### Том 96, номер 1, 2022

# ПРОБЛЕМЫ, ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ И АКТУАЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

О возможности зарождения и синтеза больших алмазов в карбонатно-силикатной матрице				
Н. И. Алексеев, И. В. Орешко, В. С. Хадутин, И. К. Хмельницкий	3			
ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ				
Новое определение энтальпии образования фторидного аниона в водном растворе А. Я. Дупал, С. В. Кожевникова, С. Н. Соловьев, К. И. Шаталов	13			
ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ				
Образование атома позитрония в молекулярных средах. Выявление канцерогенных и антиканцерогенных свойств химических соединений В. М. Бяков, С. В. Степанов	18			
Кинетика образования газовых гидратов метана и диоксида углерода в присутствии промоторов — тетрагидрофурана и лаурилсульфата натрия <i>М. С. Сергеева, А. Н. Петухов, Д. Н. Шаблыкин, Е. А. Степанова, В. М. Воротынцев</i>	39			
Закономерности окисления ферроцена йодом в отсутствие и в присутствии хлорной кислоты В. М. Фомин, А. В. Маркин, Н. Н. Шуклина	47			
Жидкофазное гидрирование бензальдегида на низкопроцентных Pt-содержащих катализаторах в "мягких" условиях <i>К. В. Виканова, Е. А. Редина, Г. И. Капустин</i>	56			

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Объемные свойства растворов ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота-ди-(2-этилгексил)фосфат самария (европия, гадолиния)-органический разбавитель И. И. Бабаян, С. В. Курдакова, Н. А. Коваленко, И. А. Успенская	61
Исследование состава сольватных комплексов перхлората лития с сульфоланом методом вакуумной гравиметрии Е. В. Карасева, А. А. Саввина, Е. В. Кузьмина, С. Э. Мочалов, В. С. Колосницын	70
Исследование взаимодействия L-метионина с пиколиновой и никотиновой кислотами методами денсиметрии и квантовой химии Е. Ю. Тюнина, Г. Н. Тарасова, В. В. Дунаева	76

# СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Исследования физико-химических свойств и строения 1M раствора LiClO <sub>4</sub> в сульфодане методом модекудярной динамики			
Е. В. Кузьмина, Е. В. Карасева, В. С. Колосницын	86		
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ			
Доля поверхностных атомов в наночастицах и критические зародыши новой фазы Ю. Д. Гамбург	96		

Синтез композитов Co, Ni, Cu в стеклоуглеродной матрице Д. С. Толстогузов, Д. А. Жеребцов, О. Н. Груба, В. В. Авдин, С. А. Найферт, М. А. Полозов 101

# ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Композит MIL-100(Fe)/диатомит с иерархической пористой структурой	
Е. В. Евдокимова, П. А. Мацкан, Г. В. Мамонтов	107
Фазовые переходы в объеме и на поверхности диоксида титана при термообработке Е. А. Соснов, А. Ю. Шевкина, А. А. Малков, А. А. Малыгин	
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ	
Фазовое равновесие в смеси H <sub>2</sub> O–D <sub>2</sub> O–T <sub>2</sub> O. Распределение концентраций компонентов H <sub>2</sub> O, D <sub>2</sub> O, T <sub>2</sub> O по высоте ректификационной колонны <i>Т. Г. Короткова, Г. И. Касьянов</i>	127
ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ	
Фотокаталитическое разложение воды на полупроводниковых материалах Т. С. Джабиев, Л. В. Авдеева, Т. А. Савиных, З. М. Джабиева	138
ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ	
Температурно-частотные области неупругости в композитах канифоль-медь и канифоль-целлюлоза	
Т. Р. Асламазова, В. А. Ломовской, А. С. Шоршина, В. И. Золотаревский, В. А. Котенев, Н. Ю. Ломовская	144

### ПРОБЛЕМЫ, ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ И АКТУАЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 549.211;549.212;628.345.1;669.334.962

# О ВОЗМОЖНОСТИ ЗАРОЖДЕНИЯ И СИНТЕЗА БОЛЬШИХ АЛМАЗОВ В КАРБОНАТНО-СИЛИКАТНОЙ МАТРИЦЕ БЕЗ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

© 2022 г. Н. И. Алексеев<sup>а,\*</sup>, И. В. Орешко<sup>а</sup>, В. С. Хадутин<sup>а</sup>, И. К. Хмельницкий<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Санкт-Петербургский электротехнический университет "ЛЭТИ", 193076, Санкт-Петербург, Россия

\*e-mail: NIAlekseyev@yandex.ru Поступила в редакцию 12.04.2021 г. После доработки 01.06.2021 г. Принята к публикации 02.06.2021 г.

Предложена идея технологии синтеза алмаза на основе карбонатно-силикатной матрицы в форме расплава, использующая критерий быстрого нагрева. Этот критерий проанализирован нами в предыдущих частях работы и реализован в предлагаемом методе таким образом, что температура слоя расплава быстро увеличивается от минимальной температуры плавления ~800 K до ~1400 K за время порядка нескольких секунд. В этих условиях в стандартной газофазной смеси CO + CH<sub>4</sub> + + CO, обеспечивающей возможность зарождения алмазов, возникают условия нуклеации алмазных зародышей, предпочтительные по сравнению с условиями зарождения графитовых зародышей.

*Ключевые слова:* синтез алмаза, химическое осаждение из газовой фазы, квантово-химическое моделирование

DOI: 10.31857/S0044453722010022

В [1, 2] нами был обоснован критерий нуклеации алмазных кластеров, неявно присутствующий в различных методах синтеза алмаза и названный нами критерием быстрого нагрева. Он был эмпирически сформулирован в [3, 4] и состоит в том, что при конкуренции синтезов алмаза и графита существует эффективная термодинамическая степень свободы — скорость изменения температуры T в пространстве или во времени (в последнем случае  $\dot{T} \equiv dT/dt$ ). При этом синте-

зу алмаза отвечает высокая скорость  $\dot{T}$  – ~1000 К/с и меньшее абсолютное значение T, синтезу графита – большее абсолютное значение T и меньшая скорость его изменения. Давление p не играет при этом принципиальной роли, а в наиболее распространенном массовом методе получения алмаза – НРНТ (high pressure—high temperature) под прессом используется предельно неэффективно. Подробная аргументация содержится в [3] и здесь не воспроизводится.

