было установлено методами РФЭС и РФА в работах [20, 21]. В настоящей работе наличие  $Fe^0$  в составе покрытий, сформированных в течение 5 мин, подтверждается данными РФА (рис. 3). Возможная причина восстановления металлов в порах — наличие восстановительной атмосферы в каналах электрических пробоев, где в качестве восстановителей могут выступать водород, образующийся при термолизе молекул воды [29], а также продукты разложения анионов щавелевой и уксусной кислот, входящих в состав  $Fe_2(C_2O_4)_3$  и  $Ni(CH_3COO)_2$ .

При длительном хранении на воздухе образцов происходит уменьшение значений магнитных характеристик (рис. 1в, 1г, рис. 2). Это может быть связано с окислением металлических Fe + Ni-содержащих частиц, локализованных в открытых порах на поверхности покрытия. Также не исключено, что с течением времени происходит объединение частиц в более сложные агломераты, что вызывает их переход из однодоменного состояния в многодоменное.

Ранее методом магнитосиловой микроскопии было показано, что ферромагнетизм покрытий на титане обеспечивают не только соединения в порах, но и основной массив покрытия [23]. Поскольку в нашем случае состав покрытий, сформированных в течение 5–15 мин, практически одинаков, вполне возможно, что при комнатной температуре именно основной массив покрытий вносит вклад в магнитные свойства композитов. В его составе могут быть аморфные оксиды, гидроксиды и фосфаты железа и никеля, обладающие слабомагнитными свойствами [30—32].

Отличие в составе микрообразований в порах покрытий, сформированных в течение разного времени, позволяет предположить, что за изменение магнитного поведения образцов при гелиевой температуре отвечают микрообразования в порах покрытий. При  $t_{\rm d}=15$  мин в составе кристаллитов начинает преобладать никель по отношению к железу (Fe/Ni = 0.6, табл. 2). Кроме того, в отдельных порах появляются шаровидные частицы с повышенным содержанием титана и фосфора. По всей видимости, оба этих фактора приводят к уменьшению значения  $H_{\rm c}$  при 2 К почти на 100 Э (рис. 2).

Таким образом, замещение в электролите железа никелем в соотношении  $C_{Fe}/C_{Ni}=3/1$  позволяет формировать на титане более "магнитоактивные" при низких температурах покрытия по сравнению с покрытиями, содержащими только соединения железа [20], или соединения железа и никеля в отношении 1:1 [26].

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

- 1. Методом плазменно-электролитического оксидирования в течение 5—15 мин в электролитах-суспензиях с гидроксидами железа и никеля в отношении 3 : 1 сформированы композиты Fe + + Ni— $TiO_2/Ti$ , проявляющие ферромагнитные свойства. Все полученные композиты при комнатной температуре относятся к магнитомягким материалам ( $H_c$  < 59 Э). Уменьшение температуры до 2 К приводит к увеличению коэрцитивной силы композитов до 496—679 Э.
- 2. С увеличением времени формирования от 5 до 15 мин состав покрытий практически не меняется, при этом соотношение Fe и Ni в покрытиях эквивалентно соотношению Fe(III)/Ni(II) = 3/1 в электролите.
- 3. Установлено, что в порах всех сформированных покрытий присутствуют микроразмерные кристаллиты. В порах покрытий, полученных в течение 15 мин, помимо кристаллитов, имеются шаровидные частицы. В кристаллитах и частицах концентрации железа, никеля и титана выше, чем в основном массиве покрытий. Соотношение железа и никеля в кристаллитах отлично от их соотношения в электролите и зависит от времени формирования покрытий. В шаровидных образованиях, по сравнению с кристаллитами, повышены концентрации фосфора, титана и кислорода, отношение Fe/Ni = 3.5 близко к мольному отношению в объеме электролита.
- 4. При гелиевой температуре за магнитные свойства композитов отвечают микрообразования, локализованные в порах покрытий. Изменение в их составе с увеличением времени формирования до 15 мин приводит к уменьшению значений коэрцитивной силы. При комнатной температуре основной вклад в магнитные свойства композитов вносит массив покрытий.
- 5. При длительном хранении образцов происходит уменьшение значений магнитных характеристик, что может быть связано с окислением металлических частиц, сконцентрированных на дне и стенках открытых пор.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Синтез композитов, исследование их фазового, элементного состава и магнитных характеристик выполнено в рамках государственного задания Института химии ДВО РАН, тема № FWFN(0205)-2022-0001.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

 Руднев В.С. Многофазные анодные слои и перспективы их применения // Защита металлов. 2008. Т. 44. № 3. С. 283—292.

- Curran J.A. Research into plasma electrolytic oxidation coating technologies aims to broaden its industrial potential.
  - http://abrasiveshub.com/2014/09/abrasives-articles-45/
- 3. Kaseem M., Fatimah S., Nashrah N., Ko Y.G. Recent progress in surface modification of metals coated by plasma electrolytic oxidation: Principle, structure, and performance // Prog. Mater. Sci. 2020. V. 117. № 29. P. 100735.
  - https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100735
- Patcas F., Krysmann W. Efficient catalysts with controlled porous structure obtained by anodic oxidation under spark-discharge // Appl. Catal. Gen. 2007.
   V. 316. № 2. P. 240–249. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.09.028
- Stojadinovic S., Radic N., Grbic B., Maletic S., Stefanov P., Pacevski A., Vasilic R. Structural, photoluminescent and photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub>: Eu<sup>3+</sup> coatings formed by plasma electrolytic oxidation // Appl. Surf. Sci. 2016. V. 370. P. 218–228. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.02.131
- 6. Terleeva O.P., Sharkeev Yu.P., Slonova A.I., Mironov I.V., Legostaeva E.V., Khlusov I.A., Matykina E., Skeldon P., Thompson G.E. Effect of microplasma modes and electrolyte composition on micro-arc oxidation coatings on titanium for medical applications // Surf. Coat. Technol. 2010. V. 205. № 6. P. 1723—1729. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.10.019
- 7. Song W.H., Ryu H.S., Hong S.H. Antibacterial properties of Ag (or Pt)-containing calcium phosphate coating formed by micro-arc oxidation // J. Biomed. Mater. Res. A. 2009. V. 88. № 1. P. 246–254. https://doi.org/10.1002/jbm.a.31877
- 8. Vladimirov B.V., Krit B.L., Lyudin V.B., Morozova N.V., Rossiiskaya A.D., Suminov I.V., Epel'feld A.V. Microarc discharge oxidizing of magnesium alloys: a review // Surf. Eng. Appl. Electrochem.2014. V. 50. № 3. P. 195–232. https://doi.org/10.3103/S1068375514030090
- 9. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Buznik V.M., Emel'Yanenko A.M., Boinovich L.B. Hydrophobic properties of composite fluoropolymer coatings on titanium // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2011. V. 47. № 1. P. 93–101. https://doi.org/10.1134/S2070205111010047
- 10. *Jin F.Y., Tong H.H.*, *Li J., Shen L.R., Chu P.K.* Structure and microwave absorbing properties of Fe-particle containing alumina prepared by micro-arc discharge oxidation // Surf. Coat. Technol. 2006. V. 201. № 1–2. P. 292–295. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.11.116
- Jagminas A., Ragalevicius R., Mazeika K., Reklaitis J., Jasulaitiene V., Selskis A., Baltrunas D. A new strategy for fabrication Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> composite coatings on the Ti substrate // J. Solid State Electrochem. 2010. V. 14. № 2. P. 271–277. https://doi.org/10.1007/s10008-009-0820-7
- 12. Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Ткаченко И.А., Машталяр Д.М., Устинов А.Ю., Самохин А.В., Цветков Ю.В. Магнитные свойства поверхностных слоев, формируемых на титане методом плазменно-электролитического оксидирования // Перспективные материалы. 2011. № 5. С. 55—62.

- 13. Rogov A.B., Terleeva O.P., Mironov I.V., Slonova A.I. Iron-containing coatings obtained by microplasma method on aluminum with usage of homogeneous electrolytes // Appl. Surf. Sci. 2012. V. 258. № 7. P. 2761–2765. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.10.128
- Baranova T.A., Chubenko A.K., Ryabikov A.E., Mamaev A.I., Mamaeva V.A., Beletskaya E.Y. Microarc synthesis of nanostructured radiation-absorbing coatings on aluminum and titanium surfaces // IOP Conf. Ser.-Mat. Sci. 2018. V. 286. P. 012037. https://doi.org/10.1088/1757-899X/286/1/012037
- 15. *Tirkey M.M.*, *Gupta N*. The quest for perfect electromagnetic absorber: a review // Int. J. Microw. Wirel. Technol. 2019. V. 11. № 2. P. 151–167. https://doi.org/10.1017/S1759078718001472
- 16. Green M., Chen X.B. Recent progress of nanomaterials for microwave absorption // J. Materiomics. 2019. V. 5. № 4. P. 503–541. https://doi.org/10.1016/j.jmat.2019.07.003
- 17. *Levy M*. The on-chip integration of magnetooptic waveguide isolators // IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron. 2002. V. 8. № 6. P. 1300–1306. https://doi.org/10.1109/JSTQE.2002.806691
- 18. *Nipan G.D., Stognij A.I., Ketsko V.A.* Oxide ferromagnetic semiconductors: coatings and films // Russ. Chem. Rev. 2012. V. 81. № 5. P. 458–475. https://doi.org/10.1070/RC2012v081n05ABEH004251
- Hou X.W., Liu S.B., Chang J. Effect for micro-transformer using different substrate materials // Applied Mechanics and Materials. 2012. V. 135–136. P. 484–486.
   https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.135-136.484
- 20. Руднев В.С., Адигамова М.В., Лукиянчук И.В., Устинов А.Ю., Ткаченко И.А., Харитонский П.В., Фролов А.М., Морозова В.П. Влияние условий формирования на ферромагнитные свойства железосодержащих оксидных покрытий на титане // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2012. Т. 48. № 5. С. 459—469.
- 21. Руднев В.С., Морозова В.П., Лукиянчук И.В., Ткаченко И.А., Адигамова М.В., Устинов А.Ю., Харитонский П.В., Фролов А.М., Боев С.А. Магнитные свойства железосодержащих оксидных покрытий на сплаве алюминия, сформированных плазменно-электролитическим оксидированием // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2013. Т. 49. № 3. С. 294—304. https://doi.org/10.7868/S0044185613030145
- 22. Rudnev V.S., Lukiyanchuk I.V., Adigamova M.V., Morozova V.P., Tkachenko I.A. The effect of nanocrystallites in the pores of PEO coatings on their magnetic properties // Surf. Coat. Technol. 2015. V. 269. P. 23–29. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.01.073
- Rudnev V.S., Kharitonskii P.V., Kosterov A.A., Sergienko E.S., Shevchenko E.V., Lukiyanchuk I.V., Adigamova M.V., Morozova V.P., Tkachenko I.A. Magnetism of Fe-doped Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub> layers formed on aluminum and titanium by plasma-electrolytic oxidation // J. Alloys Compd. 2020. V. P. 152579. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152579

- 24. Kharitonskii P., Rudnev V., Sergienko E., Gareev K., Tk-achenko I., Morozova V., Lukiyanchuk I., Adigamova M., Frolov A., Ustinov A. Peculiarities of magnetic states of iron-cobalt coatings formed on aluminum by plasma electrolytic oxidation // J. Supercond. Nov. Magnetism. 2018. V. 31 № 6. P. 1933—1940. https://doi.org/10.1007/s10948-017-4423-8
- Rudnev V.S., Adigamova M.V., Lukiyanchuk I.V., Tkachenko I.A., Morozova V.P. Oxide coatings with ferromagnetic characteristics on Al, Ti, Zr and Nb // Surf. Coat. Technol. 2020. V. 381. P. 125180. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.125180
- 26. Адигамова М.В., Руднев В.С., Лукиянчук И.В. Магнитные характеристики железо-, никельсодержащих оксидных слоев на титане // В сборнике: Наноструктурированные оксидные пленки и покрытия. Сборник статей по материалам Четвертой международной молодежной научной школы-семинара. 2017. С. 90—97.
- Iida S., Ohno K., Kamimae K., Kumagai H., Sawada S., Eds.: Handbook on Physical Properties (Asakura-Shoten, 1994) P.124–128.
- Руднев В.С., Яровая Т.П., Коньшин В.В., Гордиенко П.С. Анодно-искровые слои на титане и сплаве АМцМ

- из электролитов с полифосфатными комплексами алюминия // Защита металлов. 2003. Т. 39. № 2. С. 182-187.
- 29. Snezhko L.A., Kalinichenko O.A., Misnyankin D.A., Erokhin A.L. Hydrogen release on the anode in the course of plasma electrolytic oxidation of aluminum // Mater. Sci. 2016. V. 52. № 3. P. 421–430. https://doi.org/10.1007/s11003-016-9974-5
- 30. Pavic L., Graca M.P.F., Skoko Z., Mogus-Milankovic A., Valente M.A. Magnetic properties of iron phosphate glass and glass-ceramics // J. Am. Ceram. Soc. 2014. V. 97. № 8. P. 2517–2524. https://doi.org/10.1111/jace.12951
- 31. Essehli R., El Bali B., Benmokhtar S., Bouziane K., Manoun B., Abdalslam M.A., Ehrenberg H. Crystal structures and magnetic properties of iron (III)-based phosphates Na<sub>4</sub>NiFe(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> and Na<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>Fe(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> // J. Alloys Compd. 2011. V. 509. № 4. P. 1163—1171. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.08.159
- Храмов А.Н., Гончаров Г.И., Комиссарова Р.А. и др. Палеомагнитология / Под ред. А.Н. Храмова. Л.: Недра, 1982. 312 с.

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

УЛК 541.49

# НАНОРАЗМЕРНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛХАЛЬКОГЕНИДНЫХ КЛАСТЕРОВ КОБАЛЬТА ДЛЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА В ЩЕЛОЧНЫХ СРЕДАХ

© 2022 г. Н. А. Майорова<sup>1</sup>, В. А. Гринберг<sup>1, \*</sup>

<sup>1</sup>ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский пр., 31, Москва, 119071 Россия
\*e-mail: vitgreen@mail.ru
Поступила в редакцию 15.04.2021 г.

После доработки 29.04.2021 г. Принята к публикации 06.05.2021 г.

Разработаны наноразмерные катализаторы на основе кластерных соединений кобальта с теллуром и селеном  $Co_3(PhTe)_5(CO)_4$  и  $[(C_5HMe_4)]_2Co_3(PhSe)_6$ , а также железосодержащих  $C_5HMe_4CoSe_2Fe_2(CO)_7$  и  $C_5HMe_4CoTe_2Fe_2(CO)_7$ , нанесенных на высокодисперсный углеродный носитель Vulcan XC-72 из органических растворителей и подвергнутых последующей термодеструкции. Полученные катализаторы охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии. Исследована активность полученных катализаторов в реакции электровосстановления кислорода в 0.1 М КОН. Показано, что восстановление кислорода на полученных катализаторах протекает преимущественно по четырехэлектронному механизму, при этом металлхалькогенидные катализаторы толерантны к присутствию в электролите метанола в отличие от стандартного платинового катализатора Pt(20%)/C (E-TEK).

*Ключевые слова:* наноэлектрокатализаторы, халькогениды кобальта, электровосстановление кислорода

**DOI:** 10.31857/S0044185622030135

#### **ВВЕДЕНИЕ**

Проблема разработки новых катализаторов электровосстановления кислорода с целью замены традиционных катализаторов на основе платиновых металлов остается актуальной уже более полувека. Интерес к халькогенидам переходных металлов, впервые упомянутым в этой связи в работе [1], не ослабевает до сих пор, что подтверждается появлением публикаций о последних достижениях в этой области [2—10].

Для получения таких катализаторов авторы применяют самые разные методы, включая магнетронное напыление тонких пленок халькогенидов металлов на стеклоуглерод или нанесение их наночастиц на углеродные подложки [2—4], использование реакции взаимодействия монодисперсных наночастиц кобальта, синтезированных путем термического разложения карбонила кобальта, с халькогеном [5—7] и другие. Авторы работы [8] получали наноструктуры CoSe на пористом углеродном носителе, используя полиольный метод, и тестировали их активность в реакции электровосстановления кислорода в растворе 0.5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, в том числе в присутствии ме-

танола в концентрации 2-10 М. В работе [9] наноструктурированный Со<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> электроосаждали на стеклоуглерод и исследовали его активность в реакции восстановления кислорода в присутствии метанола, сравнивая с платиновым электрокатализатором. Было показано, что электрокатализаторы, полученные на основе наноструктурированных селенидов кобальта, обладают достаточно высокой активностью в реакции электровосстановления кислорода при практически полной толерантности к присутствию в растворе метанола и ряда других спиртов, при этом, однако, их бестоковый потенциал в растворе 0.5 М Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, насыщенном кислородом, составляет 0.5-0.7 В (отн. о.в.э.), что значительно ниже, чем таковой для Pt электрода [2]. Более высокая активность халькогенидов кобальта в реакции восстановления кислорода отмечена в шелочных растворах. Так, по данным Фенга и Алонсо-Ванте [10], на нанокатализаторе CoSe<sub>2</sub>/C, приготовленном по методике, аналогичной использованной в работах [5-7], потенциал начала электровосстановления  $O_2$  в 0.1 М КОН достигал 0.85 В (отн. о.в.э.), а плотность тока при потенциале 0.4 В почти вдвое превышала таковую в  $0.5~\mathrm{M}~\mathrm{H_2SO_4}$ . При этом катализатор сохранял достаточно высокую толерантность к присутствию в растворе метанола. Ву и сотрудники, синтезировавшие наночастицы катализатора  $\mathrm{Co_{1.67}Te_2}$  на углеродном носителе путем твердотельного сплавления  $\mathrm{Co}~\mathrm{u}~\mathrm{Te}~\mathrm{прекурсоров}$  в автоклаве при  $900^{\circ}\mathrm{C}$  [11], продемонстрировали как его высокий потенциал начала восстановления кислорода ( $-0.18~\mathrm{V}~\mathrm{oth}~\mathrm{Ag/AgCl}$ ), так и низкий уровень образования пероксида водорода (5%).

Анализ имеющихся литературных данных показывает, что механизм и величина наблюдаемых каталитических эффектов зависят не только от химической природы бинарного катализатора, но и от его структуры и фазового состава, которые, в свою очередь, зачастую определяют использованный способ и условия приготовления. Так, например, при совместном восстановлении солей разных металлов не всегда удается получить катализатор заданного состава и структуры вследствие различий в скоростях процессов металлизации компонентов. Поэтому нами был предложен альтернативный путь получения самых разных катализаторов, используя в качестве прекурсоров кластерные соединения, в которых атомы металла и – в данном случае – халькогена непосредственно связаны друг с другом, присутствуют в строгом стехиометрическом соотношении и окружены органическими группировками, которые, вопервых, обеспечивают растворимость кластера в легко удаляемых инертных органических растворителях и, во-вторых, сами легко элиминируются при пиролизе. Пропитав раствором кластера подходящий носитель (например, сажу) и удалив путем термодеструкции органическое окружение металлоостова, можно получить на поверхности носителя однородное металлхалькогенидное покрытие, при этом природу металла и халькогена, а также их соотношение в остове прекурсора можно варьировать в достаточно широких пределах. Вышеописанный метод был использован нами для получения халькогенидных катализаторов  $CoTe_2/C$  и  $Co_7Se_8/C$  из кластерных соединений  $Co_3(PhTe)_5(CO)_4$  и [(C<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub>)]<sub>2</sub>Co<sub>3</sub>(PhSe)<sub>6</sub> [12]. Исследование активности этих катализаторов в реакции восстановления кислорода в кислом электролите подтвердило литературные данные о высокой толерантности халькогенидов кобальта к присутствию метанола, хотя их активность была более низкой по сравнению с традиционными катализаторами. Однако, учитывая существенно меньшую стоимость материалов на основе халькогенидов кобальта по сравнению с обычно используемыми платиновыми катализаторами, их можно отнести к весьма перспективным кандидатам для применения в катодах топливных элементов прямого окисления органических топлив.

В последнее время появились публикации, свидетельствующие об улучшенных характеристиках катализаторов на основе приготовленных сольвотермическим методом селенидов кобальта CoSe<sub>2</sub>, модифицированных никелем и железом. Так, согласно данным В. Үи и др. [13], катализаторы состава  $Co_{0.7}Fe_{0.3}Se_2$  и  $Co_{0.7}Ni_{0.3}Se_2$  обладают высокой стабильностью в кислой среде и, в отличие от коммерческого платинового катализатора Pt(20%)/C, толерантны к присутствию в электролите ряда спиртов (метанол, этанол, этиленгликоль). Поэтому в рамках развития предлагаемого нами метода были приготовлены катализаторы на основе синтезированных новых кобальт-железных халькогенидных кластерных соединений общей формулы  $C_5HMe_4Co(CO)E_2Fe_2(CO)_6$  (где E == Se, Te) [14]. Структурные характеристики этих катализаторов были исследованы методами рентгенофазового и микрозондового анализа, а также просвечивающей электронной микроскопии и показано, что полученные катализаторы представляют собой наночастицы биметаллических халькогенидов кобальта и железа, а реакция электровосстановления кислорода на них в щелочной среде происходит по четырехэлектронному механизму; при этом катализаторы толерантны к присутствию метанола.

В настоящей работе сопоставлены электрокаталитические свойства катализаторов на основе халькогенидных и железо-халькогенидных кластерных соединений кобальта  $Co_3(PhTe)_5(CO)_4$ ,  $[(C_5HMe_4)]_2Co_3(PhSe)_6$ ,  $C_5HMe_4CoSe_2Fe_2(CO)_7$  и  $C_5HMe_4CoTe_2Fe_2(CO)_7$  в реакции электровосстановления молекулярного кислорода в щелочном электролите (0.1 M KOH).

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтезированные халькогенидные и железо-халькогенидные кластерные соединения кобальта  $Co_3(PhTe)_5(CO)_4$ ,  $[(C_5HMe_4)]_2Co_3(PhSe)_6$ ,  $C_5HMe_4CoSe_2Fe_2(CO)_7$  и  $C_5HMe_4CoTe_2Fe_2(CO)_7$  были нанесены на высокодисперсный углеродный носитель Vulcan XC-72 из органических растворителей и подвергнуты последующей термодеструкции. Полученные катализаторы содержали (по массе) 30% металлов и 70% сажи. Методики синтеза кластерных металлхалькогенидных прекурсоров и приготовления катализаторов на их основе подробно описаны в предыдущих работах [12, 14].

Исследование геометрических параметров и структуры приготовленных катализаторов проводили на растровом электронном микроскопе Quanta 650 FEG с полевым катодом (FEI, Нидерланды). Атомное соотношение металла к халькогену определяли методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX). Рентгено-

фазовый анализ (**XRD**) выполняли на дифрактометре Empyrean (Panalytical BV) с использованием фильтрованного  $CuK\alpha$ -излучения. Исследования проводили в стандартной геометрии Брэгга—Брентано ("на отражение"). Образцы исследовали без использования связующих.

Трансмиссионная электронная микроскопия образцов была выполнена с использованием микроскопа JEOL JEM-2100 (200 кВ) с детектором EDS X-MAX для химического анализа.

Для оценки активности синтезированных кластерных катализаторов  $CoTe_2/C$ ,  $Co_7Se_8/C$ ,  $CoTe_2Fe_2$  и  $CoSe_2Fe_2$  в модельных условиях использовали метод тонкопленочного вращающегося дискового электрода и циклическую вольтамперометрию.

Электрохимические измерения проводили в стандартной стеклянной трехэлектродной ячейке с платиновой сеткой плошадью ~10 см<sup>2</sup> в качестве вспомогательного электрода и оксидно-ртутным электродом сравнения. Рабочим электродом служил вращающийся дисковый электрод из стеклоуглерода площадью 0.105 см<sup>2</sup>, который перед нанесением дисперсного слоя катализатора полиобезжиривали горячим щелочным раствором и промывали водой. Для получения каталитических чернил навеску синтезированного халькогенидного или стандартного Pt(20%)/C (использованного для сравнения) катализатора смешивали с водой и добавляли раствор Нафиона (Aldrich sol. 5%) из расчета 15% от массы катализатора. Полученную суспензию подвергали ультразвуковой обработке, затем с помощью микропипетки наносили аликвоту этой суспензии на диск из стеклоуглерода (из расчета содержания халькогенида  $200 \,\mathrm{mkr}\,\mathrm{cm}^{-2}$  или содержания платины  $40 \text{ мкг см}^{-2}$ ) и высушивали на воздухе при 60°С. В качестве электролита использовали 0.1 М раствор КОН, приготовленный из щелочи марки "о. с. ч." и деионизированной воды. Для продувки раствора аргоном и насыщения его кислородом использовали баллонные газы. Все измерения проводили при комнатной температуре. Кинетику электровосстановления молекулярного кислорода исследовали методом циклической вольтамперометрии со скоростью 5 мВ с<sup>-1</sup> в диапазоне потенциалов 0.2-0.9 В (здесь и далее потенциалы приведены относительно водородного электрода в том же растворе) при скоростях вращения электрода от 600 до 2600 об. мин $^{-1}$ . Все электрохимические измерения проводили с использованием автоматизированного потенциостата ЭЛ-02.06, сопряженного с персональным компьютером.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Состав и структура образцов катализаторов

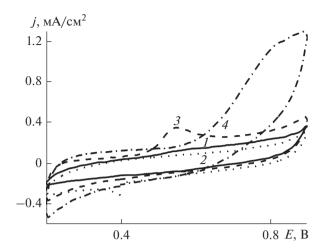
Результаты исследования физико-химических характеристик приготовленных катализаторов  $CoTe_2/C$ ,  $Co_7Se_8$  и  $CoTe_2Fe_2/C$ ,  $CoSe_2Fe_2/C$  опубликованы в наших предыдущих работах ([12] и [14] соответственно). Так, согласно данным EDX-анализа, усредненное содержание компонентов в приготовленном катализаторе  $CoTe_2/C$  составило: Co = 3.01 ат. %, Te = 5.82 ат. %, что соответствует соотношению Co: Te = 1: 1.93 и близко к заложенному при синтезе. Образец катализатора  $Co_7Se_8$  содержал 2.48 ат. % Co и 3.09 ат. % Co что соответствует соотношению Co: Se = 1: 1.25 [12].

Усредненный состав приготовленного катализатора  $CoTe_2Fe_2/C$  может быть описан формулой Co(0.21)Te(0.39)Fe(0.4), и атомное соотношение компонентов, равное Co: Te: Fe = 1: 1.86: 1.9, достаточно близко к соотношению компонентов в синтезированном кластерном прекурсоре, т.е.  $\approx 1: 2: 2$ . Массовое соотношение компонентов в катализаторе  $CoSe_2Fe_2/C$  соответствовало бруттоформуле Co(0.17)Se(0.38)Fe(0.42), и их атомное соотношение равнялось Co: Se: Fe = 1: 2.24: 2.47 [14].

Результаты исследования образцов катализаторов методом трансмиссионной электронной микроскопии позволили определить средний размер кристаллитов, который составил около 20 нм для образца  $CoTe_2/C$  и 17—22 нм в случае Со-Se., при этом для последнего были отмечены заметные напряжения в решетке [12]. Данные трансмиссионной электронной микроскопии для образца СоТе<sub>2</sub>Fе<sub>2</sub>/С выявили присутствие многочисленных металлических частиц размером от 0-10 до 30 нм. В случае же образца  $CoSe_2Fe_2/C$  отмечено наличие удлиненных (до 50-80 нм) кристаллических стержней, содержащих кобальт, селен и железо [14]. В целом, следует отметить, что размер кристаллитов во всех полученных образцах халькогенидных катализаторов в несколько раз больше, чем размер наночастиц в стандартном платиновом катализаторе, поэтому площадь электрохимически активной поверхности, а, следовательно, и удельная активность халькогенидов будет заведомо меньше по сравнению с платиновыми катализаторами,

#### Электровосстановление кислорода

На рис. 1 представлены типичные циклические вольтамперограммы (ЦВА), снятые на исследуемых образцах халькогенидных катализаторов  $CoTe_2/C$  (1),  $Co_7Se_8/C$  (2),  $CoTe_2Fe_2/C$  (3) и  $CoSe_2Fe_2/C$  (4) в отдутом аргоном 0.1 М КОН в диапазоне потенциалов 0.2—0.9 В со скоростью развертки 5 мВ  $c^{-1}$  (загрузка халькогенида для всех образцов составляла 200 мкг см<sup>-2</sup>).

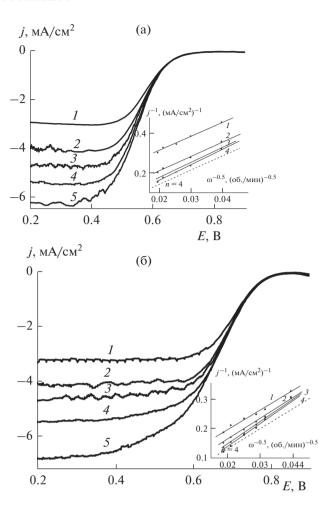


**Рис. 1.** Циклические вольтамперограммы, полученные на катализаторах  $CoTe_2/C$  (I),  $Co_7Se_8/C$  (2),  $CoTe_2Fe_2/C$  (3) и  $CoSe_2Fe_2/C$  (4) в отдутом аргоном 0.1 М КОН при комнатной температуре. Скорость развертки потенциала — 5 мВ с $^{-1}$ . Загрузка халькогенида для всех образцов — 200 мкг см $^{-2}$ .

Как видно из рисунка, модифицирование халькогенидов кобальта железом приводит к заметным изменениям формы ЦВА, зависящим при этом и от природы халькогена. Так, для катализаторов  $CoTe_2/C$  (кривая 1) и  $CoTe_2Fe_2/C$  (кривая 3) характерно наличие выраженного анодного максимума тока в области потенциалов 0.5-0.6 В, обусловленного, по всей вероятности, образованием на поверхности оксидов кобальта, при этом анодных токов растворения кобальта, хорошо заметных в кислом электролите уже при 0.7-0.8 В [12], не наблюдается, что свидетельствует о коррозионной устойчивости теллуридов (железосодержащих в том числе) в щелочных средах при высоких анодных потенциалах. Присутствие железа в составе катализатора СоТе<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>/С проявляется как в общем увеличении регистрируемых токов по сравнению с СоТе<sub>2</sub>/С, так и, главным образом, при сдвиге потенциала ниже 0.4 В. гле наблюдаются квазиобратимые токи электрохимических трансформаций железа.

Добавление железа к селениду кобальта приводит к наиболее заметным изменениям в поведении катализатора. Если катализатор  $\mathrm{Co_7Se_8/C}$  (кривая 2) ведет себя подобно теллуриду кобальта и демонстрирует коррозионную устойчивость во всей исследованной области потенциалов, то введение в его состав железа приводит к резкому возрастанию анодных токов при потенциалах выше  $0.6~\mathrm{B}$  и к существенно большим токам восстановления/окисления железа при потенциалах ниже  $0.5~\mathrm{B}$  (кривая 4) по сравнению с  $\mathrm{CoTe_2Fe_2/C}$ .

Активность приготовленных образцов катализаторов в реакции восстановления кислорода



**Рис. 2.** Поляризационные кривые восстановления кислорода на катализаторах  $Co_7Se_8/C$  (а) и  $CoTe_2/C$  (б), полученные в 0.1 М КОН, насышенном кислородом, при скорости вращения электрода (об. мин $^{-1}$ ): (а) 600 (I), 1100 (I), 1500 (I), 2000 (I), 2600 (I); (б) 640 (I); 1000 (I); 1200 (I); 1550 (I); 2200 (I). Скорость развертки потенциала — 5 мВ с $^{-1}$ . Вставки: зависимость плотности тока от скорости вращения электрода в координатах Коутецкого—Левича при потенциалах (I): (а) 0.55 (I); 0.5 (I); 0.4 (I); 0.2 (I); (б) 0.6 (I); 0.55 (I); 0.5 (I); 0.7 (I), 10.7 (I), 10.7

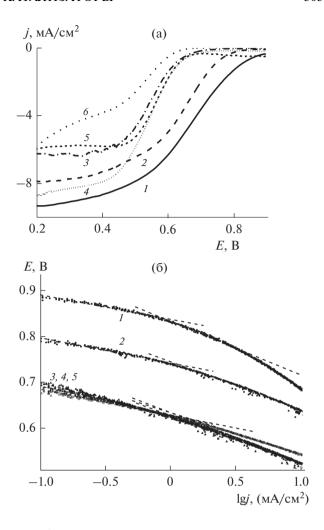
исследовали методом тонкослойного вращающегося дискового электрода в 0.1 М растворе КОН, насыщенном кислородом при атмосферном давлении и комнатной температуре. На рис. 2 представлены поляризационные кривые восстановления кислорода на катализаторах  $\mathrm{Co_7Se_8/C}$  (2a) и  $\mathrm{CoTe_2/C}$  (2б), измеренные в диапазоне потенциалов 0.2—0.9 В при различных скоростях вращения электрода.

Из рисунка видно, что для обоих катализаторов зависимости плотности тока от потенциала электрода имеют вид, характерный для реакции восстановления кислорода на платине и других металлах-катализаторах, с кинетическим контро-

лем при небольшом смещении потенциала от бестокового значения и смешанным диффузионно-кинетическим контролем в области потенциалов ниже 0.65 В. При этом потенциал начала восстановления кислорода на катализаторе СоТе<sub>2</sub>/С составляет 0.86-0.88 В, что на 100 мВ выше, чем соответствующее значение для образца Со<sub>7</sub>Se<sub>9</sub>/С (0.75-0.78 В). Зависимости плотности кинетического тока (*j*) от скорости вращения электрода (w), полученные из данных поляризационных измерений и представленные в координатах Коутецкого—Левича, показаны на врезках к рис. 2а и 26. Как видно из рисунка, эти зависимости в диапазоне потенциалов 0.2-0.6 В имеют вид почти параллельных прямых с наклоном, близким к теоретическому, рассчитанному для четырехэлектронного процесса восстановления кислорода до воды, как это наблюдалось и для катализаторов CoSe<sub>2</sub>/С и Co<sub>1.67</sub>Te<sub>2</sub>/С в работах [10] и [11] соответственно. Количество электронов (п), участвующих в процессе восстановления, в среднем составило 3.9-4 при потенциале электрода 0.55 В и порядка 3.5—3.6 при потенциалах 0.2—0.3 В, что, по-видимому, связано с увеличением доли пероксида водорода в продуктах реакции.

Аналогичного вида зависимости тока восстановления кислорода от потенциала были получены и для железосодержащих СоТе, Ге, С  $CoSe_{2}Fe_{2}/C$  катализаторов [14]. При этом наблюдаемый потенциал начала восстановления (~0.75 В для обоих катализаторов) близок к таковому на модифицированном селениде кобальта Со<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.3</sub>Se<sub>2</sub> в кислом растворе [13] и совпадает с потенциалом немодифицированного Со<sub>7</sub>Se<sub>8</sub>/С, исследованного в настоящей работе. Следует отметить, что модифицирование селенида кобальта железом не привело к увеличению активности катализатора в реакции восстановления кислорода, при этом активность теллурида в присутствии железа заметно снизилась. Такое торможение реакции может быть связано с образованием на поверхности катализатора оксидов/гидроксидов железа в насыщенном кислородом растворе при высоких анодных потенциалах. Эти оксиды могут блокировать активные места на поверхности катализатора. препятствуя адсорбции на них молекул кислорода. Сдвиг потенциала к менее положительным значениям приводит к восстановлению оксидов и освобождению мест для адсорбции и последующего восстановления кислорода.

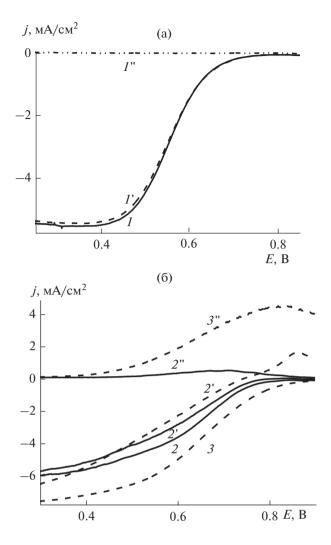
Суммируя полученные данные, можно заключить что наибольшую активность в реакции восстановления молекулярного кислорода в щелочном электролите демонстрирует катализатор CoTe<sub>2</sub>/C, что иллюстрируется рис. За, на котором сопоставлены поляризационные кривые восстановления кислорода на стандартном платиновом (кривая *1*) и четырех исследованных катализаторах (кривые 2—



**Рис. 3.** (а) Поляризационные кривые восстановления кислорода на стандартном Pt(20%)/C катализаторе (I) и приготовленных образцах  $CoTe_2/C$  (2),  $Co_7Se_8/C$  (3),  $CoTe_2Fe_2/C$  (4) и  $CoSe_2Fe_2/C$  (5), а также на саже Vulcan XC-72 (6), полученные в 0.1 М растворе КОН, насыщенном кислородом, при скорости вращения электрода 2400 об. мин $^{-1}$ . Скорость развертки потенциала – 5 мВ с $^{-1}$ . Загрузка по Pt-40 мкг см $^{-2}$ , загрузка по халькогенидам — 200 мкг см $^{-2}$ . (6) Те же зависимости, построенные в тафелевских координатах.

5). Поскольку в щелочной среде восстановление кислорода может довольно активно происходить и на углеродном носителе, влияя тем самым на измеряемые токи, на рис. 3 приведена соответствующая кривая для Vulcan XC-72 (кривая 6, загрузка сажи  $450 \text{ мг см}^{-2}$ ).