В [2] нами выяснен физический смысл нагрева применительно к более доступному методу получения алмаза в форме алмазных пленок либо тонких пластин — CVD (chemical vapor deposition химическое осаждение из газовой фазы) при дополнительном стимулировании высокочастотным разрядом (MWCVD — microwave CVD) или раскаленной проволочкой (HFCVD — hot filament CVD). Механизм состоит в том, что при быстром росте температуры (в CVD – росте *T* в потоке газа на некотором расстоянии от подложки) концентрация малых углеродных фрагментов – источника нуклеации из исходного газофазного носителя углерода – растет гораздо быстрее, чем концентрация насыщенного пара тех же фрагментов над поверхностью кластеров. Это связано, в свою очередь, с тем, что десорбция углеродных фрагментов с поверхности кластера является гораздо более многостадийной реакцией, чем формирование источника. Поэтому при быстром росте температуры возникает динамическое пересыщение, генерирующее зародыши новой фазы в условиях роста, а не снижения температуры, что само по себе физически необычно.

Высокое пересыщение на ранних этапах зарождения кластеров создает возможность нуклеации, не связанной с подложкой. Огромная поверхностная энергия, изначально присущая малым алмазным кластерам, преодолевается. В результате взрывной нуклеации пар малых углеродных фрагментов истощается за счет роста зародышей алмаза (а не графита). При медленном изменении температуры ситуация противоположна. Поэтому сформулированный принцип обеспечивает возможность синтеза алмаза из газовой фазы без подготовленной алмазной подложки и даже вообще без подложки. В то же вре-



**Рис. 1.** Схема предлагаемого метода синтеза зародышей алмаза и их роста; *1* – минеральный компонент, приводимый в состояние расплава, *2* – индуктор, *3* – сетка тугоплавкого металла, удерживающая расплав, *4* и *5* – ввод и откачка газа.

мя в технологии MWCVD беспрепятственное расширение алмазного материала даже на уже готовой подложке не позволяет получить качественного монокристаллического алмаза.

Естественная идея, в рамках которой можно пытаться преодолеть эту трудность, состоит в ограничении свободного разрастания алмазного материала в различных кристаллографических направлениях. Рост кластеров предлагается проводить в объемной матрице, которая компенсировала бы избыток поверхностной энергии, могла бы легко деформироваться в ходе роста алмаза, и не допускать растворения алмазного зародыша.

Естественный кандидат на роль матрицы — силикатно-карбонатный расплав. В нем кластер растет с противодавлением со стороны расплава, максимальным в направлении наиболее быстрого роста. Качественным указанием на лучшие свойства алмаза, формируемого таким образом, может быть аналогия с механизмом роста длинного политипа карбида кремния SiC (а не более короткого политипа) при замедленном поступлении "строительного материала" на подложку и времени, достаточного для релаксации решетки [5]. Таким же замедленным, как и в аналогии с ростом SiC, должно быть и поступление углеродного материала к растущему кристаллу сквозь химически инертную матрицу.

Зарождение и рост алмазов в силикатно-карбонатном (или ином) расплаве является не новой идеей, а традиционным направлением в синтезе алмазов. Однако обычно процесс проводится при сверхвысоких давлениях на установках НРНТ. В расплаве присутствуют алмазная затравка и графитовый материал, трансформируемый в алмаз. Скорость роста температуры в расчетах не используется и не отражается в теоретических моделях. Однако то, что в таких моделях до сих пор не оптимизирован состав расплава, отражает, на наш взгляд, принципиальные границы технологии HPHT и необходимость других подходов. Мы считаем, что фактор  $\hat{T}$  позволяет продвинуться в технологии получения массивных SCD-алмазов вообще без использования давления, существенно превышающего атмосферное.

Синтез может быть, на наш взгляд, организован следующим образом. Минеральная смесь (силикат, карбонат, и, возможно, некоторое количество металла) размещается горизонтально плосслоем поперек потока газофазного КИМ углеродного носителя (например, СО + СН<sub>4</sub> + + Н<sub>2</sub>) в газопроницаемом тигле, герметично прилегающем к стенкам прокачного реактора, размещенного внутри индуктора (рис. 1). Смесь приводится в состояние расплава индукционным нагревом. При наличии перепада давления между сторонами слоя расплава газовая смесь проходит сквозь него в виде газовых пузырьков. Часть метана, диффундирующего в расплав, диссоциирована до малых газофазных фрагментов СН<sub>3</sub>, С<sub>2</sub>Н<sub>4</sub> и т.п. Пересыщение расплава углеродом обеспечивается, как и в технологиях MWCVD, HFCVD, быстрым увеличением температуры расплава (с той же скоростью ~1000 К/с, или иной, оцененной расчетом), обеспечивающей синтез таких фрагментов. Рост температуры во времени можно обеспечить кратковременным ростом индукционной мощности, прилагаемой к расплаву.

Если расплав содержит карбонатную составляющую, добавляется, кроме того, внутренний газофазный источник  $CO_2$ , связанный с разложением карбоната по схеме  $MeCO_3 \rightarrow MeO + CO_2$  (Me – металл, в данной записи – двухвалентный). С этого момента синтез твердой фазы – алмаза – в силикатном расплаве можно рассматривать аналогично газофазному синтезу в [2], считая, что пересыщение углеродом определено по отношению к газовой фазе. Отличие состоит лишь в том, что атом углерода доставляется к кластеру диффузией через ячейки расплава.

Как показано нами в [1], основным строительным материалом алмазных зародышей служат радикалы CH<sub>3</sub> и C<sub>2</sub>H<sub>n</sub>,  $n \le 5$ . С одной стороны, концентрация таких малых углеродных фрагментов в газовой фазе максимальна по отношению к концентрациям других малых углеводородных фрагментов. С другой, углеродные кластеры, десорбируемые с поверхности растущего алмазного кластера, имеют ту же форму.