На рис. Зб те же зависимости представлены в тафелевских координатах. Как видно из рисунка, на всех исследованных катализаторах на основе халькогенидов кобальта реакция восстановления кислорода протекает по механизму, сходному с таковым на платине, а также ее сплавах с другими металлами, полученных, в том числе, и из биме-



**Рис. 4.** Поляризационные кривые, полученные на катализаторах  $Co_7Se_8/C$  (I),  $CoTe_2/C$  (2), а также Pt(20%)/C (3) в 0.1 М КОН, насыщенном кислородом (I-3, I'-3') или продутом аргоном (I''-3''), в присутствии метанола (моль  $\pi^{-1}$ ): 0 (I-3); 0.5 (I'-3', I''-3''). Скорость вращения электрода -1600 об. мин $^{-1}$ . Скорость развертки потенциала -5 мВ  $c^{-1}$ .

таллических кластерных соединений [15]. Наклон зависимостей при высоких анодных потенциалах близок к 60 мВ, а сдвиг потенциала в сторону больших перенапряжений приводит к увеличению наклона до 110—125 мВ, что согласуется с данными других исследователей [11]. Лимитирующей стадией реакции является перенос первого электрона, когда наклон поляризационной кривой составляет 2.3RT/F или 2 × 2.3RT/F [16].

Электрокаталитическая активность приготовленных образцов катализаторов была также исследована в условиях присутствия в щелочном электролите метанола.

Как видно из рис. 4а, на катализаторе Co<sub>7</sub>Se<sub>8</sub>/C в исследованной области потенциалов не наблю-

дается ни токов окисления метанола в фоновом электролите, ни смешения потенциала полуволны электровосстановления кислорода в 0.1 М КОН, содержащем 0.5 М СН<sub>3</sub>ОН. Катализатор СоТе<sub>2</sub>/С менее толерантен к присутствию метанола (рис. 4б), и на поляризационной кривой можно увидеть небольшие токи окисления СН<sub>3</sub>ОН в области потенциалов 0.5-0.8 В (кривая 2"), что приводит к сдвигу потенциала полуволны восстановления кислорода примерно на 25 мВ в сторону менее положительных значений, а плотность тока восстановления при потенциале 0.7 В снижается на 15— 17% (кривая 2'). Следует отметить, однако, что снижение токов восстановления на платиновом катализаторе в тех же условиях достигает 80%, а при потенциале 0.75 В токи восстановления падают до нуля (соответствующие зависимости для катализатора Рt(20%)/С показаны на рис. 46 пунктиром). Каталитическая активность образцов CoTe<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>/C и CoSe<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>/C, испытанных в аналогичных условиях [14], практически не изменяется в присутствии метанола, что указывает на их высокую толерантность и согласуется с имеющимися литературными данными.

Таким образом, результаты проведенных исбесплатиновых слелований катализаторов Co<sub>7</sub>Se<sub>8</sub>/C, CoTe<sub>2</sub>/C, CoTe<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>/С и CoSe<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>/С в щелочном электролите показали, что предлагаемый способ их приготовления с использованием в качестве прекурсоров кластерных соединений кобальта с селеном и теллуром позволяет получить материалы заданного состава, обладающие хорошей стойкостью при высоких анодных потенциалах и активностью в реакции восстановления кислорода при высокой толерантности к присутствию метанола. Показано, что электровосстановление кислорода на исследованных каталитических материалах, подобно его восстановлению на коммерческом платиновом катализаторе Е-ТЕК, протекает преимущественно с потреблением четырех электронов (до воды), при этом замедленной стадией процесса является перенос первого электрона. Как следует из приведенных данных, наибольшей активностью среди исследованных образцов халькогенидов кобальта обладает катализатор СоТе<sub>2</sub>/С, который достаточно толерантен к присутствию в электролите органических спиртов и может рассматриваться как перспективный кандидат для использования в качестве катодного материала в топливных элементах прямого окисления спиртов при условии дальнейшей оптимизации его состава, условий приготовления и т. п.

Авторы выражают благодарность к. х. н. С.С. Шаповалову и к. х. н. И.В. Скабицкому за проведение синтетических работ и предоставленные образцы кластерных катализаторов.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Министерства высшего образования и науки РФ в рамках государственного задания ИФХЭ РАН и с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Behret H., Binder H., Sandstede G. // Electrochim. Acta. 1975. V. 20. P. 111.
- Susac D., Sode A., Zhu L. et al. // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. P. 10762.
- Susac D., Zhu L., Teo M. et al. // J. Phys. Chem. 2007.
   V. 111. P. 18715.
- Zhu L., Susac D., Teo M. et al. // J. Catal. 2008. V. 258. P. 235.
- Feng Y.J., He T., Alonso-Vante N. // Electrochim. Acta. 2009. V. 54. P. 5252.
- Feng Y.J., He T., Alonso-Vante N. // Fuel Cells. 2010. V. 10. P. 77.

- 7. Feng Y.J., Gago A., Timperman L., Alonso-Vante N. // Electrochim. Acta. 2011. V. 56 .P. 1009.
- 8. Nekooi P., Akbari M., Amini Mohammad K. // Int. J. Hydrogen Energy. 2010. V. 35. 6392.
- 9. *Masud J.*, *Nath M.* // ACS Energy Lett. 2016. V. 1. P. 27.
- 10. Feng Y.J., Alonso-Vante N. // Electrochimica Acta. 2012. V. 72. P. 129.
- Gang Wu, Guofeng Cui, Deyu Li et al. // J. Mater. Chem. 2009. V. 19. P. 6581.
- 12. *Grinberg V.A., Mayorova N.A., Pasynskii A.A. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2018. V. 44. № 10. P. 589.
- 13. Yu B., Jin J., Wu H. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2017. V. 42. P. 236.
- 14. Shapovalov S.S., Skabitsky I.V., Mayorova N.A. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2020. P. 2055.
- 15. Grinberg V.A., Mayorova N.A., Pasynsky A.A. et al. // Electrochim. Acta. 2019. V. 299. P. 886.
- 16. Bogdanovskaya V.A., Tarasevich M.R., Kuznetsova L.N. et al. // Russ. J. Electrochem. 2010. V. 46. № 8. P. 925.

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

УЛК 541.15+541.128-022.532

# СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ ГЕРМАНИЯ В ОБРАТНО МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРАХ. РОЛЬ ПЕРВИЧНЫХ АКТОВ РЕАКЦИЙ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ИОНОВ

© 2022 г. А. А. Ревина<sup>1, \*</sup>, О. В. Суворова<sup>1</sup>, Ю. В. Смирнов<sup>2</sup>, Ю. С. Павлов<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>Национальный исследовательский университет "МЭИ", ул. Красноказарменная, 14, Москва, 111250 Россия

\*e-mail: Alex\_revina@mail.ru

Поступила в редакцию 06.10.2021 г. После доработки 13.10.2021 г. Принята к публикации 20.10.2021 г.

Использование реакций радиационно-химического и химического восстановления ионов германия в обратно мицеллярных растворах и разных методов регистрации образующихся наночастиц: UV-VIS-спектрофотометрии (измерение спектров оптического поглощения и люминесценции), АСМ-измерений позволило получить важные результаты по физико-химическим свойствам стабильных наноразмерных частиц Ge. В зависимости от концентрации компонентов, размера водного пула обратных мицелл, времени хранения образцов, дозы ионизирующего излучения определены условия формирования НЧ Ge и выявлены существенные различия первичных актов реакций восстановления ионов. Полученные результаты подтвердили уникальные свойства поляризованной воды в ОМР и важную роль восстановительных свойств поляризованной воды в разных методах формирования НЧ Ge, включая процессы "самоорганизации" и образования в постреакционные периоды "молекулярной сборки" наночастиц металлов и биметаллов.

*Ключевые слова:* обратные мицеллы, наночастицы германия, UV-VIS спектрофотометрия, люминесценция, электронная микроскопия, процессы самоорганизации

**DOI:** 10.31857/S0044185622030172

#### **ВВЕДЕНИЕ**

Важность использования германия в электронной промышленности, в электронике, солнечной энергетике, в современной нанофотонике трудно переоценить. Научные разработки в СССР по германию были на уровне мировых. Одним из решений проблемы уменьшения количества применяемого германия в электронных приборах, солнечных элементах является разработка и использование тонкослойных германиевых пленок и нанокомпозитных материалов на основе НЧ Ge. В связи с этим особую важность и актуальность приобретают вопросы, связанные с разработкой направленного и управляемого синтеза наночастиц германия, стабильных в жидкой фазе и в адсорбированном состоянии на различных носителях. Нанокомпозитные материалы на основе наноструктурных частиц германия с заданными свойствами и каталитической активностью позволяют решать проблемы современного материаловедения по созданию новых полифункциональных наноматериалов для фундаментальной науки, техники и медицины.

В 1968 г. учеными Японии была впервые обнаружена биологическая активность германиевых соединений [1]. Профессором К. Асаи был основан Институт германия, синтезирован препарат (карбоэтилгерм-сесквиоксан), который обладает широким спектром биологического, фармакологического действия, включая противоопухолевую активность. В последние годы в биологии и медицине отмечается повышенный интерес к органическим соединениям германия. По данным ВОЗ (1998) микродозы германия были признаны эссенциальными (жизненно необходимыми) для функционирования иммунной системы живых организмов. Дефицит Ge в продуктах детского питания связывают с развитием детских трудноизлечимых болезней, таких как Кашин Бека. Однако удобные водорастворимые формы долго не находили. В нашей стране разработкой синтеза

водорастворимых комплексов Ge с карбоновыми кислотами занималась группа российских ученых под руководством В.Ф. Миронова [2]. Комплексы — карбоксилаты 1-гидрокси герматрана на основе карбоновых кислот цикла Крепса (лимонной, яблочной, фумаровой, янтарной) были синтезированы С.А. Башкировой и др. [3, 4]. Наибольший биологический эффект наблюдался у комплекса Ge с лимонной кислотой "Эниогермом" [5, 6], как средство протекторного действия и препарат, стимулирующий тканевое дыхание. Важное предположение об антигипоксантной активности Ge-комплексов было подтверждено методом инверсионной полярографии в работе [7]. Клинические испытания были проведены в Институте иммунологии, подтверждены терапевтические эффекты: органогерманиевые комплексы увеличивают активность ферментов митохондрий, улучшают энергообеспечение клеток и снабжение кислородом. Использование физикохимических методов, включая радиационно-химическое моделирование окислительно-восстановительных процессов в жидких средах, позволило выяснить механизм реакций, отвечающих за антигипоксантную и радиопротекторную активность германиевых комплексов [8]. В работе [9] было проведено сравнение радиочувствительности органических и неорганических германиевых комплексов. Исследования на клеточном уровне показали, что неорганические GeO2, а не органические (Ge-132) повышают радиационную чувствительность живых клеток. Подтверждение этого эффекта было получено и при испытании наноразмерных частиц германия.

Для объяснения механизма протекторной активности Ge-органических комплексов в живых системах возникла необходимость оценить возможность образования наноструктурных частиц германия в самоорганизованных средах, обратных мицеллах, которые являются ближайшими моделями клеток, биомембран в живых организмах.

Начиная с работ М. Faraday по коллоидным частицам золота [10], работ ученых электрохимиков под руководством академиков А.Н. Фрумкина по электрохимии платиновых золей [11—13], А.И. Русанова [14], П.А. Ребиндера, предложившего путь создания сверхпрочных материалов, Б.В. Дерягина, представившего в 1941 году вместе с Л.Д. Ландау теорию устойчивости коллоидных систем, — начала развиваться наука коллоидная химия. Для атомной промышленности возникла острая необходимость создавать материалы в ультрадисперсном состоянии и изучать их свойства [15]. Ричард Фейнман обратил внимание на широкие возможности синтеза наночастиц металлов

методом "молекулярной сборки" [16]. Большой вклад в изучение механизма процессов формирования НЧ металлов в жидкой фазе оказали работы с использованием метода импульсного радиолиза со скоростной регистрацией короткоживущих частиц [17—19]. Для стабилизации НЧ в водных растворах вводили полимеры, фосфаты и др. соединения. Применение обратных мицелл в качестве микрореакторов позволило использовать различные современные высокочувствительные методы для детектирования и изучения влияния различных факторов на образование, свойства стабильных наночастиц металлов в жидкой фазе и функциональную активность нанокомпозитов на их основе [20, 21.

В данной работе для синтеза наноразмерных частиц германия использованы химический (Chem) и радиационно-химический (RadChem) методы образования НЧ Ge в обратно мицеллярных растворах, ОМР [22, 23]. Особое внимание уделено исследованиям различий в механизме первичных актов восстановления ионов германия при использовании разных методов формирования наночастиц, включая процессы "самоорганизации", Self — Assambly, SA, не требующих катализаторов или воздействия ионизирующего излучения.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и оборудование:

- 1. Изооктан (х. ч.) 2,2,4-триметилпентан. Структурная формула  $C(CH_3)_3$ — $CH_2$ — $CH(CH_3)_2$ . Торговая марка "Компонент-Реактив". ГОСТ 12433-83.
- 2. AOT бис(2-этилгексил)сульфосукцинатNa: AcrosOrganic, 96%.
- 3.  $H_2O$  деионизованная вода. Система очистки воды Millipore, сопротивление воды 17, 5 Мом.
- 4. Флавоноиды: кверцетин, Qr, дигидрокверцетин, DHQr.

В качестве исходных водорастворимых солей для восстановления ионов германия и формирования НЧ Ge были выбраны комплексы с лимонной кислотой, Эниогерм, Эн, (427. 8) и герматронол, Герм (М. в. 323.6):

$$\begin{array}{c|cccc} O-CH_2-CH_2 & CH_2COOH \\ HO-Ge-OCH_2CH_2-N\cdot HOOC-C-OH \\ O-CH_2-CH_2 & CH_2COOH \\ \end{array}$$

Формула:  $C_6H_{13}GeNO_4\cdot C_6H_8O_7$ 1-Hydroxyhermatran Citrate, эниогерм Формула:  $C_6H_{13}GeNO_4$  2-[bis(2-hydroxyethyl) [amino]ethanol; герматронол

В качестве источника ионизирующего излучения для синтеза НЧ Ge RadChem использовали ускоритель электронов "УЭЛВ-10-10-Т-1" с мощностью дозы облучения  $3 \ \mathrm{KFp} \ \mathrm{c}^{-1}$  и установку РХМ- $\gamma$ -20  $\gamma$ -Co<sup>60</sup> РХТУ им. Д.И. Менделеева при мощности поглощенной дозы  $0.08 \ \mathrm{Fp/c}$ . Величина поглощенной дозы составляла  $2-25 \ \mathrm{KFp}$ . Для изучения физико-химических свойств наноразмерных структур германия были использованы современные методы: UV-VIS-спектрофотометрии (измерение спектров оптического поглощения и люминесценции), инверсионная вольтамперометрия и методы электронной микроскопии.

#### HY RadChem [22]

#### Радиационно-химический

(ионизирующее излучение)

 $Ge^{n+}/H_2O \rightarrow 0.15 \ M/AOT/$ изооктан  $\rightarrow$  добавка изопропанола  $\rightarrow$  солюбилизация  $\rightarrow$   $\rightarrow$  удаление  $O_2 \rightarrow$  облучение  $\rightarrow$ 

→ Rad Chem HY Ge

Радиационно-химический метод восстановления ионов металлов:

При радиолизе воды в водном пуле мицеллы образуются следующие короткоживущие частицы и стабильные продукты:

$$H_2O \rightarrow e_{aq}^-, H_{aq}^+, OH_{aq}^-, H', OH', O, H_2, H_2O_2,$$
 (1)

при этом важно что  $e_{aq}^-$  и атомарный Н° являются уникальными восстановителями,  $E_{o}$  (~-2.9 В). Радикал ОН° — сильный *окислительный* агент, поэтому согласно реакции (2):

OH + 
$$C_2H_5OH \rightarrow CH_3C'HOH + H_2O$$
  
 $(\kappa = 1.6 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1})$  (2)

образуется — гидроксиэтильный радикал  $H_3C$  HOH с восстановительными свойствами. Поэтому водимая добавка спирта приводит не только к снижению содержания ОН радикалов,

Спектры оптического поглощения (ОП), электронного плазмонного резонанса, наноразмерных частиц измеряли в диапазоне 190-900 нм с использованием спектрофотометра "Hitachi U-3310"; кварцевых кювет длиной оптического пути 1.0 мм. Раствором сравнения был 0.15 М раствор АОТ в изооктане. Измерение спектров ОП проводилось после вскрытия ампул в присутствии кислорода воздуха при комнатной температуре. Спектры люминесценции ОМР НЧ Ge регистрировали с помощью флюориметра "Hitachi U-3000" (кварцевые кюветы, 1 = 10 мм). Размеры HЧ Ge определялись методом атомносиловой микроскопии – приборы EnviroScope и MultiMode (Bruker) с использованием кремниевых кантилеверов NSG 01(NT-MDT).

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Подготовка ОМР для синтеза НЧ Ge

#### **H4 Chem** [23]:

#### Химический метод

(в присутствии флавоноида, Qr)

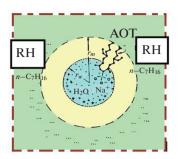
 $Ge^{n+}/H_2O \rightarrow Qr/0.15$  М АОТ/изооктан → солюбилизация в присутствии  $O_2$ ,

→ Chem HY Ge

но и к увеличению выхода формирования НЧ металлов.

# Химический метод восстановления ионов металлов

Для выяснения влияния природы флавоноидов на формирование НЧ Ge Chem были выбраны: кверцетин, Qr, пентагидроксифлавон, и дигидрокверцетин DHQr, дигидропентагидроксифлавон. Ранее [8, 23] было показано, что формирование НЧ металлов в ОМР в присутствии Qr основано на способности ионов металлов и молекулярного кислорода к образованию обратимых комплексов с частичным переносом заряда [Qr $^{\delta+}$ ... $Me^{n+}$ ... $O_2^{\delta-}$ ]. Было высказано предположение, что формирование наночастиц металлов в Chem — синтезе в обратимомицеллярных системах происходит за счет внутримолекулярного переноса электрона в тройном комплексе, который способствует восстановлению ионов металлов и дальнейшему формированию НЧ металлов. Образование и пре-



**Рис. 1.** Схема обратной мицеллы:  $r_m$  — радиус мицеллы,  $r_w$  — радиус пула RH-изооктан R<sub>8</sub>H<sub>18</sub>; AOT-ПАВ: (2-ethylhexylsulfosuccinate Na  $\omega = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{AOT}, r_{\text{w.p.}} \sim k \times \omega, k = 1.5 \ [20].$ 

вращения комплексов с различными металлами с флавоноидами в водно-спиртовых растворах регистрируется спектрофотометрически по батохромному смещению полосы оптического поглощения Qr в присутствии ионов металлов и по изменению потенциала восстановления молекулы кислорода в этих растворах [28]:

$$pMe^{m+}$$

$$[nQr^{\delta+}...mO_2^{\delta-}] \to [nQr^{\delta+}...mO_2^{\delta-}...pMe^{m+}] ,$$

$$\Delta \lambda = 10-15 \text{ hm}; \quad \Delta \lambda \sim 20-45 \text{ hm (для Ge}^{n+})$$

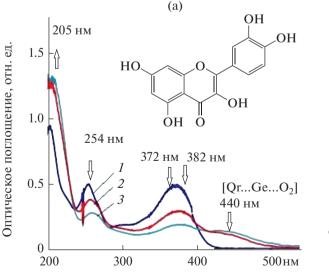
$$[Qr^{\delta+}...O_2^{\delta-}] [Qr^{\delta+}...O_2^{\delta-}...Me^{m+}] \to$$

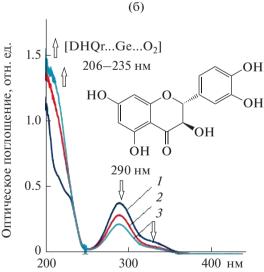
$$\to Me^0 \to ...Me_n^m +$$

$$(3)$$

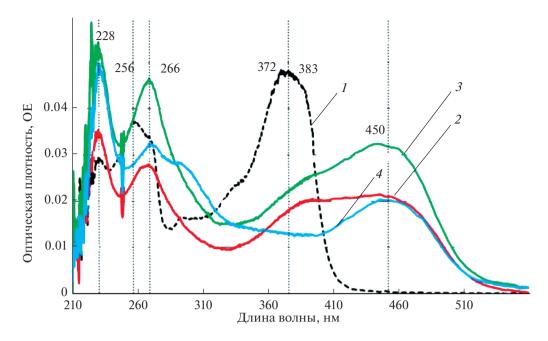
Методом инверсионной вольтамперометрии было показано, что комплексы  $[Qr^{\delta^+}\dots Q_2^{\delta^-}\dots Me^{m^+}]$  с частичным переносом заряда, обладают более высокими электро-каталитическими и радиопротекторными свойствами.

Результаты сравнения спектрофотометрических исследований Ge-органических комплексов с Or и DHOr в водно-спиртовых растворах представлены на рис. 2. Показаны изменения спектров оптического поглощения водно-спиртовых (40% этанол) растворов 200 мкМ Qr (а) и 200 мкМ DHQr (б) в зависимости от соотношения добавленного количества водных растворов эниогерма. Как можно видеть, при формировании металлооксокомплексов с Ог снижается интенсивность характерных полос поглощения  $Or(\lambda \sim 254 \text{ нм})$ и ( $\lambda \sim 372$  нм), но появляется новая полоса ( $\lambda \sim 450$  нм). В спектрах поглощения с DHQr — снижается интенсивность основой полосы (290 нм), но полосы поглощения с батохромным смещением в видимой области спектра не появляется. Следует обратить внимание на существенное увеличение интенсивности гамма-полос в УФ-области спектров флавоноидов ( $\lambda$  ~ от 200 до 230 нм) при формировании германиевых оксокомплексов, особенно у DHQr. На рис. 2а интенсивность полосы комплекса [ $\mathbf{Qr}^{\delta +} \dots \mathbf{O}_2^{\delta -} \dots \mathbf{Ge}^{m+}$ ] в У $\Phi$ -области также повышается с увеличением содержания эниогерма, на спектре не указана.





**Рис. 2.** Спектры оптического поглощения растворов флавоноидов (A): 200 мкМ Qr (a) и 200 мкМ (DHQr) в водном растворе 40% этилового спирта в зависимости от соотношения с водным раствором 200 мкМ Эниогерма (B): (A: B): 1:0-I; 1:1-2; 2:1-3.



**Рис. 3.** Спектры оптического поглощения раствора Эниогерм/ $H_2O$  в растворе 200 мкмоль/л Qr/0.15 M AOT/изооктан ([Эн] = 0.136 мМ) в зависимости от времени после введения соли,  $\Delta t$ : 0 ч -1; 5 ч -2; 19 ч -3; 6 сут -4.

# Синтез и физико-химические свойства НЧ Ge Chem в ОМР

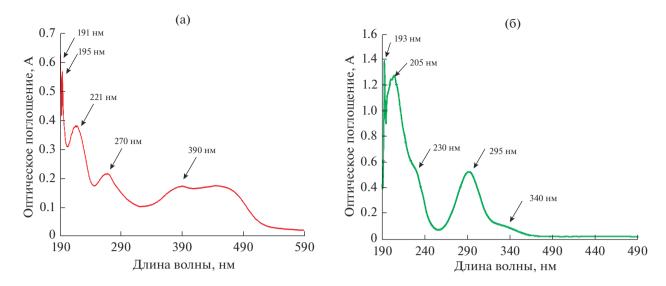
При введении водных растворов Эниогерма в аэробных условиях в водно-органический обратно мицеллярный раствор 0.15 М АОТ/изооктан, содержащий 200 мкМQг, зарегистрировано, как показано на рис. 3, изменение структуры полос поглощения Qr и появление поглощения комплексов [Qr $^{\delta+}$ ... $Q_2^{\delta-}$ ... $Ge^{m+}$ ] при  $\lambda \sim 450$  нм. Одновременно регистрируется рост интенсивности плохо разрешенной узкой полосы в УФ-области ( $\lambda \sim 215-228$  нм), связанной с образованием H4 Ge Chem.

Спектр исходного ОМР кверцетина (пунктир) в присутствии кислорода имеет две характерные полосы с дублетным разрешением полос  $(\lambda_1 \sim 260-266 \text{ нм})$  и  $(\lambda_2 \sim 372-383 \text{ нм})$ , пики с батохромным смещением при 266 и 383 нм — за счет поглощения оксокомплекса [Qr...O<sub>2</sub>]. Широкие полосы поглощения при λ ~ 460 нм и интенсивностью, зависящей от времени синтеза, принадлежат германиевым оксокомплексам с Qr [Qr...Ge...O<sub>2</sub>]. В спектрах 2 и 3 сохранились полосы поглощения оксокомплекса Qr, а в спектре 4, более низкой интенсивности, четко регистрируется полоса металлооксокомплекса Qr. Полосы в УФ-области, полностью неразрешенные; пики с  $\lambda_{\text{max}} \sim 221-228$  нм связаны с поглощением НЧ Ge. Теоретические расчеты [29] подтверждают, что

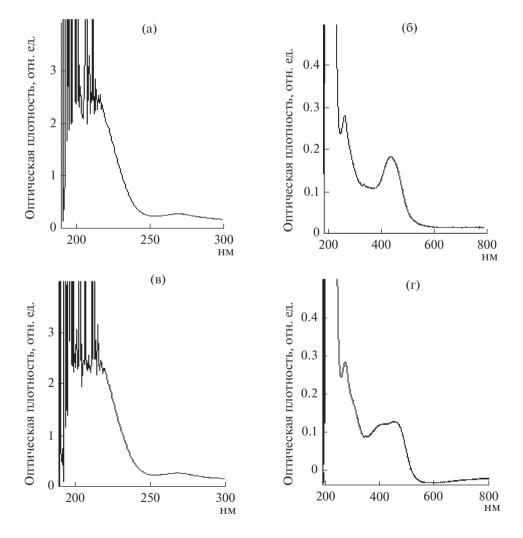
многие наночастицы металлов могут иметь плохо разрешенные полосы в УФ-части спектра при ( $\lambda$  < 200 нм). Вторая полоса при  $\lambda_{max}$  ~ 266 нм — предположительно, НЧ оксида,  $GeO_2$ , образование и физические свойства которых обсуждались в работе [30].

Для сравнения на рис. 4а представлены спектры ОП образцов НЧ GeChem в OMP 200 мкМ Qr (Эн) и на рис. 4б — в OMP 200 мкМ (**DHQr**), зарегистрированные через 5 ч после введения раствора соли эниогерма до концентрации в OMP, [Эн]омр = 0.136 мМ.

Представленные результаты показывают, что структура флавоноида влияет на механизм формирования НЧ Ge в ОМР. Можно видеть, что небольшие различия в структуре молекул флавоноидов Qr и DHQr (структурные формулы на рис. 2) изменили характер перестройки соответствующих металлокомплексов в ОМР, что повлияло на спектральные характеристики полос поглощения НЧ Ge не только в УФ, но и видимой области спектра. В OMP с DHQr отсутствует полоса поглощения GeO<sub>2</sub>. Из-за наложения исходных спектров Qr и его комплексов проследить кинетику разных стадий формирования НЧ Ge затруднительно. Однако, сравнение спектров НЧ GeChem со спектрами НЧ GeRadChem и с результатами АСМ-измерений, позволяют подтвердить формирование НЧ Ge и их поглощение в УФ-области [29].



**Рис. 4.** Сравнение спектров ОП ОМР (0.15 M AOT/изооктан) в присутствии 200 мкМ Qr (a) и 200 мкМ DHQr (б) через 5 ч после введения водного раствора [ $\Im$ H]<sub>ОМР</sub> = 0.136 мМ при значении  $\omega$  = 5.0.



**Рис. 5.** Спектры ОП 100 мкМ Qr OMP через 19 час после добавления эниогерма (En) - (a) и (б) и герматронола (Germ) - (в) и (г); концентрации при  $\omega = 5.0$  равны 0.136 мМ.

Кроме двух видов флавоноидов, были использованы две разные водорастворимые соли германия для синтеза НЧ Ge. Как уже было сказано, для снижения дефицита Ge в организме человека наиболее перспективным представляется применение водорастворимых комплексов герматронола с поликарбоновыми кислотами. Из них наиболее изучен эниогерм, комплекс с лимонной кислотой. Более того, обнаружено [6], что его исходные соединения, вступая в топохимическую реакцию, образуют водорастворимые комплексы. Самостоятельный интерес представляет вопрос есть ли отличие в механизме формирования наночастиц Ge на основе герматранола (Germ) и его комплекса эниогерма (Еп). Спектры оптического поглощения ОМР, содержащих по 100 мкМ Qr, через 19 час после добавления эниогерма и герматронола при концентрации [ $Ge^{+7}$ ]  $_{OMP} = 0.136$  мМ в соответствии с ( $\omega = 5.0$ ) показаны на рис. 5.

Можно видеть, что в УФ-области регистрируются интенсивные полосы НЧ Ge в обоих образцах, несколько различающиеся по структуре полос. В структуре полос, отвечающих за поглощение Qr и его промежуточных комплексов с  $O_2$  и германием, есть *отличие*. В спектре раствора с герматранолом сохраняется полоса оксокомплекса кверцетина ( $\lambda \sim 380$  нм), а в спектре оптического поглощения OMP с эниогермом — только полоса тройного комплекса [Qr... $O_2$ ...Ge]. Вопрос этого различия заключается в структуре солей германия и в кинетике процесса восстановления ионов Ge в самом комплексе.

Расшифровка тонкой структуры полос поглощения в УФ-области НЧ Ge (En) и НЧ Ge (Germ) требует дальнейших теоретических и экспериментальных исследований и с одновременным сравнением функциональной активности наноструктур.

#### ACM-исследования HY GeChem

Данные АСМ измерений размеров НЧ, изображений и гистограмм топографического распределения по размерам НЧ Ge Chem (Qr) и НЧ Ge Chem (DHQr) на основе солей эниогерма представлены на рис. 6а и 6б, соответственно. Спектры ОП на рис. 4.

Можно видеть, что небольшое различие в структуре молекул флавоноидов Qr и DHQr влияет и на характер перестройки соответствующих металлокомплексов в ОМР, и на спектральные характеристики НЧ Ge, которые имеют полосы

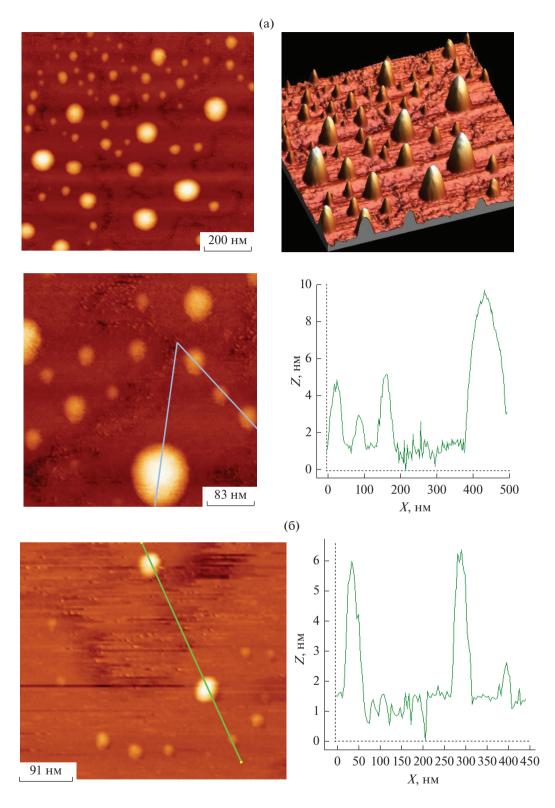
поглощения в УФ-области. Из-за наложения исходных спектров Qr и его комплексов проследить кинетику разных стадий затруднительно. Однако, результаты сравнения со спектрами НЧ GeRadChem и данных ACM измерений позволяют дополнительно подтвердить формирование в ОМР наночастиц Ge Chem. размерами от ~1 до ~8 нм.

#### Спектрофотометрические исследования образования HY Ge RadChem

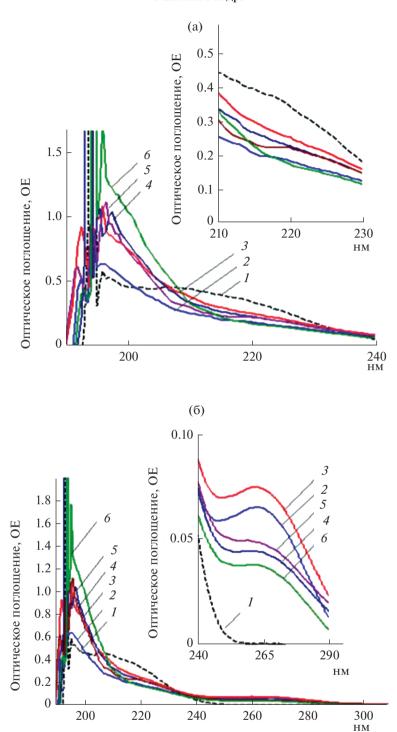
При радиационно-химическом восстановлении ионов Ge для приготовления образцов в OMP 0.15 M AOT/изооктан добавляли водный раствор соли эниогерма ([Ge $^{+7}$ ] = 0.136 M) в соответствии со значением  $\omega$  = 5.0; затем образцы солюбилизировали ультразвуком (5—10 мин), вакуумировали или насыщали ~30 мин гелием для удаления кислорода, герметизировали. Облучение растворов проводилось при использовании установки РХМ- $\gamma$ -20 Соб0 РХТУ им. Д.И. Менделеева при мощности дозы 0.08 Гр/сек. Один необлученный образец хранился без доступа света при  $T_{\text{комн}}$ .

Спектры контрольного и образцов, облученных при дозах от 2 до  $10~\rm kTp$ , зарегистрированные через 7 дней после воздействия гамма излучения, представлены на рис. 7а и 7б. В спектре оптического поглощения необлученного образца (D=0) регистрируется интенсивная полоса в УФ-области ( $\lambda_{\rm max} \sim 195~\rm hm$ ) и слабо разрешенная полоса при  $\lambda_{\rm max} \sim 220~\rm hm$ . В спектрах всех облученных образцов зарегистрированы широкие полосы малой интенсивности с четким максимумом при 265 нм НЧ  ${\rm GeO}_2$ , в соответствии с ранее представленными в работе [30].

Спектры (пунктирная линия), представленные на рис. 7а и 76 ( $\lambda_{\text{мах}} \sim 210$  нм), отвечают образцу исходного необлученного раствора ОМР при  $\omega = 5.0$  и концентрацией [Эн]<sub>ОМР</sub> = 0.136 мМ; время регистрации оптического поглошения, как у облученных образцов. Полученные данные позволяют сделать вывод, что формирование НЧ Ge, без участия катализатора или воздействия ионизирующего излучения, происходит за счет процесса "самоорганизации", SA [31-33]. Важно отметить, что тонкая структура спектров НЧ Ge SA отличается от спектров НЧ Ge RadChem в УФобласти ( $\lambda \sim 196$  нм и  $\lambda \sim 215$  нм). В ранее опубликованных работах было показано, что процесс "самоорганизации" наночастиц в ОМР возможен за счет первичных актов восстановления ионов



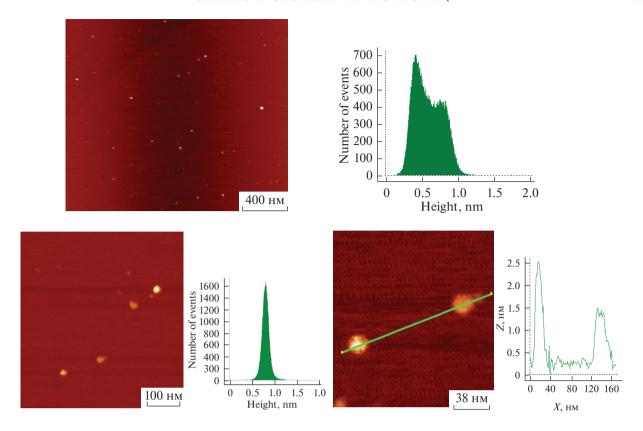
**Рис. 6.** (а) АСМ изображения и гистограммы топографического распределения по размерам ( $\omega_{OMP}=5.0$ ) НЧ Ge Chem/Qr. Размеры НЧ GeChem (2–5) нм и (4–10) нм. Крупные частицы имеют почти правильную сферическую форму. (б) АСМ изображения и гистограммы топографического распределения НЧ Ge по размерам ( $\omega_{OMP}=5.0$ ) Chem/DHQr. Размеры наночастиц германия ~2 и ~ 6 нм.



**Рис. 7.** Спектры оптического поглощения раствора 0.15 M AOT/изооктан в присутствии водного раствора ([Эн] = 0.136 мМ) в зависимости от дозы облучения, кГр: I - 0; 2 - 2; 3 - 4; 4 - 6; 5 - 8, 6 - 10.

металлов лабильными заряженными частицами *поляризованной* воды ("Exclusion Water") в водных пулах обратных мицелл [34]. На рис. 76 (вставка) более четко представлена зависимость интенсив-

ности полосы поглощения  $H4 GeO_2$  от дозы обучения образцов; оксид Ge образовался за счет присутствия следов кислорода в инертном газе He. Обращает внимание нелинейный характер



**Рис. 8.** АСМ изображения и гистограммы топографического распределения НЧ Ge по размерам ( $\omega_{\text{OMP}} = 5.0$ ), D = 0 кГр. Размеры зафиксированных НЧGe, в нескольких образцах составляют от 0.5 до 8.0 нм.