При включении в состав газовой смеси СО появляется дополнительный источник атомарного углерода и, по-видимому, растет концентрация радикалов CH, CH<sub>2</sub>; при этом концентрация этих же частиц как насыщенного пара десорбированных малых фрагментов, возрастает со значительной задержкой. Резкий рост температуры формирует в толще расплава алмазные зародыши по тому же механизму, что и в случае CVD [1, 2]. Затем температура стабилизируется, и зародыши медленно растут в режиме гетерогенно-каталитического реактора с небольшой неравновесностью.

Такой процесс требует выполнения следующих условий.

1. Расплав должен обволакивать кластер так, чтобы "торчащие" углеродные атомы насыщались атомами кремния, энергия связи при таком насыщении была велика и компенсировала избыточную поверхностную энергию кластера лучше, чем водородные атомы. Фактор компенсации должен проявляться сильнее по отношению именно к кластерам алмаза, а не графита (или графена), т.е. алмазный зародыш должен быть с самого начала выгоднее, чем графитовый; при этом кислородные атомы матриц типа SiO<sub>2</sub>, CO<sub>3</sub> не должны входить в непосредственный контакт с телом алмазного зародыша.

2. При разумной разности давлений между входом и выходом расплава скорость течения газа через расплав должна быть достаточно большой, чтобы квазиячейки расплава насыщались углеродом за разумное время; для этого размер ячейки расплава должен быть достаточно велик.

3. Концентрация малых газофазных фрагментов должна обеспечить пересыщение силикатной или карбонатной фазы углеродом.

4. Малые фрагменты должны подводиться к кластеру и отводиться от него со скоростью, отслеживающей динамику изменения температуры.

5. При взаимодействии зародышевых кластеров с матрицей не должно возникать посторонних твердых или газообразных фаз, прежде всего, карбида кремния и свободного кремния, кристаллического или аморфного.

6. Внутри расплава должны существовать области контролируемого изменения температуры, где температура отслеживает изменение мощности индукционного нагрева. В этих областях и реализуются условия зарождения алмазных зародышей на стадии быстрого нагрева и дальнейшего их роста на стадии постоянной температуры.

7. После завершения взрывной нуклеации на стадии роста T и перехода к этапу постоянной T возникшие кластеры не должны растворяться.

Оценим реальность технических условий, удовлетворяющих этим (и иным, возникающим при более детальном рассмотрении) требованиям.

### МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ РАСТУЩЕГО КЛАСТЕРА ГРАФИТА ИЛИ АЛМАЗА С ОКРУЖАЮЩИМ РАСПЛАВОМ. ВЫБОР РАСПЛАВА

Взаимодействие растущего кластера графита или алмаза с окружающим расплавом анализировали с помощью полуэмпирических методов квантовой химии в пакете программ HyperChem [6]. Мы начали рассмотрение с расплавов SiO<sub>2</sub>, Mg(Ca)CO<sub>3</sub>, в которых зарождение алмазных кластеров выглядит наиболее естественно. При моделировании самой термостойкой минеральной составляющей (SiO<sub>2</sub>) в каждую Si-Si-связь кубической решеткой кремния внедряли атом кислорода (рис. 2). Такая структура не отвечает реальным полиморфам SiO<sub>2</sub>, но в расплаве различие полиморфов нивелируется. В любом случае атомы кислорода с неподеленной электронной парой устанавливаются между ближайшими атомами Si не по прямой, а уступом. Стохастичность в направлении этого уступа приводит к тому, что построенная квазирешетка очень слабо напоминает кубическую или гексагональную и частично имитирует свойства расплава. Аналогичным образом, при моделировании квазирешетки расплава Mg(Ca)CO<sub>3</sub> мы исходили из гексагональной кристаллической решетки, в которой двойные слои, аналогичные плоскостям (111) алмазной решетки, содержат атомы С, между слоями расположены пары двухвалентных атомов Mg(Ca), а атомы "О" расположены между каждой парой атомов углерода (рис. 3).

Чтобы представлять себе детали взаиморасположения атомов при возникновении кластеров внутри расплава (например, SiO<sub>2</sub>), строили вначале кластер алмаза с размером несколько больше ячейки кварцевого расплава. Затем "торчащие" атомы этого кластера, т.е. атомы С, имеющие лишь двух или трех углеродных соседей, "освобождали" от атомов Н – элементов вспомогательного построения, и строили гипотетическую "нулевую итерацию" расположения атомов. Через центр кластера и "торчащие" углеродные атомы алмазного кластера проводили радиусы, на которых фиксировали атомы кремния Si. Их расстояние до "торчащих" атомов С выбирал несколько большим длины Si-C-связи в карбиде кремния. Те атомы Si, которые оказывались ближе к соседним атомам Si, чем это должно быть в расплаве кварца, удаляли. Затем атомы Si "нагружали" четырьмя атомами О. Связи Si-C для каждого атома кремния не фиксировали и в ходе расчета должны были либо проявиться, либо быть отторгнуты. Аналогичным образом, не фиксировали и положения атомов кислорода с незаполненными валентностями.

Предполагали, что по отношению к кластеру алмаза построенная конструкция будет либо



**Рис. 2.** Квазирешетка расплава SiO<sub>2</sub>, использовавшаяся при моделировании зарождения алмаза. Для наглядности атомы водорода, присутствующие в оригинальном рисунке в HyperChem при расчете термодинамических свойств конфигурации, опущены.



**Рис. 3.** Структура кристаллической решетки карбоната Mg(Ca)CO<sub>3</sub>, принятая при моделировании карбонатного расплава средствами HyperChem в качестве исходной. Двойные плоскости, аналогичные плоскостям (111) алмазной решетки, содержат атомы C (черные), между слоями расположены пары двухвалентных атомов Mg(Ca) – серые, атомы O (перечеркнутые кружки) – между каждой парой атомов углерода. В действительности детальное представление решетки карбоната несущественно, так как в режиме зарождения алмаза карбонат либо разлагается на MeO и CO<sub>2</sub>, либо балансирует между плавлением и разложением.