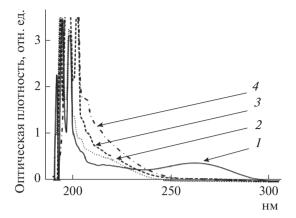
этой зависимости от дозы. Более того, при низких дозах (2 и 4 кГр) интенсивность полосы поглощения ( $\lambda_{\text{мах}} \sim 265$  нм) увеличивается, а при следующих дозах наблюдается снижение интенсивности этой полосы. При дозе образца (10 кГр) интенсивность по сравнению с максимальным значением (4 кГр) уменьшается в  $\sim 2$  раза. С другой стороны, интенсивность полосы поглощения НЧ Ge образца (10 кГр) в УФ-области спектра ( $\lambda_{\text{мах}} \sim 194-196$  нм) достигает максимального значения при самом низком значении интенсивности полосы оксида.

В качестве дополнения по оптическим свойствам НЧ Ge, полученных при использовании разных реакций восстановления ионов Ge в водно-органических OMP, необходимо подчеркнуть, что ранее в работе [35] было уделено большое внимание обсуждению синтеза и свойств коллоидных нанокристаллов Ge. Нанокристаллы Ge размером (2–10 нм) были определены с помощью измерений (on-line) ВЭЖХ, спектроскопии и др. методами. Важно, что интенсивности полос поглощения нанокристаллов Ge размером 2.0 нм и 2.5 нм (в органических растворителях), зарегистрированные в УФ-области <250 нм, имели также

высокие значения, за пределами измерений использованных спектрофотометров.

Представленные на рис. 8 результаты АСМизмерений НЧ Ge SA подтверждают наличие НЧ Ge, формирование которых прошло в режиме "самоорганизации". Размеры НЧ Ge SA более крупные, чем НЧ Ge RadChem, результаты АСМ последних в зависимости от дозы будут представлены позже.

С целью выяснения возможного формирования НЧ Ge при использовании высоких мощностей дозы ионизирующего излучения, что важно для увеличения мощности процессов объемного модифицирования материалов наночастицами, был использован ускоритель высокоэнергетических электронов УЭЛВ-10-10-Т-1 с энергии 7—10 МэВ. Мощность дозы облучения составляла  $3 \ \kappa \Gamma p/c$ , доза облучения от 10 до 30  $\kappa \Gamma p$  [34]. На рис. 9 представлены спектры оптического поглощения ОМР Эн/H<sub>2</sub>O в 0.15 М АОТ/изооктан ([Эн] = 0.136 мМ) в зависимости от дозы облучения: 10; 20; 30  $\kappa \Gamma p$  Один образец при дозе 10  $\kappa \Gamma p$  облучен в присутствии кислорода воздуха, остальные — в анаэробных условиях.



**Рис. 9.** Спектры оптического поглощения растворов облученных образцов  $\Im$ H/ $^{1}$ P $_{2}$ O/0.15 M AOT/изооктан ([ $\Im$ H]OMP = 0.136 мМ при  $\omega$  = 5.0) в зависимости от дозы облучения: 10 кГр – I (в присутствии  $O_{2}$ ), 10 кГр – I (в присутствии IPacтвор сравнения 0.15 M AOT/изооктан, кварцевая ячейка, I = 1.0 мм.

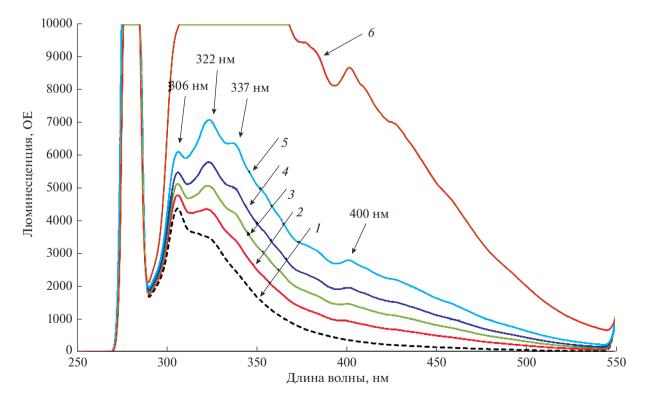
В спектре образца I в присутствии  $O_2$  четко регистрируется полоса поглощения НЧ оксида  $GeO_2$  ( $\lambda_{max} \sim 265$  нм). Важно, что в УФ-области регистрируется снижение интенсивности полосы при  $\lambda_{max} \sim 195$  нм и интенсивности слабо разрешенных пиков в области 210-225 нм. В деаэриро-

ванных образцах НЧ Ge с увеличением дозы облучения образцов повышается интенсивность полосы НЧ Ge в области  $\sim$ 195—220 нм. Можно отметить на спектрах 3 и 4 рост интенсивности полосы 200-250 нм с тремя узкими разрешенными пиками.

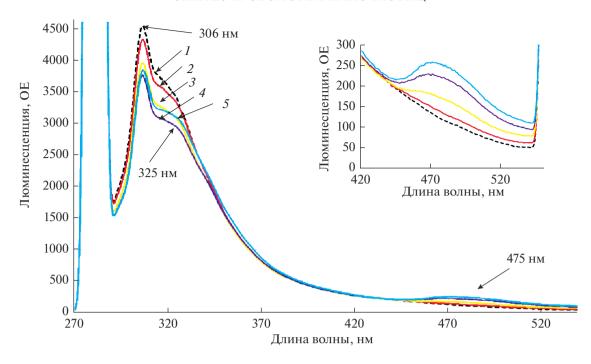
Следовательно, механизм формирования НЧ Ge сохраняется и при больших дозах облучения образцов ускоренными электронами, что подтверждает возможности расширения использования радиационно-химических нанотехнологий в современной наноиндустрии.

#### Люминесценция ОМР НЧ Ge RadChem

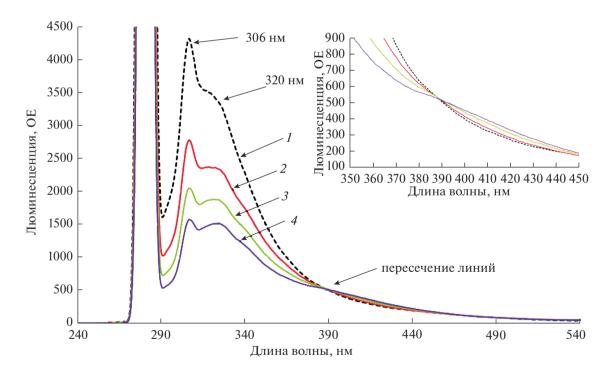
Исследуемые образцы облучались при использовании установки РХМ- $\gamma$ -20 Со<sup>60</sup> (мощность дозы 0.08 Гр/с, Т<sub>комн</sub>). Спектры оптического поглощения ОМР НЧ Ge RadChem представлены на рис. 6. Для измерения люминесценции образцы, облученные при D=6 кГр, объемом от 50 мкл до 1 мл помещались в кварцевую кювету l=10 мм, содержащую 1 мл раствора 0.15 М АОТ/изооктан. Спектры люминесценции исходного раствора 0.15 М АОТ/изооктан и после добавления разных объемов ОМР НЧ Ge RadChem (w=5.0) пред-



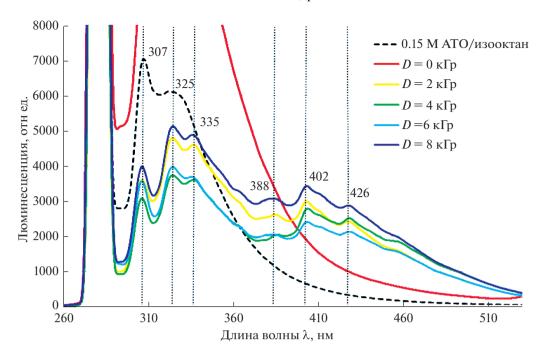
**Рис. 10.** Спектры люминесценции исходного раствора 0.15 М АОТ/изооктан (1.0 мл) - 1 и после добавления разных объемов ОМР НЧ Ge RadChem, мкл: 50 - 2, 100 - 3, 150 - 4, 250 - 5, 1.0 мл ОМР НЧ Ge RadChem - 6.



**Рис. 11.** Спектры люминесценции/исходного раствора 0.15 М АОТ изооктан (1.0 мл) - I и изменения после добавления разных объемов ОМР НЧ Ge Chem (Qr), мкл: 50 - 2, 100 - 3, 150 - 4, 250 - 5. Длина волны возбуждающего света 280 нм. Вставка: изменение полосы поглощения при  $\lambda_{\text{мах}} \sim 475$  нм.



**Рис. 12.** Спектры люминесценции исходного раствора 0.15 М АОТ/изооктан (1.0 мл) -1 и после добавления разных объемов ОМР НЧ Ge Chem (DHQr), мкл: 50-2, 100-3, 150-4. Длина волны возбуждающего света 280 нм. Вставка: полос поглощения при  $\lambda_{\rm max} \sim 410$  нм.



**Рис. 13.** Спектры люминесценции раствора (1 мл) Эниогерм/ $H_2O$  в растворе 0.15 М AOT/изооктан ([Эн] = 0.136 мМ) в зависимости от дозы облучения: 0; 2; 4; 6; 8. Длина волны возбуждения 280 нм.

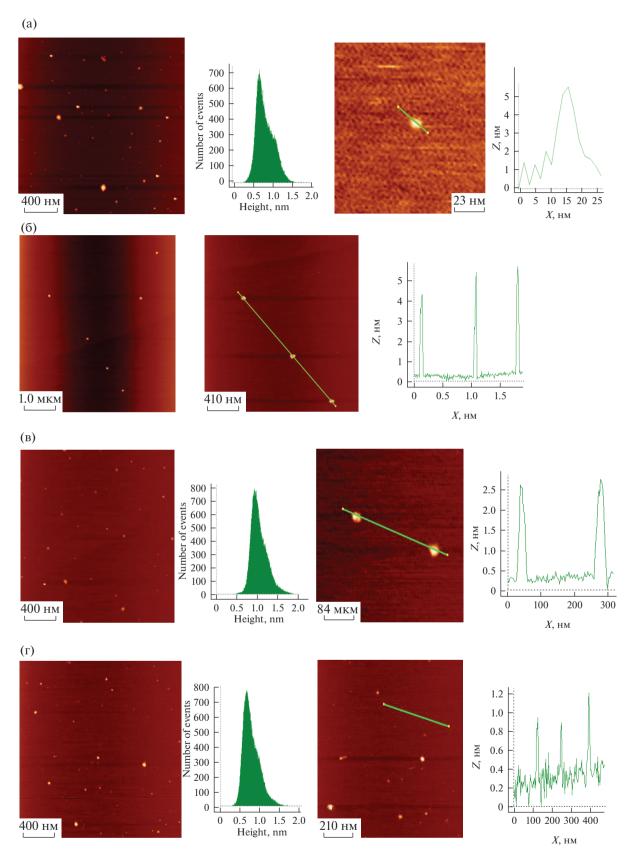
ставлены на рис. 10. Длина волны возбуждения — 280 нм.

Представленные результаты позволяют сделать вывод о том, что HЧ GeRadChem обладают интенсивной люминесценцией, имеющей несколько слаборазрешенных пиков в области от  $300\,\mathrm{до}\,550\,\mathrm{нм}\,\mathrm{c}\,\lambda_{\mathrm{max}}$  широкой полосы ~350 нм. Интенсивность люминесценции возрастает почти пропорционально с вводимым количеством НЧ Ge. Слабое разрешение спектров ОМР НЧ Ge

можно отнести к формированию различающихся наночастиц по форме или размерам, согласно данным работ [35—38]. Важно отметить, что положение "пиков" и структура спектров сохраняется для всех образцов, отличающихся концентрацией НЧ Ge, также пики полос люминесценции исходного раствора 0.15 M AOT/изооктан при  $\lambda_{\text{Max}} \sim 306$  и  $\sim 322$  нм и отсутствие тушения люминесценции НЧ Ge RadChem при увеличении их концентрации.

Таблица 1. Размеры НЧ Ge

Образцы НЧ Ge, $D$ , кГр	Размеры зафиксированных частиц, $d$ , нм	Преобладающий размер частиц, $d$ , нм		
Ge Chem (Qr)	2, 6, ~8	4, 6		
Ge Chem (DHQr)	2, 2.5 и ~6	2, 5		
GeRadChem, $D = 0$ (SA)	0.5, 2.5, ~6	1, 6		
GeRadChem, $D = 2.0$	0.5-~8	1, 4, 2.5		
GeRadChem, $D = 4.0$	0.5-~7	2, 4		
GeRadChem, $D = 6.0$	0.5-6.5	1.2; 2.5		
GeRadChem, $D = 8.0$	0.5-6.0	0.7, 1, 2		
GeRadChem, $D = 10.0$	0.5 до 4	1, ~2		



**Рис. 14.** (а) АСМ изображения и гистограммы топографического распределения НЧ Ge по размерам ( $\omega_{\rm OMP}$  = 5.0) Radchem, D = 2 кГр. Преобладающие размеры НЧ от 0.5 до 5 нм. (б) АСМ изображения НЧ Ge RadChem (D = 4 кГр). Размеры НЧ от 0.5 до 6 нм. (в) АСМ изображения Radchem, D = 6 кГр. Размеры: от 0.5 до 3 нм. (г) АСМ изображения по размерам ( $\omega_{\rm OMP}$  = 5.0) НЧ Ge Radchem, D = 10 кГр.

При сравнении этих данных с результатами по люминесценции ОМР НЧ Ge Chem (рис. 11) обнаружено резкое отличие. Зарегистрировано снижение интенсивности,  $I_{\text{люм}}$ , раствора 0.15 М АОТ/изооктан ( $\lambda_{\text{max}} \sim 306$  нм) при добавлении разных объемов ОМР НЧ Ge RadChem. Обнаружено возрастание интенсивности новой полосы при  $\lambda_{\text{max}} \sim 470$  нм.

Другой характер изменения спектра люминесценции раствора 0.15 М AOT изооктан после добавления ОМР НЧ Ge Chem (DHQr) представлен на рис. 12. После введения 150 мкл ОМР НЧ Ge интенсивность люминесценции 0.15 М AOT изооктан при  $\lambda = 306$  нм снижается в 3 раза. Относительное увеличение за счет люминесценции НЧ Ge наблюдается при  $\lambda > 300$  нм.

Несмотря на сложный характер спектров люминесцении, Lum HЧ Ge, можно считать, что снижение интенсивности полосы Lum OMP 0.15 М АОТ/изооктан в спектрах всех образцов за счет HЧ Ge, а интенсивная люминесценция в области 310-530 нм принадлежит самим НЧ Ge. Фотолюминесценцию GeNPs в зависимости от размеров в области от 420 до 480 нм наблюдали в работе [30]. Как показано на рис. 13, с увеличением дозы облучения (от 2 до 4 кГр) интенсивность люминесценции снижается, а при дальнейшем увеличении дозы повышается без явного изменения структуры спектров. Нужно иметь в виду, что под воздействием излучения, сформированные наночастицы могут изменять свои размеры, форму. Вопрос высокого значения интенсивности образца ОМР НЧ Ge SA по сравнению с образцами ОМР НЧ Ge RadChem и ОМР НЧ GeChem требует теоретических расчетов энергетических состояний этих наноструктур.

#### ACM-исследования НЧ GeRadChem

АСМ изображения с топографическим анализом поверхности для наночастиц германия в ОМР 0.15 М АОТ/изооктана ( $\omega_{OMP} = 5.0$ ) представлены на рис. 14a, 14б.

Для образцов, облученных при D=10 кГр, характерно наличие как крупных, так и очень мелких наночастиц с размерами от 0.5 до 4 нм. АСМ изображения и гистограммы топографического распределения НЧ Ge по размерам ( $\omega_{\text{OMP}}=5.0$ ), D=0 кГр показаны на рис. 6. В табл. 1 представлены данные обработки размеров и изображений НЧGe, полученных радиационно-химическим, химическим и SA методами, на основании АСМ-измерений.

Как видно частицы, полученные химическим способом, значительно крупнее, чем при радиационно-химическом синтезе. На основании полученных результатов можно проследить влияние дозы облучения на размер получаемых частиц. С возрастанием дозы облучения до 4 кГр происходит рост размеров наночастиц. Но при дальнейшем повышении дозы наблюдается уменьшение размеров, возможно, это связано с тем, что длительное воздействие ионизирующего излучения приводит крупные НЧ Ge к их частичному разрушению на более мелкие.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Применение разных методов синтеза и детектирования НЧ Ge, определения их оптических свойств размеров позволило получить результаты по выяснению механизма формирования НЧ в зависимости от дозы облучения, концентрации компонентов обратно мицеллярных растворов, размера водного пула, времени хранения образцов, определены условия контролируемого и управляемого синтеза стабильных НЧGe. На основании полученных результатов сделан вывод о важной роли процессов самоорганизации при формировании НЧ германия в обратных мицеллах.

Полученные данные по синтезу, физико-химическим свойствам стабильных НЧ Ge в обратно мицеллярных растворах имеют важное значение не только для электроники и нанофотоники, но и для медицины и биотехнологии, поскольку они являются близкими моделями самоорганизующихся систем в биологии и медицине. Некоторые металлы, включая Ge, признаны эссенциальными для нормальной жизнедеятельности живых систем. В живых организмах часть германия может быть в форме наночастиц, функциональная активность которых отлична от германия и в ионной форме, и в виде оксокомплексов с природными соединениями.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Asai K. Organic Germanium. Miracle Cure. 1980. 84 p.
- 2. Лукевич Э.Я., Гар Т.К., Игнатович Л.М., Миронов В.Ф. Биологическая активность соединений германия. Рига. "Зинатне". 1990. 191 с.
- 3. Башкирова С.А., Доскоч Я.Е., Бессонов А.Е., Березовская И.В., Калмыкова А.Е. Возможности сочетанного применения биологически активного вещества органического соединения германия и нестероидных противовоспалительных пепаратов // СВОП. 2009. № 9. С. 61–65.