"смачивающей", либо "несмачивающей". Моделирование указало на первый вариант, т.е. на то, что все связи Si—C воспроизводятся в ожидаемых положениях (рис. 4), структура кластер—расплав энергетически выгодна и определена верно; все кислородные атомы оказываются от поверхности кластера дальше, чем атомы кремния и "находят" другие атомы кремния, с которыми они исходно не были связаны.

Для оценки компенсации поверхностной энергии алмазного кластера при его помещении в минеральную оболочку необходимо знать соотношение энергий связей Si-C, C-C, C-H и характерных энтропий этих взаимодействий.



Рис. 4. Алмазный кластер, "защищенный" оболочкой SiO<sub>2</sub>.

Энергии связей Si-C в карбиде кремния и C-C в алмазе оценивали в обоих случаях удалением пары смежных атомов в толще этих кластеров и определением общей энергии диссоциации кластеров без оптимизации структуры возмущенной системы. Они составили  $E_{Si-C} = 3.45$  эВ и  $E_{C-C} =$ = 4.0 эВ соответственно. Это выше табличных значений, но сохраняет между  $E_{Si-C}$  и  $E_{C-C}$  правильное количественное соотношение. Примерно та же величина E<sub>Si-C</sub> сохраняется на интерфейсе углеродного кластера. Ее было несложно определить, удалив весь алмазный кластер без оптимизации геометрии его минеральной оболочки и зная порознь энергию связи всей системы и кластера. К сожалению, эта манипуляция не позволяет определить изменение энтропии. Тем не менее, естественно считать, что при весьма неупорядоченной структуре минеральной оболочки в расплаве энтропия должна быть выше, чем у алмазного кластера, покрытого атомами водорода, и абсолютная величина их поверхностной свободной энергии ниже. Поэтому замена поверхностных атомов водорода на атомы кремния термодинамически выгодна, так же, как и замена интерфейсных атомов кремния на атомы углерода, встраиваемые в структуру алмаза при расширении кластера.

При сопоставлении компенсации поверхностной энергии за счет кремния у алмазного и графитового кластеров существенно, что поверхностные атомы углерода в алмазе расположены не ближе, чем на расстоянии  $a_{\rm CC}\sqrt{3}$  (как на плоскости (111) алмаза). Соответственно, расстояния между атомами Si, облегающими алмазный кластер, оказываются примерно такими же, как в структуре SiO<sub>2</sub>, и прилегание атомов Si к алмазу не сопровождается их расталкиванием.

Напротив, в графитовом зародыше атомы углерода на кромке расположены в среднем гораздо ближе друг к другу и, кроме того, имеют по две свободные валентности. При насыщении их атомами кремния энергия связи системы, как показало моделирование структуры в НурегСhem, резко уменьшается по абсолютной величине. Поэтому большинство валентностей краевых атомов углерода должны быть насыщены водородными атомами (а не атомами Si), и компенсирующая функция кремния, контактирующего с кромками, в случае графита не должна быть существенной. Напротив, кремний, взаимодействующий с внешними графеновыми плоскостями зародыша, может трансформировать систему в сторону алмаза.

При взаимодействии карбонатного расплава с зарождающимся алмазным кластером компенсирующая функция атомов Mg или Ca существенно слабее, и роль карбонатной составляющей исходной минеральной матрицы — существенно иная. Чтобы алмазный зародыш рос, он должен с самого начала находиться в среде расплава. При этом карбонатная составляющая обеспечивает снижение температуры плавления системы как целого. Так, карбонат магния плавится с разложением на MgO и CO<sub>2</sub> при 540°C. Карбонат калия (поташ) при 890°C и при нагревании до 1200°C разлагается на K<sub>2</sub>O и CO<sub>2</sub>. Не менее важно то, что появляется резервный источник углерода в момент включения дополнительной мощности.

Представления о необходимости комбинированного расплава хорошо коррелируют с экспериментами с различными силикатно-карбонатными расплавами в НРНТ-технологии. Обзор литературы на эту тему содержится в [7]. Так, в чисто силикатных системах типа H<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> и SiO<sub>2</sub>-С (графит) кристаллизации алмаза не происходит [8, 9]. В то же время  $SiO_2$  в небольших количествах входит в состав расплавов, где удается получить алмаз в наиболее мягких условиях. Так, в работах [10, 11] карбонат-силикатный расплав включал аморфный SiO<sub>2</sub> и карбонаты K, Na, Ca, Mg, а минимальные параметры спонтанной нуклеации алмаза не превышали 5.5 ГПа и 1250°С. В эксперименте, описанном в [11], карбонатная составляющая включала K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, а пороговое для нуклеации алмаза содержание SiO<sub>2</sub> не превышало 25%. При этом достоверно известно, что силикатный и карбонатный расплавы полностью смешиваются и образуют однородный расплав.

То, что чисто силикатный расплав не может быть эффективной средой зарождения алмазов, следует из рассмотрения химических реакций возникающего кластера. В системе  $C + SiO_2$  такой кластер ничем не отличается от углеродной шихты (кокс), используемой при карботермическом синтезе карбида кремния SiC [12, 13]. Углеродный кластер может разрушаться тогда по следующим реакциям:

 $SiO_2^{sol} + C^{(diam)} \leftrightarrow SiO + CO,$  (1)

$$SiO_2^{sol} + 2C^{(diam)} \leftrightarrow Si + 2CO,$$
 (2)

$$\operatorname{SiO}_{2}^{\operatorname{sol}} + 3\mathrm{C}^{(\operatorname{diam})} \leftrightarrow \operatorname{SiC} + 2\mathrm{CO}.$$
 (3)

Оценки энергий диссоциации и энтропий по стандартным формулам статмеханики с использованием пакета НурегСhem показывают следующее. Реакция (3) в отличие от (1), (2) является эндотермической, ( $E_{\rm diss}({\rm CO}) = 9.8$  эВ,  $E_{\rm diss}({\rm SiC}) \sim (5.0-5.3)$  эВ,  $E_{\rm diss}({\rm CO}) = 6.9$  эВ,  $E_{\rm diss}({\rm SiO}_2) \sim 9.0$  эВ,  $\Delta E_{\rm diss} \approx -5$  эВ (энергия диссоциации алмаза определялась здесь как 1/2 изменения энергии связи при сокращении ступени алмаза на плоскости (111) на 2 атома С ([2], вставка на рис. 3). Выигрыш в энтропии при формировании газа, обеспе-

чивает уменьшение энергии Гиббса лишь при температуре выше 1900 К, что согласуется с оценками в [12, 13].

В реакции (1) увеличение абсолютной величины энергии диссоциации составляет  $\Delta E_{diss} \sim 1$  эВ (если принять энергии диссоциации  $E_{diss}(CO) = 9.8$  эВ,  $E_{diss}(SiO) = 7.1$  эВ,  $E_{diss}(SiO_2) \approx 9.0$  эВ), в реакции (2):  $\Delta E_{diss} > 2.0$  эВ ( $E_{diss}(Si) = 4.61$  эВ, энергия диссоциации кристаллического кремния определялась так же, как аналогичная величина для алмаза). Кроме того, синтез газофазных продуктов в реакции (2) и особенно в (1) сопровождается генерацией энтропии, т.е. реакции (1), (2) являются спонтанными и их можно частично заблокировать снижением температуры до 1400–1500 К. Соответствие этого значения температуре нуклеации алмаза обсуждается далее. Здесь же существенно, что температура 1400 К ниже температуры плавления чистого SiO<sub>2</sub>.

При этом механизм формирования кластера предполагает, что он окружен расплавом, а не твердой фазой. Это значит, что  $SiO_2$  надо смешать с веществом, снижающим температуру плавления. Таким веществом могут быть карбонаты, обеспечивающие температуру плавления расплава на уровне 800 К. Если полагать оптимальный темп роста *T* таким же, как в методе MWCVD в [2], перепад *T* между этой температурой в 800 К и температурой нуклеации должен проходиться за ~1 с, а выживание части зародышей должно обеспечиваться подачей газофазных CO, SiO.

Создать условия столь быстрого нагрева по всей толщине слоя расплава невозможно. При стандартной температуре  $T_{\text{melt}}$  + 10 К электропроводность расплава KCl составляет  $\sigma \approx 2.0 \ (\Omega \ cm)^{-1}$ [14], и толщина скин-слоя  $\Delta(MM) = 503/\sqrt{\sigma}[CH]v$ [15] может составлять 1 мм – величину, сравнимую с толщиной слоя расплава h, лишь в том случае, если частота  $\nu = (1/\sigma[CM])(503/1)^2 \sim$ ~ 1 кГц. В классификации техники индукционного нагрева эта частота относится к средним [15]. При этом теплопроводность расплава порядка  $\kappa = (0.4-1) \text{ BT}/(\text{м K}) \sim 10^{-2} \text{ BT}/(\text{см K})$  все же достаточно велика и способна обеспечить не слишком большой перепад температуры внутри слоя. Действительно, перепад температур между границами расплава нетрудно оценить, считая, что вся плотность потока ВЧ-мощности  $\Delta P$ , вводимая в скин-слой на одной из границ расплава, отводится излучением наружу и по теплопроводности – внутрь расплава:

$$\Delta P = \sigma_{\rm St} T_0^4 + (\kappa/h) \left| dT/dx \right|,$$

где  $\sigma_{\rm St}$  — постоянная Стефана—Больцмана, |dT/dx| — величина градиента температуры по нормали к слою на его границе. При нарастании

мощности и выделении ее в тонком слое |dT/dx|определяется нестационарным уравнением теплопроводности внутри слоя в отсутствие внутренних источников тепла:  $\dot{T} = \chi E_{xx}$ , где  $\chi = \kappa/\rho c_P$ ,  $\rho$ и  $c_P$  – температуропроводность, плотность и теплоемкость расплава. Отсюда,  $|dT/dx| = \chi^{-1}\dot{T}h/2$ ,  $\Delta P = \sigma_{\rm St}T_0^4 + \rho c_P \dot{T}/2$ , а перепад температуры между входными и выходными границами расплава и центральной плоскостью слоя расплава составляет  $T_0 - T_c = \frac{T_{xx}''}{2} \left(\frac{h}{2}\right)^2 = \left(\frac{\kappa}{\rho c_P}\right)^{-1} \dot{T} \frac{h^2}{8}$ . При скорости роста температуры 500 K/c,

 $\kappa = 1.0 \times 10^{-2}$  (Вт/(см К)), и h = 1 см перепад  $T_0 - T_c$  – того же порядка, что и сама температура. Поэтому скорость роста T не должна быть выше 100 К/с; лишь в этом случае перепад температур  $T_0 - T_c = 400$  К относительно невелик. Плотность мощности  $\Delta P$  не превышает при этом 40–50 Вт/см<sup>2</sup>. Для современных ВЧ-установок [15] закалки поверхностей металла эта величина – малая, и подбор условий ВЧ-индукционного нагрева возможен.