- 4. *Исаев А.Д.*, *Башкирова С.А*. Патент RU2293086. Приоритет 2005.
- 5. Ревина А.А., Башкирова С.А., Доскоч Я.Е., Зайцев П.М. Антиоксидативная активность нового германий-органического комплекса "Эниогерм" // Труды конференции по проблеме "Окисление, окислительный стресс, антиоксиданты", ИХФ им. Н.Н. Семенова РАН. М. 2008. С. 269.
- Королев Ю.М., Башкирова С.А. Топологическая реакция герматранола с лимонной кислотой // Докл. АН. 2010. Т. 453. № 6. С. 764—766.
- 7. Ревина А.А., Башкирова С.А., Зайцев П.М. Новые германийорганические комплексы с поликарбоновыми кислотами: полифункциональные антиоксиданты. Материалы V Российской научнопрактической конференции "Актуальные проблемы нанобиотехнологии" Москва, РАЕН. 2009. С. 115, 116.
- Ревина А.А., Зайцев П.М. Роль ранних стадий активирования молекулярного кислорода в биологической и каталитической активности природных антиоксидантов фенольной природы // Электрохимия. 2012. Т. 48. № 3. С. 1–6.
- 9. Ming-Hsing Lin, Nsu-Sheng, Pei-Ming Yang, Meng-Yen Tsai, Tson-Pyng Perng, Lin-Yuan Lin. Comparison of organic and in organic germanium compounds in-Cellular radiosensitivity and preparation of germanium nanoparticles as a radiosensitizer // Int. J. Radiat. Biol. 2009. V. 85. № 3. 2009. P. 214—220.
- Faraday M. // Colloidal Au. M. Phil. Trans. Roy. Soc. 1857. V. 147. P. 145.
- 11. Frumkin A. Trans. Farad. Soc. 1935. V. 31. P. 69.
- 12. Bach N., Balaschova N. // Acta Physicochimica USSR. 1935. V. 3. 7, 9.
- Бах Н.А., Раков А.А. Электрохимия Рt-золей. Природа электропроводности золей. Ж.Ф.Х. 1937.
   Т. 10. Вып. 1. С. 18.
- 14. *Русанов А.И*. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Монография. Изд-во "Химия". Ленинградское отделение. 1967 г. 388 с.
- 15. *Морохов И.Д., Трусов Л.И.* УДМ. М.: Атомиздат. 1977.
- 16. Feynman R. Feynman's Vision and the Birth of Nanotechnology. September 2007. MRS Bulletin 32(09): 718–725.
- Henglein A., Lilie J. Reactivity of Silver Atoms in Aqueous Solutions. II. Pulse Radiolysis Study // Ber. Buns. Phys. Chem. 1978. V. 82. P. 1335.
- Ershov B.G., Janata E., Henglein A. // J. Phys. Chem. 1993. P. 339.
- 19. *Yee Ch.K., Jordan R., Ulman A., White H., King A., Ra-failovich M., Sokolov J.* Novel one- phase synthesis of thiol-functionalised gold, fnd iridium nanoparticles using superhydride // Langmuir. 1999. V. 15. № 10. P. 3486–3491.

- 20. *Pileni M. P., Zemb T., Petit C.* Solubilization by reverse micelles solute localization and structure perturbation // Chem. Phys. Lett. 1985. V. 118. № 4. P. 414—420.
- 21. Докучаев А.Г., Мясоедова Т.Г., Ревина А.А. Влияние различных факторов на образование наноагрегатов Ag в обратных мицеллах // XBЭ. 1997. Т. 31.
- Ревина А.А. Патент РФ № 2322327. Препарат наноструктурных частиц металлов и способ его получения. Бюл. № 11. 20.04.2008.
- Ревина А.А. Патент РФ № 2312741. Препарат наноразмерных частиц металлов и способ его получения. Бюл. № 35. 20.12.2007.
- Nicolis G., Prigogine I. Self-Organization in Nonequilibrium Systems / John Wilei & Sons, N.Y. 1977.
- 25. Структурная самоорганизация в растворах и на границе фаз / Отв. ред. А.Ю. Цивадзе. М: Изд-во "ЛКИ", 2008.
- 26. Grzelczak Marek, Vermant Jan, Furst Eric M. et al. // www.acsnano.org. AcsNano. 2010. V. 4. № 7. P. 3591.
- 27. *Ревина А.А., Суворова О.В., Павлов Ю.С., Тытик Д.Л.* Роль процессов самоорганизации при формировании наночасти железа в обратных мицеллах // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55. № 4. С. 1—7.
- 28. *Ревина А.А*. Адсорбция и окислительные процессы в современной нанотехнологии // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2009. Т. 45. № 1. С. 58—63.
- Creighton J. Alan., Eadon Desmond G. / Ultraviolet-Visile Absorption of the Colloidal Metallic Elements. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1991.V. 87(24). P. 3881

  3891.
- 30. Xing Chen, Quan Cai, Jing Zhang, Zhongiun Chen, Wei Wang, Ziyu Wu, Zhonghua Wu. Synthesis and growth of germanium oxide nanoparticles in AOT reversed micelle // Materias Letters. 2007. V. 61. P. 535–537.
- 31. Liu Jun, Liang Changhao, Tian Zhenfei, Zang Shuyuan, Shao Guosheng. Spontaneous Growth and Chemical Reduction Ability of Ge Nanoparticles // Sci. Rep. 2013. V. 3. P. 1741. https://doi.org/10.1038/srep01741
- 32. Prabakar S., Shiohara A., Yanada S., Fujioka K., Yamamoto K., Tilley R.D. Size controlled Synthesis of germanium nanoparticles by hydride reducing agents and their biological applications // Chemistry of Materials, 2010. V. 22. № 2. P. 482–486.
- 33. *Tsivadze A. Yu.*, *Revina A.A*. The Self-Assembly of Metal Nanoparticles in Reverse Micellar Solutions XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry (Saint Petersburg, Russia, 2019).
- Revina A.A. Properties of Water in Reverse Micelles // Physics of Wave Phenomena. 2020. V. 28. № 2. P. 176– 181.
- 35. *Кузнецов М.А.*, *Ревина А.А.*, *Павлов Ю.С.*, *Чекмарев А.М.* Влияние дозы облучения на формирование и физико-химические свойства наночастиц германия // X Конф. молодых ученых ИФХЭ РАН "ФИЗИКО-

- ХИМИЯ-2015", Тезисы ИФХЭ РАН, Москва, 2015. С. 105-106.
- 36. Shirahata Naoto, Hirakava Daigo, Masuda Yoshitake, and Sakka Yoshio. Size-Dependent Color Tuning of Efficiently Luminescent Germanium Nanoparticles // ACS Publications. Doi. Org. Langmuir. https://doi.org/10.1021/1a303482s
- Zacharias M., Fauchet P.M. // Appl. Phys. Letter. 1997.
   V. 71(3). P. 380–382.
- 38. Carolan Darrgh, Doyle Hugh. Size Controlled Synthesis of Germanium nanocrystals: Effect of Ge Precursor and Hybride Reducig Agent // J. Nanomaterials. 2015.
- Article ID 506056. 9 p. https://dx.doi.org// 506056 https://doi.org/10.1155/2015
- 39. Wilcoxon J.P., Provencio P.P., Samara G.E. Synthesis and optical properties of colloidal germanium nanocrystals. Physical Review B. 2001. V. 64. № 3. Article ID 035417.
- 40. *Carolan D.*, *Doyle H*. Germanium nanocrystals as luminescent probes for rapid sensitive and label-free detection of Fe<sup>3+</sup> ions. Nanoscale. 2015. V. 7. № 12. P. 5488–5494.

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

УЛК 546.26.162

# РЕНТГЕНОФОТОЭЛЕКТРОННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН ПОСЛЕ ОБРАБОТКИ В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЕ ОКТАФТОРШИКЛОБУТАНА

© 2022 г. В. А. Шелестова<sup>1, \*</sup>, Е. М. Толстопятов<sup>1</sup>, П. Н. Гракович<sup>1</sup>, Л. Ф. Иванов<sup>1</sup>, В. А. Стратанович<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Государственное научное учреждение "Институт механики металлополимерных систем имени В.А. Белого НАН Беларуси", ул. Кирова, 32a, Гомель, 246050 Беларусь

\*e-mail: sheles\_v@mail.ru

Поступила в редакцию 12.07.2021 г. После доработки 26.07.2021 г. Принята к публикации 09.08.2021 г.

Методом РФЭС изучен состав поверхности углеродных волокон после модифицирования в низкотемпературной плазме в среде октафторциклобутана. Показано, что на поверхности углеродных волокон на начальных стадиях обработки (30–60 с) образуются ионные и полуионные связи фтора, а затем формируется покрытие, близкое по составу к политетрафторэтилену, но характеризующееся разветвленной структурой и содержанием кислородных групп. Изучено влияние исходного состояния поверхности углеродных волокон, а именно предварительного окисления, на состав формируемого фторполимерного покрытия.

*Ключевые слова:* рентгенофотоэлектронная спектроскопия, низкотемпературная плазма, углеродные волокна, политетрафторэтилен, октафторциклобутан, плазмохимическая обработка

**DOI:** 10.31857/S0044185622030196

### **ВВЕДЕНИЕ**

Нанесение тонких модиицирующих покрытий эффективный прием придания поверхностям специальных свойств. Наиболее известным и изученным плазменным методом формирования фторопластового покрытия на различных поверхностях является полимеризация тетрафторэтилена:  $CF_2 = CF_2$  [1, 2]. Менее изученным, но более перспективным в практическом применении является электрический разряд в октафторциклобутане (**ОФЦБ**):  $C_4F_8$ . Газоразрядная полимеризация ОФЦБ включает в себя как газофазные, так и гетерофазные стадии, происходит как в объеме реактора, так и на его стенках и различных поверхностях [3]. В плазме фторорганических соединений кроме полимеризации фрагментов молекул исходных соединений и промежуточных фторуглеродов происходят конкурирующие процессы травления подложки активными атомами фтора [3]. Рост полимерной пленки может сменяться ее уменьшением в результате образования обратного потока радикалов, атомов под воздействием плазмы. Установление равновесия и направленность процесса зависит от многих параметров разряда.

Особую важность понимания особенностей такой обработки придаёт необходимость модифицирования объектов со сложной геометрией поверхности, для которых важен положительный эффект на всех участках, включая те, доступ компонентов плазмолиза к которым возможен лишь посредством диффузии по лабиринтным путям. К таким объектам относятся материалы с открытыми порами, волокна, ткани, порошки. В условиях пониженного давления в плазме ряд активных химических частиц обладает достаточно большими временами жизни, что позволяет им участвовать в химических процессах за пределами зоны горения разряда. Эта особенность позволила применить плазменный метод формирования фторполимера не только к плоским открытым поверхностям, но и к образцам в виде тканей, включающих тысячи моноволокон.

Метод плазменной полимеризации фторсодержащих газов используется для модифицирования углеродных волокон (**УВ**), служащих наполнителем при получении антифрикционных композиционных материалов на основе политетрафторэтилена (**ПТФЭ**), для усиления адгезионного взаимодействия волокон с полимером [4, 5].

Для понимания процессов, происходящих при плазмохимической обработке УВ, необходимо

**Таблица 1.** Изменение содержания элементов на поверхности углеродной ткани с увеличением времени плазменной обработки

Время обработки	Содержание элементов, ат. %				
Бреми обработки	С	О	F	другие	
30 c	68.3	15.2	7.6	8.9 (Na)	
60 c	80.3	10.4	9.4	_	
180 c	74.8	10.0	15.2	_	

учитывать особенности их строения. УВ традиционно получают термической обработкой химических или природных органических волокон (полиакрилонитрильных, вискозных), при которой в материале волокна остаются главным образом атомы углерода. Свойства и поверхностное состояние УВ определяются как типом исходного сырья, так и конечной температурой термообработки (КТТО). В результате карбонизации (при КТТО от 800 до 1500°C) происходит образование углеродных структур, сохраняющих волокнистую форму и фибриллярное строение. Термическая обработка при КТТО 1600-3000°C в инертной среде приводит к графитизации, когда количество углерода в волокне достигает 99%, а структура волокна становится подобной графиту [6]. Карбонизованные УВ отличаются большой удельной поверхностью и наличием на ней кислородсодержащих групп. В качестве активных элементов поверхности УВ могут выступать гетероатомы и функциональные группы, а также торцы базисных плоскостей, содержащих атомы углерода с ненасыщенной валентностью.

Поверхность углеродных волокон часто рассматривают как плоскую, состоящую из  $sp^2$ -гибридизированных атомов углерода. Но на поверхности УВ имеются дефекты и остаточные ковалентно-связанные полярные группы [7].

В работе [8] изучен состав покрытия, осажденного в низкотемпературной плазме в среде ОФЦБ на поверхности УВ в течение довольно длительного промежутка времени – 600 с. Это было сделано с целью гарантированного обнаружения слоя фторполимера на УВ. Однако для понимания механизма плазменной полимеризации ОФЦБ необходимо исследовать особенности процесса осаждения покрытия на ранних стадиях, а также кинетику процесса в зависимости от времени. Многие моменты и особенности плазмохимических процессов на поверхности УВ остаются неясными вследствие разнообразия исходных поверхностных состояний углеродных тканевых материалов, а также многообразия образующихся в плазме продуктов деструкции молекул и их высокой химической активностью.

Цель работы — исследование особенностей ранних стадий осаждения покрытий в плазме ОФЦБ с применением метода РФЭС.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектами исследования являлись карбонизованные УВ из гидратцеллюлозного (вискозного) сырья, полученные при КТТО 1200—1300°С. Волокна составляли жгуты, которые, в свою очередь, сплетены в структуру ткани. Часть образцов углеродных тканей предварительно подвергались электрохимической обработке (ЭХО) с целью окисления поверхности.

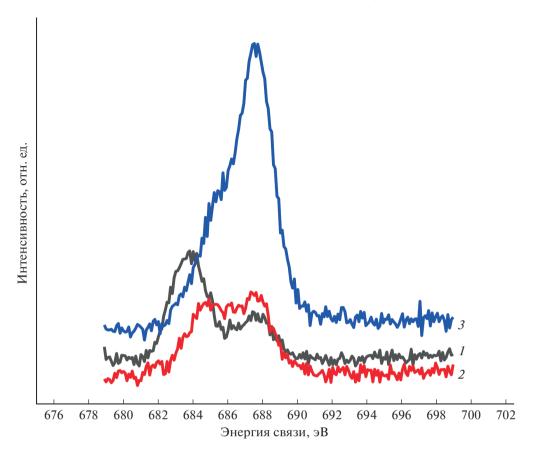
Плазмохимическая обработка (ПХО) образцов углеродной ткани проводилась на вакуумной установке в ВЧЕ-разряде частотой 5.28 МГц при давлении 0.2—20 Па в среде ОФЦБ. Использован ВЧЕ-генератор с выходным напряжением 1 кВ, максимальной мощностью до 100 Вт. Напряжение горения разряда около 0.5 кВ. Поток плазмообразующего газа регулировался системой напуска СНА-2. Контроль толщины пленки осуществлялся с помощью кварцевого резонатора с исходной частотой 8 МГц, которая меняется в зависимости от массы осажденной на нем пленки.

РФЭС-исследование поверхности углеродных материалов проводилось на фотоэлектронном спектрометре ЭС2401. Использован магниевый анод, спектры обработаны по методике [9]. Поверхность углеродных волокон исследовалась на растровом электронном микроскопе S-809 (Hitachi) при увеличении 8000.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По общим спектрам РФЭС определено содержание элементов на поверхности УВ при возрастающем времени воздействия плазмы ОФЦБ (табл. 1). Содержание кислорода на поверхности уменьшалось с увеличением времени обработки, а фтора увеличивалось.

Для серии образцов углеродных тканей, обработанных в течение разного времени тонкая структура линии фтора изменялась (рис. 1). На ранних стадиях обработки (30 с) в структуре линии F1s преобладают линии 684.5 и 687.2 эВ. При этом соотношение F/C слишком мало для того, чтобы характеризовать его как фторполимер, но приемлемым, чтобы допустить частичное фторирование. Подобный вывод о фторировании материалов в плазме ОФЦБ сделан в [10]. Необходимо учитывать также, что на начальных стадиях обработки, когда покрытие еще не сформировалось, в спектре РФЭС поверхности сказывается влияние подложки. По мере увеличения времени формирования покрытия доля фторуглеродных групп (688.5 и 689.7 эВ) увеличивается (60 с) и становится преобладающей (180 с).



**Рис. 1.** Спектры высокого разрешения линии F1s для УВ после ПХО в течение 30 с (1), 60 с (2), 180 с (3).

Вероятно, на начальных стадиях воздействия плазмы на поверхность УВ происходит образование ионных и полуионных связей С–F. Про возможность образования таких связей говорится в [11, 12]. Необходимым условием для образования С–F полуионного типа является неоднородное электронное строение углеродной матрицы [13]. При изучении фторидов графита установлено [14], что в спектрах РФЭС для  $C_4F$  энергия связи F1s составляет 685.5 эВ. При этом степень ионности связи С–F в  $C_2F$  выше, чем в  $C_4F$ , но ниже, чем в  $C_4F$ .

При увеличении времени обработки УВ до 180 с тонкая структура линии F1s принимает вид, более соответствующий ПТФЭ: преобладает линия фторуглеродных групп (688.5 эВ), но с наложением сигналов, характерных для  $-CF_2CH_2$  и  $O-C(O)-CF_3$ . Это говорит о том, что фторполимерное покрытие на углеродных волокнах, кроме характерных для ПТФЭ-групп, содержит кислородсодержащие группы, а также существенное количество концевых групп  $-CF_3$  [18].

Изучено влияние предварительного окисления методом электрохимической обработки по-

верхности УВ на процесс осаждения на ней фторполимерного покрытия.

По данным обзорного спектра РФЭС, представленного на рис. 2а, в поверхностном слое окисленного образца углеродной ткани без ПХО имеются атомы только углерода и кислорода, содержание которых соответственно 83 и 17 ат. % согласно табл. 1 (водород методом РФЭС не определяется). После ПХО в течение 60 с появились атомы фтора, а содержание кислорода возросло (рис. 2б).

В спектрах высокого разрешения исходных образцов углеродной ткани с ЭХО (рис. 3а) видно, что в составе поверхности волокон окисленные группы представлены карбонильной ( $E_{\rm cB}$  C1s  $\sim$  287 эВ и  $E_{\rm cB}$  O1s  $\sim$  532.3 эВ) и карбоксильной ( $E_{\rm cB}$  C1s  $\sim$  289.8 эВ и  $E_{\rm cB}$  O1s  $\sim$  531.2 эВ) группами. Основная линия в C1s-спектре имеет  $E_{\rm cB}$  285.0 эВ, что соответствует связям С—Сили С—Н. Однако ее можно представить и суммой двух линий с  $E_{\rm cB}$  284.6 и 285.0 эВ, первая линия будет соответствовать графитоподобным структурам. Следует отметить, что в образце имеется довольно много воды, линия в O1s- спектре с  $E_{\rm cB}$  в области 534.0 эВ.