### ОБЕСПЕЧЕНИЕ УСЛОВИЙ НАСЫЩЕНИЯ ЯЧЕЕК РАСПЛАВА УГЛЕРОДНЫМ НОСИТЕЛЕМ И ПЕРЕСЫЩЕНИЯ ЭТОГО НОСИТЕЛЯ УГЛЕРОДОМ

Необходимое время насыщения слоя расплава толщиной *h* газофазным углеродом можно оценить как время диффузии по системе капилляров пор. Поперечный размер квазиячейки кварца (или карбоната, рис. 2) — порядка  $d_{\text{eff}} = 0.7$  нм. Взяв эффективную амплитуду поперечного движения в поре, равную  $d_{\rm eff} - d$  (где  $d \sim 0.3$  нм – характерный диаметр молекулы СН<sub>3</sub>), в качестве длины свободного пробега, получим скорость диффузионного потока ~  $v \sim (d_{\rm eff} - d)v_{\rm T}/3h \approx$  $\approx 0.4 \times 10^{-7} \times 10^{5}/3 \sim 10^{-3}$  см/с, и время, необходимое для выравнивания концентраций в слое расплава толщиной ~1 см, - не более часа. Разность газофазных давлений между сторонами пластины в данной оценке не участвует. Такая разность входит в оценку времени насыщения через скорость вязкого стоксова течения газа в цилиндрическом капилляре под действием градиента давления: время насыщения капилляра получается примерно тем же. Не дает заметного убыстрения процесса и газоперенос через расплав в пузырьках. Размер такого пузырька *г* можно оценить исходя из того, что изменение давления в нем не превышает само это давление  $p_0$ , т.е.  $r \sim 2\sigma/p_0$ . При поверхностном натяжении расплава ~2.5 × 10<sup>3</sup> дин/см радиус пузырька (в см) ~5×10<sup>-3</sup>/ $p_0$  [атм], а скорость всплытия, найденная из равенства силы всплытия стоксовому сопротивлению:  $\rho gr \cdot \pi r^2 = 6\pi \eta rv$ , составляет:

$$v = \frac{\rho g a^2}{6\eta} \sim \frac{2 \times 1000 \times 25 \times 10^{-6}}{6 \times 1[\Pi] p_0^2 \, [\text{arm}]} \sim \frac{10^{-2}}{p_0^2 \, [\text{arm}]}.$$
 (4)

Видно, что как скоростью всплытия, так и размером пузырька можно управлять в весьма широких пределах через вязкость (которая задается температурой) и давление. Однако в любом случае до начала резкого изменения температуры расплав должен выдерживаться в течение, по крайней мере, нескольких часов. При последующем быстром нарастании температуры газофазная система практически является изолированной.

Для того, чтобы в такой системе, пронизывающей минеральную матрицу расплава, сработал механизм быстрого нагрева, необходимо, чтобы мономеры растущего кластера могли подводиться к кластеру и отводиться от него со скоростью, отслеживающей динамику изменения *T*. Для этого характерное время подвода мономера, определяемое обратным потоком на кластер, должно быть по порядку меньше секунд.

Уровень выполнения такого критерия почти не отличается от случая кнудсеновского режима движения мономеров в газофазной среде. Действительно, плотность диффузионного потока на кластер имеет порядок  $J_{\text{diff}} \sim D\nabla N_1^{(\text{source})} \sim DN_1^{(\text{source})}/r_{\text{clust}}$  (где  $N_1^{(\text{source})}$  – концентрации мономеров – источника радикальной полимеризации алмазных или графитовых кластеров из метильных радикалов  $CH_3[1, 2]$ ), а обратное время —  $4\pi Dr_{\text{clust}}N_1^{(\text{source})}$ . Константа диффузии *D* в среде расплава определяется размером ячейки расплава  $a_{\text{cell}}$  и даже для размера  $a_{\text{cell}} = 7$  Å составляет величину не менее  $D \sim (1/3)a_{cell}v_T \sim 2 \times 10^{-2} \text{ см}^2/\text{с}$ , где  $v_{\rm T}$  – тепловая скорость мономера. Соответ-ственно, при размере кластера  $r_{\rm clust} = 3$  Å и концентрации мономеров на уровне 1016 см-3 обратное время составляет ~10<sup>-8</sup> с. Это почти не отличается от оценки в кнудсеновском режиме движения мономеров, когда время составляет  $[(4\pi r_{\text{clust}}^2/4)N_1^{(\text{source})}v_{\text{T}}]^{-1} \sim 0.3 \times 10^{-8}$  с, несмотря на различие тепловой и диффузионной скоростей. Причина состоит в том, что в диффузионном случае поток пропорционален первой степени радиуса кластера, а в кнудсеновском – второй.

Из изложенного следует, что температура нуклеации углеродных зародышей (в отличие от скорости изменения температуры) не должна сильно отличаться от температуры  $T_{cross}$ , полученной в [2] для процесса MWCVD и аналогичного по сути



Рис. 5. Схема оценки температуры наступления взрывной нуклеации при естественном спаде пересыщения, вызванном ростом температуры. Кривые "n" и "e" – спад логарифма пересыщения  $\zeta$ : естественный (natural) и expl – вызванный взрывной нуклеацией. Участок 1 – фиктивная предыстория процесса создания метастабильного состояния с заданным логарифмом пересыщения  $\zeta_m$ .

процесса HFCVD. Температура  $T_{\text{сгозs}}$  определялась в [2] точкой пересечения кривых скорости "естественного" спада пересыщения  $|(d\zeta/dT)_{\text{nat}}|$  и скорости  $|(d\zeta/dT)_{\text{ехр}}|$ , полученной из решения задачи взрывной нуклеации, где текущая температура и пересыщение выбраны в качестве исходного метастабильного состояния (рис. 5).

Величина  $|(d\zeta/dT)_{nat}|$  связана с ростом температуры и вообще не зависит от деталей подвода и отвода малых углеродных фрагментов к кластерам. Эти детали заключены в скорости  $|(d\zeta/dT)_{expl}|$ , описывающей кинетический либо диффузионный режим роста кластеров.

Как и в [2],  $|(d\zeta/dT)_{expl}|$  рассчитывается из баланса концентрации вещества (углерода) в малых фрагментах и продуктах нуклеации — кластерах: убыль концентрации фрагментов (или условно — мономеров)  $N_1$  относительно величины  $N_1^{(source)}$ , определяемой по формулам (3), (5) из [2], равна количеству атомов углерода в сконденсированных фрагментах  $\Delta N_1$ :

$$N_{1}^{(\text{source})} - N_{1} = \Delta N_{1} = \int_{0}^{t} J(\tau)g(\tau,t)d\tau, \qquad (5)$$

где  $g(\tau, t)$  — размер кластера, зародившегося в момент  $\tau$  как критический, к моменту t. Отличие от [2] состоит в том, что теперь метильные радикалы подводятся к кластеру и отводятся от него диффузией сквозь ячейки расплава. При этом выражения как для плотности потока источника в пространстве размеров J, так и числа атомов в кластере  $g(\tau,t)$  на протяжении роста кластера относительно исходного критического размера  $g_c$ модифицируются. Выражение для величины J в достаточно общей форме получено в [15]:

$$J = \sqrt{\sigma/T} (DN_1^{(\text{des,eq})} / 2\pi c^2 r_c^3) N^{(\text{clust})}(r_c), \qquad (6)$$