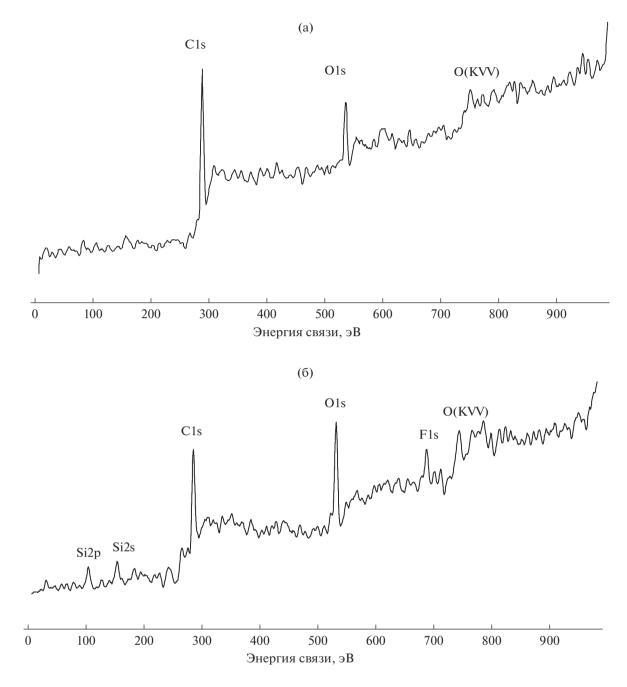
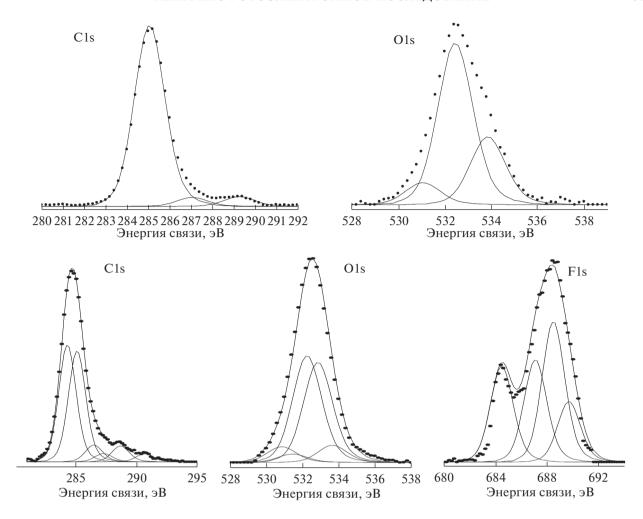


Рис. 2. Обзорный рентгеновский фотоэлектронный спектр поверхности углеродной ткани до (а) и после (б) ПХО.

Тонкая структура спектров РФЭС поверхности УВ после ПХО показана на рис. 36. В состав линии углерода C1s входят группы C–C ( $\sim$ 285 эВ), C–O ( $\sim$ 287 эВ), C=O ( $\sim$ 289.8 эВ), как и до обработки, но добавляется вклад группы CF<sub>2</sub> ( $\sim$ 291 эВ). Линия кислорода O1s состоит из прежних линий C=O ( $\sim$ 531.2 эВ), C–O ( $\sim$ 532.3 эВ) и добавленных O–C(O)–CF<sub>3</sub>. ( $\sim$ 533.1 эВ). Появление фторполимерного покрытия на поверхности УВ в результате ПХО подтверждается появлением в спектрах

РФЭС интенсивной линии фтора F1s. Она состоит из линий, которые можно отнести к группам  $-\text{CF}_2\text{CH}_2$  и  $O-\text{C}(O)-\text{CF}_3$ . ( $\sim$ 688.5 эВ) и  $-\text{CF}_2$  ( $\sim$ 688.7 эВ). Линии, соответствующие 684.5 и 687.2 эВ в составе общей линии фтора F1s, могут принадлежать ионным и полуионным связям фтора, как отмечено выше. Известно, что энергия связи уменьшается при добавлении валентных электронов, т.е. при восстановлении. Можно предположить, что при образовании фторполимера на поверхности предварительно окисленных уг-



**Рис. 3.** Рентгеновские фотоэлектронные спектры высокого разрешения образца углеродной ткани с ЭХО до (a) и после (б) ПХО.

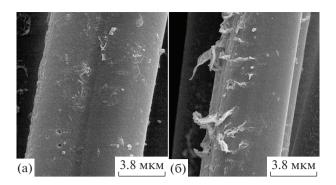
леродных волокон присоединение фтора происходит с участием кислородсодержащих групп, присутствующих на поверхности волокон. Кроме того, плазменно-полимеризованные пленки обычно содержат значительное количество свободных радикалов, которые активно присоединяют кислород воздуха после извлечения из вакуумной камеры.

Структура линии фтора в изучаемых РФЭС-спектрах более сложная, чем наблюдалась ранее для УВ без предварительного окисления [8]. Это объясняется большим многообразием групп в фторполимерном покрытии и свидетельствует о влиянии исходного состава поверхности волокон на процесс плазменной полимеризации ОФЦБ. Таким образом, полимеризованное в плазме на УВ покрытие представляет собой фторсодержащий полимер, близкий к ПТФЭ, но отличающийся от него наличием разветвлений и кислородсодержащих групп.

Снимки исходной поверхности УВ, а также поверхности подвергнутой плазменной обработ-ке показали (рис. 4), что осажденное покрытие не является ровным и конформным, а представляет собой как участки избыточного покрытия лоскутного типа, так и более гладкие поверхности, на которых сложно однозначно определить наличие покрытия. По-видимому, это связано с неравномерностью обработки отдельных УВ в составе ткани и экранировании одних волокон другими.

**Таблица 2.** Содержание элементов в предварительно окисленных образцах углеродной ткани до и после плазменной обаботки

Метод обработки	Содержание элементов, ат. %				
УВ	С	О	F	другие	
ЭХО	83	17	_	_	
ЭХО+ ПХО 60 с	66	23	4	7 (Si)	



**Рис. 4.** Электронномикроскопические снимки поверхности УВ до (а) и после (б) ПХО.

#### выводы

На начальных стадиях воздействия плазмы ОФЦБ на поверхность УВ происходит образование ионных и полуионных связей С-F. По мере увеличения времени формирования покрытия доля фторуглеродных групп увеличивается и образуется фторсодержащий полимер, близкий к ПТФЭ, но отличающийся от него разветвленной структурой и наличием кислородсодержащих групп. При образовании фторполимера на поверхности предварительно окисленных углеродных волокон присоединение фтора происходит с участием кислородсодержащих групп, присутствующих на поверхности волокон.

Авторы выражают благодарность А.М. Ляхович и А.А. Рогачеву за содействие в получении РФЭС-спектров.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Иванов С.И. // Химия выс. энергий. 1979. № 1. С. 70.
- 2. *Зынь В.И., Опарин В.Б., Потапов В.К.* // Химия высоких энергий. 1989. Т. 23. № 1. С. 75.
- Виноградов Г.К., Иманбаев Г.Ж., Словецкий Д.И. // Химия высоких энергий. 1985. Т. 19. № 5. С. 455.
- Шелестова В.А., Юркевич О.Р., Гракович П.Н. // Высокомолекулярные соединения. 2002. Т. 44. № 4. С. 697.
- Шелестова В.А., Гракович П.Н. / Патент РБ № 6214 // Официальный бюллетень. 2001. № 1. С. 33.
- Углеродные волокна / Под ред. С. Симамуры. Перевод с япон. М.: Мир. 1987. 304 с.
- 7. *Do D.D., Do H.D.* // Molecular Simulation. 2005. V. 31. № 9. P. 651.
- 8. *Шелестова В.А., Жандаров С.Ф., Данченко С.Г., Гракович П.Н.* // Физика и химия обработки материалов. 2014. № 4. С. 12.
- 9. *Повстугар В.И.*, *Шаков А.А.*, *Михайлова С.С.*, *Воронина Е.В. и др.* // Журн. аналитической химии. 1998. Т. 53. № 8. С. 795.
- Demyanova L., Tressand A., Labrugere C. et al. // Fluorine Notes. 2012. V. 3(82). May—June. https://546.282.3-31; 66.018
- 11. *Куркина И.И.* 01.04.07. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М: ФГБУН Институт общей физики имени А.М. Прохорова РАН. 2020.
- 12. Wang Y., Lee W.Ch., Manga K.K., Ang P.K. et al. // Advanced Materials. 2012. V. 24. № 31. P. 4285.
- 13. *Николенко Ю.М., Зиатдинов А.М.* // Вестник ДВО РАН. 2012. № 5. С. 32.
- Макотченко В.Г., Назаров А.С. // Журн. структурной химии. 2009. Т. 50. № 6. С. 1139.

# \_\_\_\_ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ \_\_\_\_\_ ЗАШИТЫ МАТЕРИАЛОВ

УЛК 66.021.3

# ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ АНИОНОВ НА АДГЕЗИОННУЮ ДОЛГОВЕЧНОСТЬ БИТУМНО-АНИОНИТНЫХ ЗАЩИТНЫХ СИСТЕМ

© 2022 г. Н. Н. Петров<sup>1, 2, \*</sup>, А. С. Черный<sup>2</sup>, Д. В. Грицун<sup>2</sup>, Т. В. Кукора<sup>2</sup>, А. Б. Фурсина<sup>2</sup>, Ю. Г. Петрова<sup>3</sup>, Н. Н. Буков<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Компания "Интеллектуальные композиционные решения", ул. Коммунаров, д. 31/1, Краснодар, 350063 Россия

<sup>2</sup>ФГБОУ ВО "Кубанский государственный университет", Факультет химии и высоких технологий, ул. Ставропольская, 149, Краснодар, 350040 Россия

<sup>3</sup>Лаборатория электрохимической защиты "Газпром ВНИИГАЗ", Проектируемый проезд, 5537, пос. Развилка, Московская область, 142717 Россия

\*e-mail: nikpetro@yandex.ru

Поступила в редакцию 17.05.2021 г. После доработки 31.05.2021 г. Принята к публикации 07.06.2021 г.

Изучено влияние вводимого в качестве активного наполнителя сильноосновного анионита AB-17-8 в различных ионных формах на адгезионную стойкость битумно-анионитных защитных систем при их катодной поляризации. Для изучения выбраны следующие ионные формы анионита: исходная хлоридная форма, а также нитрат-, гидроксо-, сульфат-, хромат-, карбонат-, силикат-, фосфат- и гидроксоалюминат-формы. Показано существенное влияние ионной формы вводимого анионита на катодное отслаивание, и как следствие адгезионную долговечность битумно-анионитных защитных противокоррозионных покрытий. Обнаружен эффект ингибирования отслаивания, объясняемый природой взаимодействия подвижного аниона микрорезервуара (частиц AB-17-8) с образуемыми в анодной зоне на поверхности стали в "ячейке отслаивания" катионами железа (2+). Данный эффект может быть использован при создании защитных противокоррозионных покрытий с повышенной долговечностью и защитным ресурсом.

*Ключевые слова:* адгезия, залечивание покрытий, битумно-анионитные композиты, подвижные анионы, катодное отслаивание, полимерные защитные покрытия

**DOI:** 10.31857/S0044185622030160

#### **ВВЕДЕНИЕ**

Глобальная хозяйственная деятельность человека привела к созданию планетарной технической инфраструктуры, взаимодействующей с природой.

Очевидно, что в настоящее время достигнут критический уровень современного техногенного воздействия на сбалансированные ранее природные среды. Протекающие под воздействием различных физико-химических факторов процессы как естественного, так и активированного старения ограничивают срок жизни и физический предел уязвимости создаваемых систем, и во многом определяют их ресурс и бесконфликтность по отношению к окружающей среде [1]. При этом вещественной основой любой технической системы, являются природные или синтетические материалы, обеспечивающие ее функционал и конструкционную целостность.

Сталь является одним из основных конструкционных элементов при строительстве производственных и гражданских сооружений. Долговечность и надежность при их эксплуатации во многом зависит от предотвращения термодинамически неизбежного процесса коррозии металла.

Одним из сложных объектов для противокоррозионной защиты являются различные подводные и подземные трубопроводы, от целостности которых зависит стабильность экономики и ее энергобезопасность.

На сегодняшний день имеется большое количество средств пассивной защиты поверхности металла (противокоррозионных покрытий), повышающих ресурс стальных конструкций.

До недавнего времени основными требуемыми свойствами защитных покрытий здесь являлись как можно более высокие диэлектрические характеристики и высокая адгезия к защищаемой поверхности. Однако, вследствие неизбежного

старения структуры защитных материалов, и как следствие деградации их зашитных свойств, такой подход оказался недостаточно эффективным [2-4]. Под действием внешних условий в изоляционных покрытиях происходят разнохарактерные физико-химические процессы, вызывающие их старение: окислительно-деструктивные процессы, изменяющие молекулярную и надмолекулярную полимерную структуру и вызывающие ухудшение защитных характеристик покрытий [5]. В результате старения происходит постепенное снижение защитной эффективности или накопление скрытых дефектов, приводящее к скачкообразному уменьшению одной или нескольких эксплуатационных характеристик покрытия определяющих его защитный потенциал [6].

Современный подход в борьбе с коррозией конструкций и сооружений в различных водных средах и почвах предполагает наличие активных методов защиты, которые должны осуществлять защиту совместно с пассивными методами, то есть с покрытиями. Классическими активными методами здесь являются протекторная и катодная защита, основанные на подавлении анодных процессов растворения металла электрическим током [7].

Многолетняя практика эксплуатации известных изоляционных термопластичных (например, битумных и битумно-полимерных) и термореактивных (например, эпоксидных) покрытий для трубопроводов свидетельствует о том, что физическая природа адгезионных связей покрытия с металлом не может обеспечить их сохранение в течение длительного срока. При применении данных покрытий в условиях катодной поляризации существенным фактом ослабления эффективности, приводящим к выше перечисленным проблемам, является их высокое катодное отслаивание [8, 9]. При этом начинается проникновение электролита под отслаивающееся покрытие и анодное растворение металла с проникновением в отслоившийся дефект катодно восстанавливающегося кислорода. Щелочная среда, формирующаяся в этом коррозионном элементе, способствует отслоению покрытия за счет растворения слоя амфотерных оксидов, распада полимера, и гидролиза межфазных адгезионных связей, что в итоге существенно уменьшает эффективность защиты и приводит к образованию коррозионных очагов [10].

В настоящее время развивается направление получения защитных материалов с самовосстанавливающейся адгезионной связью. При этом, независимо от пути "самовосстановления" конечным продуктом будет новая когезионно совместимая фаза на межслойной границе субстрат/покрытие [1].

Например, в работах [11, 12] показан эффект различных катионов металлов, вводимых в ионообменных микрорезервуарах. Показано, что введение в полимерную смесь катионов образующих нерастворимые гидроокиси существенно повышает долговечность адгезии и препятствует отслаиванию покрытий от стали. При этом ингибирование отслоения приближается к 100%.

Недостатками этих систем являются токсичность входящих в состав покрытия тяжелых металлов и относительно высокая стоимость реагентов для получения требуемой ионной формы катионита.

Цель данной работы — изучение возможности использования анионообменных микрорезервуаров и природы их подвижных противоионов — различных анионов для эффекта "самовосстановления" адгезии противокоррозионных систем, применяемых в условиях катодной поляризации.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Используемые материалы. Объектами исследований являлись: сильноосновный анионит АВ-17-8 (ГОСТ 20301-74) в исходной хлоридной форме и его модифицированные образцы; битумное связующее и полиэтиленовая пленка (толщиной 1 мм) образующие двуслойное битумно-полимерное покрытие (производство АО "Делан", Россия) [12]; двуслойные покрытия на основе приготовляемых по ниже описанной методике битумно-полиэлектролитных связующих.

Перевод анионита в выбранные ионные формы. Исходный анионит AB-17-8 в Cl<sup>-</sup>-форме помещали (двукратно) в 5 мас. % водные растворы соответствующих солей натрия (нитрат, сульфат, хромат, карбонат, силикат, ортофосфат и алюминат), а также в 5 мас. % раствор гидроксида натрия при объемном соотношении анионит — раствор 1 : 4 и выдерживали при температуре окружающего воздуха 7 суток. После чего полученные аниониты отфильтровывали, промывали пятикратным избытком дистиллированной воды и высушивали до постоянной массы при температуре 110°C в сушильном шкафу.

Для контроля количественности процесса ионного замещения, после процедуры описанной выше, полученные аниониты анализировали на содержание подвижного аниона. Для этого навеску ионита помещали в 0.1 М раствор хлорида натрия и выстаивали при легком перемешивании 5 ч, затем отбирали аликвоту. После этого производили определение концентрации соответствующего аниона по методикам, указанным в табл. 1 и пересчитывали на содержание в фазе анионита.

№ п/п	Анион	Метод определения	Нормативный документ на метод определения		
1	OH-	Определение титриметрическим методом	ПНД Ф 14.1:2.245-07		
2	$OH_3^-$	Определение фотометрическим методом	ПНД Ф 14.1:2:4.4-95		
3	$SO_4^{2-}$	Определение титриметрическим методом	ГОСТ 31940-2012		
4	SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (по Si)	Фотометрическое определение кремния	РД 52.24.432-95		
5	$CO_3^{2-}$	Определение титриметрическим методом	ГОСТ 31957-2012		
6	$PO_4^{3-}$	Определение фотометрическим методом	ПНД Ф 14.1:2.112-97		
7	CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (по Cr <sup>7+</sup> )	Определение фотометрическим методом	ПНД Ф 14.1:2:4.52-96		
8	Al(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup> (по Al <sup>3+</sup> )	Определение фотометрическим методом	ГОСТ 18165-2014		

Таблица 1. Методы определения полноты процесса ионного обмена в анионнообменнике

Меру количественности процесса замещения (замещенность) определяли по формуле:

$$\omega = \frac{ZC_{An}}{COE} \times 100\%,$$

где COE — статическая обменная емкость анионита, мг экв  $\Gamma^{-1}$ , Z — заряд подвижного иона,  $C_{An}$  — найденное содержание аниона, ммоль/г.

Полученные значения замещенности для всех образцов анионита находились в интервале  $98 \pm 4\%$ .

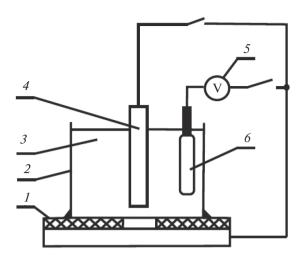
Приготовление битумно-анионитного компаунда. Осуществляли смешивание предварительно подготовленных порошков анионита AB-17-8 в выбранных ионных формах с битумным компаундом при температуре текучести битума в заранее подобранных условиях, обеспечивающих гомогенность распределения наполнителя в полимерной матрице. При этом наполнитель вводился в максимально возможной концентрации (10 мас. %) обеспечивающей неизменность начальных физико-механических характеристик битума [12].

Перед введением полученный анионит в различных ионных формах высушивали при температуре 110°С до воздушно-сухого состояния и просеивали порошок, полученный перемолом на планетарной мельнице. В дальнейшем использовали фракцию частиц, прошедших сито 50 мкм.

Нанесение покрытия на сталь. На предварительно подготовленные до степени Sa 3 стальные пластины (низкоуглеродистая сталь Cт. 3, Россия) подогретые до температуры  $60 \pm 10^{\circ}$ С наносили изучаемые битумные расплавы толщиной 1-2 мм (температура расплава  $180-190^{\circ}$ С) при одновременном нанесении (без потери текучести битума) полимерной обертки при прокатке ее ва-

ликом до сцепления со связующим. Полученные образцы  $100 \times 100$  мм оставляли охлаждаться при температуре  $25 \pm 5^{\circ}\mathrm{C}$  в условиях открытой атмосферы в течении трех суток, а затем проводили процедуру по определению их стойкости к катодному отслаиванию.

Определение катодного отслаивания образцов. Испытания проводили по методике, изложенной в ГОСТ 51164-98 (Россия). Для этого собирали ячейку, изображенную на рис. 1. В центре образца в изучаемом защитном покрытии сверлили цилиндрическое отверстие диаметром 0.6 см до образования в металле конического углубления. На пластину с помощью пластилина устанавливали трубу из полиэтилена таким образом, чтобы ось трубы совпала с центром высверленного в покрытии отверстия. Далее в трубу заливали электролит (раствор хлористого натрия) до уровня 50 мм от поверхности покрытия. Образец с помощью проводов соединяли с магниевым анодом, как показано на рис. 1. При этом на образце устанавливали потенциал минус 1.35 — минус 1.45 В по хлорсеребряному электроду сравнения. Образцы выдерживали в растворе электролита под действием наложенного катодного тока в течение 10 дней при температуре  $25 \pm 5$ °C. По окончании испытаний образец с покрытием демонтировали, промывали водой и вытирали ветошью. Площадь отслоившегося участка покрытия оголяли, осторожно поддевая и срезая покрытие скальпелем. Площадь отслаивания переводили на кальку, а затем вычисляли методом взвешивания. Относительная погрешность определения при этом не превышала 5%.



**Рис. 1.** Схема проведения испытания образцов покрытий на пластинах для определения площади катодного отслаивания. 1 — стальная пластина с испытуемым покрытием, 2 — труба из полиэтилена, 3 — электролит, 4 — магниевый анод, 5 — вольтметр, 6 — электрод сравнения.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Введение порошка анионита в битум изменяет морфологию компаунда (рис. 2). Как видно из микрофотографий поверхности поперечного разлома изучаемых образцов микроструктура компаунда при введении микрочастиц ламеризуется, появляются структурно-оформленные микронити.

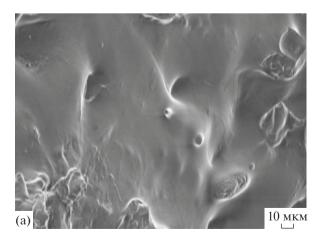
Изучение адгезионной долговечности материалов в условиях катодной поляризации проводилось с помощью теста на катодное отслаивание. Данный метод хорошо имитирует реальные условия жизненного цикла покрытия [13, 14], являясь ускоренным тестом, вследствие сходной природы

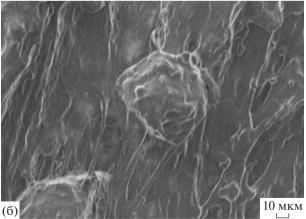
отслаивания покрытия при проникновении под него электролита и формирующейся "ячейки отслаивания" в условиях катодной поляризации. При этом скорость отслоения зависит от природы испытываемой системы и субстрата, ее адгезионной стойкости и долговечности [15].

Полученные экспериментальные данные по отслаиванию представлены на рис. 3. Площадь отслаивания, как видно, изменяется при смене подвижного аниона в водимом анионите. Исходя из статистического распределения полученной выборки мы можем выделить три независимые группы значений (неперекрываемых с вероятностью выше 99% (3 $\sigma$ ) интервала значений подмножеств выборки): І – группа с минимальным уменьшением отслаивания со средней площадью отслаивания 7.8 см<sup>2</sup> (относительно исходного битума без введения анионита), II – центральная группа со средней площадью 3.2 см<sup>2</sup> и III — группа с высоким подавлением отслаивания (средняя плошаль отслаивания 0.95 см<sup>2</sup>), при этом система с введенным АВ-17-8 в гидроксо-форме не входит в названные группы, в связи с увеличением площади отслаивания по результатам теста.

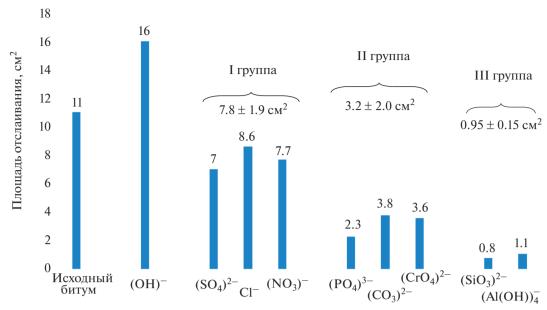
Как показано в работе [16] увеличение адгезионной стойкости происходит за счет взаимодействия активного фазового элемента материала покрытия с исходными или индуцированными соединениями внешней агрессивной среды. При этом конечным продуктом должна быть новая когезионно совместимая фаза (субфаза) на межслойной границе субстрат/покрытие.

Для объяснения полученных результатов необходимо определиться с источником активных фазовых элементов. Ионы натрия, находящиеся во внешнем растворе, образуют со всеми рассматриваемыми анионами легко диссоциирующие в водных растворах соединения, и по всей видимо-





**Рис. 2.** Микрофотографии полученных битумных компаундов (поперечный разлом): (а) исходное битумное связующее, (б) битумный компаунд с добавкой порошка анионита (увеличение ×400).



Подвижный противоион в введенном анионообменнике

**Рис. 3.** Зависимость величины катодного отслаивания изучаемых систем от сорта вводимых анионов (n = 6).

сти, не могут вносить значительный вклад в кинетику отслаивания. Тогда как, ионы железа(II) образующиеся в формируемой на поверхности границы субстат/покрытие "ячейке отслаивания", способны к взаимодействию с подвижными анионами микрорезервуара, роль которого выполняет введенный анионит. Свойства солей, образуемых железом(II) и изучаемыми анионами (табл. 2), в совокупности с механизмом неподавляемого отслаивания цитируемого нами ранее, на наш взгляд, объясняют получаемые результаты.

Для сопоставления влияния природы вводимого в анионообменник активного иона и адгезионной стойкости изучаемых систем нами вычислены коэффициенты ингибирования отслаивания изучаемых систем по формуле (1):

$$Z_i = \frac{S_0 - S_i}{S_0} \times 100\%, \tag{1}$$

где  $S_0$  — площадь отслаивания исходного полимерного связующего, см<sup>2</sup>,  $S_i$  — площадь отслаива-

ния полимерного связующего с введенным анионообменником в соответствующей ионной форме,  $\mathrm{cm}^2, Z_i$  — коэффициент ингибирования отслаивания, %.

Полученные величины коэффициентов представлены на рис. 4.

Базовый, практически значимый эффект ингибирования (средний коэффициент ингибирования отслаивания — 71%) наблюдается для вводимых анионов II группы. Данные анионы образуют с катионами железа(II) нерастворимые в водном растворе соли.

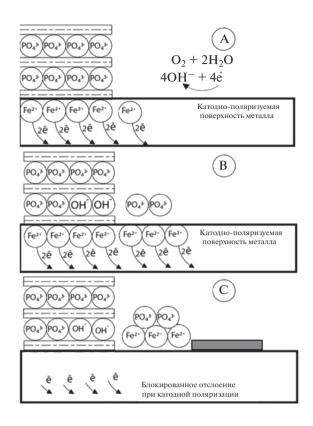
Механизм ингибирования отслаивания здесь может быть представлен схемой, изображенной на рис. 5 на примере системы с фосфат-ионом, показывающей серьезное уменьшение величины отслаивания. Анионообменный резервуар в структуре покрытия начинает в результате обмена высвобождать фосфат ионы, связывающие ионы железа(II) на поверхности пластины в твердофазные соединения, тем самым обеспечивая об-

**Таблица 2.** Значения растворимостей <sup>1, 2</sup> в воде субфаз соответствующих анионов в изучаемых системах образующихся на границе сталь-покрытие

Субфаза	I группа		OH <sup>-</sup>	II группа			III группа		
	FeCl <sub>2</sub>	$Fe(NO_3)_2$	FeSO <sub>4</sub>	Fe(OH) <sub>2</sub>	FeCO <sub>3</sub>	$Fe_3(PO_4)_2$	Fe(CrO <sub>2)2</sub>	FeSiO <sub>3</sub>	Fe(AlO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>
<i>S</i> , г/100 г H <sub>2</sub> O	62.6	82.3	26.3	$5.6 \times 10^{-6}$	$5.8 \times 10^{-5}$	$3.9 \times 10^{-7}$	< 0.01	< 0.01	< 0.01

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Справочник: Растворимость неорганических веществ в воде / Под ред. А.Н. Киргинцева, Л.Н. Трушниковой, В.Г. Лаврентьевой. Л.: Изд-во "Химия", 1972, 248 с.

 $<sup>^2</sup>$  Справочник химика / Под ред. Б.П. Никольского — 2-е изд., испр. — М.-Л.: Химия, 1966. Т. 1. 1072 с.



**Рис. 4.** Механизм ингибирования катодного отслаивания покрытия при введении анионообменного микрорезервуара с активным анионом  $(PO_4)^{3-}$  (A) самодиффузия внешних гидроксид-ионов в толщу покрытия, (Б) ионный обмен в микрорезервуаре внешних гидроксид-ионов на подвижные защитные анионы и их высвобождение, (В) образование нерастворимой твердой субфазы).

разование на границе сталь/покрытие субфазы (нерастворимой твердой соли  $Fe_3(PO_4)_2$  (уравнения (2), (3)), блокирующей негативный массообмен и дополнительно защищающую металлическую поверхность.

$$(AB-17-PO_4^{3-})$$
 solid phase  $+ 3OH^-$  liquid  $\rightarrow$   
  $\rightarrow (AB-17-OH^-)$  solid phase  $+ PO_4^{3-}$  liquid, (2)

$$2PO_4^{3-} + 3Fe^{2+} \rightarrow Fe_3(PO_4)_2$$
 solid phase. (3)

Для систем группы III, показывающих наибольшее ингибирование отслаивания, содержащих силикат и тетрагидроксоалюминат анионы, возможно образование дополнительной устойчивой субфазы, вследствие гидролиза соединений, образующихся в результате взаимодействия высвобождающегося из покрытия аниона и катиона железа стальной пластины. Например, силикат ион в результате частичного взаимодействия во внешней агрессивной среде гидролизуется с образованием в виде дополнительной нерастворимой фазы диоксида кремния, что как видно дополнительно стабилизирует адгезию системы.

Анионы систем группы I не образуют малорастворимые или нерастворимые соединения в условиях катодной поляризации, однако при этом наблюдается эффект ингибирования отслаивания ( $Z_{\rm I}=29\%$ ). По всей видимости, здесь происходит буферизация агрессивной щелочи в объеме вводимого анионита, при ионном обмене гидроксид-ионов на высвобождающиеся подвижные соответствующие противоионы из фазы AB-17-8. Таким образом, сокращается подвод щелочи к поверхности "ячейки отслаивания" и скорость разрушения адгезионных связей уменьшается.

Для системы, содержащей анионит в гидроксо-форме наблюдается промотирование отслоения, несмотря на возможное образование нерастворимого гидроксида железа. Этот факт можно объяснить кинетическими явлениями. Вследствие роста ионной проницаемости системы здесь происходит увеличение концентрации щелочи в приповерхностном пространстве. При этом реакция образования гидроксида железа лимитируется скоростью образования ионов железа(II) в анодной зоне, а реакции деструкции адгезионных связей скоростью подвода щелочи в зону реакции. Здесь скорость подвода щелочи намного превышает таковую для скорости образования субфазы, что и является причиной ускорения разрушения адгезии покрытия.

Наблюдаемые эффекты ингибирования отслаивания, при введении в полимерное связующее анионита в соответствующих ионных формах, имеют хороший практический потенциал в противокоррозионной защите, в том числе, и для катодно-поляризуемых сооружений, включая магистральные нефте- и газопроводы.

На рис. 6 приведены фотоснимки битумно-полимерных покрытий, на которых показано ингибирование отслоения системы с введенным силикатионом. Ингибирование отслоения для данной системы относительно исходной, не содержащей активного наполнителя, составляет порядка 93%. При этом практически значимой величиной ингибирования отслоения можно считать коэффициент в 70-75%. Так, например, в работе [12] при испытаниях полимерной системы, содержащей катионит в магний(II) форме в камере солевого тумана показано, что при коэффициенте ингибирования отслоения в 70-75% наблюдается повышение адгезионной стойкости минимум в 2 раза, что существенно продлевает ресурс защитного покрытия.

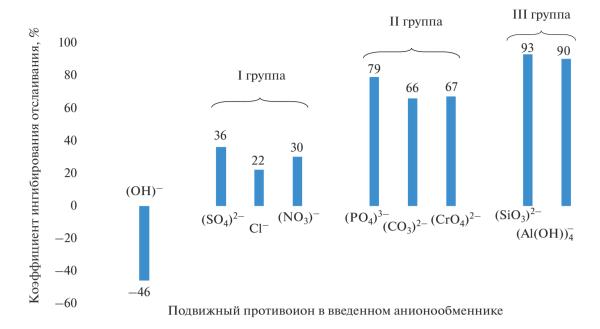
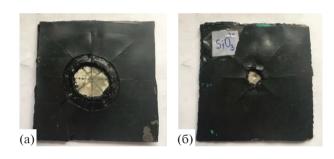


Рис. 5. Коэффициенты ингибирования отслаивания при смене противоиона в вводимом микрорезервуаре.



**Рис. 6.** Вид битумно-полимерных покрытий после теста катодного отслаивания: (а) исходное битумно-полимерное покрытие; (б) покрытие с введенным анионитом в силикатной форме.

#### выводы

При введении в битумное связующее сильноосновного анионита с противоионами, образующими нерастворимые или малорастворимые соединения с ионами железа, наблюдается повышение адгезионной устойчивости получаемых композитов, при этом на степень ингибирования отслоения получаемых систем влияет природа аниона, введенного с анионообменником. Образование в разной степени нерастворимых соединений на границе "субстрат—покрытие", блокирующих негативный массообмен и подавляющих образование "ячейки отслаивания", дополнительно защищает металлическую поверхность в условиях катодной поляризации и может существенно продлить защитный ресурс противокоррозионного покрытия.

Таким образом, внедрение в практику противокоррозионной защиты покрытий, содержащих

ионообменник (например, сильноосновный анионит AB-17-8 в силикатной форме) может позволить существенно увеличить долговечность адгезионной связи с металлической поверхностью, повысить совместимость средств пассивной защиты (полимерных покрытий) со средствами электрохимзащиты и увеличить эффективность противокоррозионной защиты металлических конструкций, находящихся под активной катодной защитой.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке проекта РФФИ № 19-43-230008 р\_а и Администрации Краснодарского края с использованием оборудования ЦКП "Эколого-аналитический центр" Кубанского госуниверситета, уникальный идентификатор RFMEF159317X0008.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Panyushkin V., Petrov N., Sokolov M., Bukov N.* Highly Efficient Hybrid Protective Materials for Technically Complicated Systems in Natural Aggressive Conditions. In: Martínez L., Kharissova O., Kharisov B. (eds) Handbook of Ecomaterials. Springer, Cham, 2019, p. 3287–3346.

https://doi.org/10.1007/978-3-319-68255-6\_58

- Scantlebury D. The dynamic nature of underfilm corrosion // Corrosion Science. 1993. V. 35. Iss. 5–8. P. 1363–1366.
- Schneider O., Kelly R. Localised coating failure of epoxy coated aluminium alloy 2024-T3 in 0.5 M NaCL solutions: Comparison of conventional electrochemical techniques and microelectrochemical methods // Corrosion Science. 2007. V. 49. Iss. 2. P. 594–619. https://doi.org/10.1179/147842203767789195
- 4. *Jenkins A.T.A.*, *Armstrong R.D.* The breakdown in the barrier properties of organic coatings due to filiform corrosion // Corrosion Science. 1996. V. 38. Iss. 7. P. 1147–1157.
- 5. Черезова Е.А., Мукменева Н.А., Архиреев В.П. Старение и стабилизация полимеров. Казань: Казанский национальный исследовательский технический университет, 2012. 140 с.
- 6. *Momber A.W., Plagemann P., Stenzel V.* The adhesion of corrosion protection coating systems for offshore wind power constructions after three years under offshore exposure // Int. J. Adhes. Adhes. 2016. V. 65. P. 96–101.
- 7. *Ткаченко В.Н.* Электрохимическая защита трубопроводных сетей. М.: Стройиздат, 2004. 320 с.
- 8. Cherkasov N.M., Gladkykh I.F., Filimonov V.A., Sergeyev V.I. The experience of asmol insulating coverings for main pipeline repairing // Oil and Gas Business. 2010. № 1. P. 1–9.
- 9. Min Xu, C.N. Catherine Lam, Dennis Wong, Edouard Asselin. Evaluation of the cathodic disbondment resistance of pipeline coatings // Progress in Organic Coatings. 2020. V. 146. Article 105728. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.105728

- 10. Williams G., McMurray H.N., Loveridge M.J. Inhibition of corrosion-driven organic coating disbondment on galvanised steel by smart release group II and Zn(II)-exchanged bentonite pigments // Electrochimica Acta. 2010. V. 55. P. 1740–1748. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.10.059
- 11. Petrov N.N., Koval' T.V., Shel'deshov N.V., Bukov N.N.
  The effect of a counterion in a protective moisture-sensitive epoxy—polyelectrolyte/epoxy—carbon sandwich system // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2017. V. 53. № 1. P. 133—138.
  https://doi.org/10.1134/S2070205117010154
- 12. Петров Н.Н. и др. Патент РФ № 2666917, 2018.
- Nguyen, T., Hubbard, J.B., McFadden, G.B. Mathematical Model for the Cathodic Blistering of Organic Coatings on Steel Immersed in Electrolytes // The J. Coatings Technology. 1991. V. 63. P. 43–52.
- Mahdavi Fariba, Forsyth Maria, Tan Mike Y.J. Techniques for testing and monitoring the cathodic disbondment of organic coatings: An overview of major obstacles and innovations: Review // Prog. Org. Coat. 2017. V. 105. P. 163–175.
- 15. Petrov N.N., Alovyagina A.S., Mikheev M.N., Bukov N.N., Panyushkin V.T. The Influence of the Ionic Form of Input Diatomite on the Cathodic Disbondment of Bitumen—Polymer Coatings // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2020. V. 56. № 3. P. 603–608. https://doi.org/10.1134/s2070205120030272
- Self-healing properties of new surface treatments / Edited by L. Fedrizzi, W. Fürbeth, F. Montemor.
- Frankfurt: European Federation of Corrosion and The Institute of Materials by Maney Publishing, 2011. P. 20–26.