где функция распределения кластеров  $N^{(\text{clust})}(r)$  по размерам с острым минимумом около критического радиуса кластера  $r_{\rm c}$  имеет вид

$$N^{(\text{clust})}(r) \sim N^{(\text{clust})}(r_c) \exp(4\pi\sigma(r-r_c)^2/T), \quad (7)$$

 $N_1^{({\rm des},{\rm eq})}$  — равновесная концентрация тех же ростовых фрагментов, десорбированных с поверхности кластеров при температуре *T*, с — концентрация конденсированной фазы углерода, а поверхностное натяжение  $\sigma$ , в отличие от [2], записано в обычной форме. Формулы (6), (7) получены из капельной модели кластера, однако больцмановский показатель экспоненты — наиболее существенный фактор, зависящий от пересыщения *S* и температуры *T*, восстанавливается с параметрами более аккуратной модели, развитой в [2]; "следы" капельной модели остаются лишь в слабых предэкспоненциальных множителях.

С учетом нормировки (7) на полную концентрацию малых фрагментов и того факта, что во всей области докритических радиусов кластера  $r < r_c$  функция  $N^{(clust)}(r)$  мало отличается от равновесной, поток (6) приобретает вид:

$$J(T(\tau)) = (T/\sigma)^{1/2} (D(N_1^{(\text{source})})^2 / 2S\pi^2 \varsigma^3) \times \exp(-\Delta G_c / T),$$
(8)

где  $\zeta = \ln S$ .

g

Закон изменения другого множителя под интегралом (5) от времени дается решением задачи роста размера кластера *r* при  $r \gg r_0 > r_c$ :

$$r = \sqrt{2DN_1^{(\text{des,eq})}\varsigma/c}(t-\tau)^{1/2},$$
  
= (4/3)\pic(2DN\_1^{(\text{des,eq})}\varsigma/c)^{3/2}(t-\tau)^{3/2}. (9)

Выражения для концентрации источника и равновесной концентрации десорбированных фрагментов даются формулами (3), (5)–(7) из [2]. С учетом этих выражений подынтегральная функция в (5) приобретает вид

$$J(\tau)g(\tau,t) =$$
  
=  $\Theta \sum_{p=0}^{2} C_{2}^{p} \left(-\frac{E_{1}}{T^{3}}h\dot{T}\frac{\Omega_{1}}{\Omega_{\text{btn}}}\right)^{p} \exp(-f_{p})(t-\tau)^{3/2},$  (10)

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 96 № 1 2022

где

$$\theta = \frac{2}{3} \left(\frac{8T}{\sigma}\right)^{1/2} \frac{D^{5/2} N_{H_2}^4 N_{CH_4}^2}{\pi \varsigma^{3/2} c^{1/2}} \times \left(\frac{h^2}{2\pi m_{H_2} T}\right)^{15/4} \left(\frac{m_{CH_3}}{m_{CH_4}}\right)^3 \upsilon^{\prime 2} \upsilon^{3/2},$$

$$2E_1 + \Delta G_c + (3/2)q_1 + p(E_1 - E_{btn}^{(diss)})/T + \varsigma,$$
(12)

а

 $f_p = 0$ 

$$\Delta G_c = (\sigma_1 \overline{\omega}/4) (x_c)^4,$$

$$x_c = (g_c)^{1/3} = (\sigma_1 - 3\varsigma T + \sqrt{\sigma_1^2 + 3\varsigma T \sigma_1})/3 \overline{\omega} \varsigma T$$
(13)

– величины, полученные в [2],  $C_2^p$  – факториальные множители в биноме Ньютона, аналогично выражению (14) в [2], хотя теперь сумма экспонент включает всего три члена.

Величина самого интеграла (5) в момент достижения максимального пересыщения составляет

$$\Delta N_1 = \Theta \sum_{p=0} C_2^p \left( -\frac{E_1}{T^3} h \dot{T} \frac{\Omega_1}{\Omega_{\text{btn}}} \right)^p \exp(-f_p^{(\text{m})}) I_0, \quad (14)$$

где

$$I_0 = \int_0^{t_m} \exp(-\gamma (t_m - \tau)^2) (t_m - \tau)^{3/2} d\tau \approx \frac{\Gamma_{5/4}}{2\gamma^{5/4}}, \quad (15)$$

$$f_{p}^{(m)} = f_{p} (\varsigma = \varsigma_{m}), \quad \gamma = (\alpha/2)(g_{c}^{(m)}/2 - 1),$$
  
$$\alpha = |\varsigma_{tt}^{"}|(t = t_{m}),$$
 (16)

значения функции  $f_p$  в момент  $t_m$ , отвечающий максимальному пересыщению при взрывной нуклеации – рис. 5; в этот же момент определены критический барьер нуклеации и размер критического зародыша [2]:

$$\Delta G_c^{(m)} = \frac{1}{4} \sigma_1 \varpi (x_c^{(m)})^4,$$
  
$$x_c^{(m)} = (g_c^{(m)})^{1/3} = \frac{\sigma_1 - 3\varsigma_m T^{(m)} + \sqrt{\sigma_1^2 + 3\varsigma_m T^{(m)} \sigma_1}}{3 \varpi \varsigma_m T^{(m)}}.$$
 (17)

Техника расчета максимальной скорости спадания логарифма пересыщения за максимумом нуклеации описана в [2]. Как и в [2], величина  $\Delta N_1$  не имеет ясного смысла ранее момента времени  $t_m$ , но приобретает такой смысл после завершения взрывной стадии нуклеации, при этом можно определить величину  $2\Delta N_1$  равной  $N_1^{(source)}(1-1/e)$ .

Выражение (14) несколько отличается от менее громоздкого, полученного для кнудсеновского режима роста кластеров в [2], численным множителем и показателями экспонент. Поэтому температура нуклеации *T*<sub>cross</sub> несколько отличает-



**Рис. 6.** Зависимости температуры нуклеации от энергии активации на заключительных шагах процесса десорбции  $q_a^{(des)}$ , рассматриваемой как свободный параметр, при двух сильно различных скоростях роста температуры  $\hat{T}$ : 100 и 1000 К/с.

ся от величин, рассчитанных в [2], и отличие может составлять десятки K; так, при  $\dot{T} = 1000$  K/c, энергии активации заключительных шагов реакции десорбции  $q_a^{(des)} = 6.0$  эВ, и концентрациях исходных газофаных источников  $N_{CH_4} = 1$  атм,  $N_{\rm H_2} = 10$  атм температура нуклеации составляет  $T_{\rm cross} = 1820$  К. Она превышает температуру "выживания" алмазных кластеров, оцененную выше. Однако расчетное значение  $T_{\rm cross}$  почти прямо пропорционально энергии  $q_{\rm a}^{\rm (des)}$  узкого места процесса десорбции мономеров из алмазного кластера. Но значения  $q_a^{(des)}$ ,  $q_{btn}^{(des)}$  зависят от выбранного метода квантовой химии — полуэмпирического или функционала плотности (DFT). В расчете на рис. З в [2] энергия  $q_{btn}^{(des)}$  составляет 6.4 эВ. На рис. 6 приведена зависимость температуры нуклеации от величины  $q_{\rm a}^{({\rm des})}$ , рассматриваемой теперь как свободный параметр, при двух сильно различных скоростях роста температуры. Видно, что если  $q_{\rm a}^{({
m des})}$  снижается до 5.0 эВ, температура нуклеации уменьшается в той же пропорции — до 1400 К.

Для нас существенно, что "графитовая ветвь" зависимости  $|(d\zeta/dT)_{expl}|$  в данной задаче не реализуется вообще, и конкуренцию между графитовой и алмазной нуклеацией можно не рассматривать. Поэтому величина в 1400 К, определенная выше как предельная, вполне реальна и может быть целью конкретного эксперимента.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Углеродный кластер, возникающий из газофазного источника нуклеации в окружении карбонатно-силикатного расплава, имеет тенденцию развиваться как алмазный, а не как графитовый кластер. Возможна реализация экспериментальных условий, при которых критерий быстрого нагрева, рассмотренный нами ранее в [2] в условиях MWCVD-процесса зарождения и роста таких алмазных кластеров, "работает" и в слое карбонатно-силикатного расплава, через который пропускается газовая смесь. Наиболее существенные из этих условий: температура и необходимая скорость подъема температуры от исходной, соответствующей расплавлению, до температуры нуклеации алмазных кластеров, достижимы в условиях нестационарного ВЧ-индукционного нагрева.

Температура нуклеации весьма незначительно отличается от температуры нуклеации, найденной [2] в условиях процесса MWCVD, примерно в тех же расчетных предположениях. Температура нуклеации составляет ~1800 К, однако эта оценка базируется на ряде параметров, полученных из квантово-химических расчетов, и реально может составлять существенно меньшую величину (~1400 К). В любом случае температурное окно нуклеации кластеров и в то же время их выживания по отношению к газификации достаточно узко и должно определяться экспериментально.

Разумеется, представленное изложение далеко от самосогласованной картины процессов в слое карбонатно-силикатного расплава как среде такого зарождения и роста. Например, не рассчитывалось пока число зародышей, образовавшихся по завершении взрывной стадии конденсации. Между тем, эта величина определяет следующую стадию – переконденсацию, формирующую окончательное количество зародышей. В идеале процесс должен быть организован так, чтобы сохранилось некоторое малое количество крупных зародышей порядка единицы, а все остальные растворились и вошли в объем этих крупных зародышей. Не проводилась пока оптимизация давления и газового состава исходной газовой смеси. Возможно, именно на пути решения такой задачи и возможна оптимизация количества зародившихся и сохранившихся затем кластеров алмаза. Все эти задачи планируется рассмотреть в дальнейшем.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Алексеев Н.И., Хадутин В.С., Хмельницкий И.К. // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 11.
- 2. Алексеев Н.И., Хадутин В.С., Хмельницкий И.К. // Там же. 2021. Т. 95. В печати.
- 3. Дигонский С.В., Тен В.В. Неизвестный водород (роль водорода в полиморфизме твердых веществ, процессах твердофазного восстановления оксидов и спекания порошков). С.-Петербург: Наука, 2006.
- 4. Гаранин В.К., Дигонский С.В., Кудрявцева Г.П. // Изв. вузов. Геология и разведка. 2006. Вып. 2. С. 8.
- 5. Кальнин А.А., Лучинин В.В., Нойберт Ф., Таиров Ю.М. // ЖТФ. 1984. Вып. 7. С. 1388.
- 6. http://www.chem.ac.ru/Chemistry/Soft/hyperchm.ru.html
- Жимулев Е.И. Генезис алмаза: роль серосодержащих металл-углеродных расплавов (по экспериментальным данным): Дис. ... докт. геол.-мин. наук. Новосибирск, 2016.
- Yamaoka S., Shaji Kumar M.D., Akaishi M., Kanda H. // Diam. Relat. Mater. 2000. V. 9. P. 1480.
- 9. Солопова Н.А. Кристаллизация алмаза в карбонатных расплавах минералогического значения (эксперимент при 5.5–84.0 ГПа): Дис. ...канд. геол.мин. наук. М., 2014.
- 10. Литвин Ю.А., Жариков В.А. // Докл. АН. 2000. Т. 372. № 6. С. 808.
- Шацкий А.Ф., Борздов Ю.М., Сокол А.Г., Пальянов Ю.Н. // Геология и геофизика. 2002. Т. 43. № 10. С. 940.
- 12. Лебедев А.С., Еремяшев В.Е., Трофимов Е.А., Анфилогов В.Н. // Докл. АН. 2019. Т. 484. № 5. С. 559.
- 13. Полях О.А., Якушевич Н.Ф., Галевский Г.В. // Вестн. Сиб. гос. индустр. ун-та. 2014. № 4 (10). С. 28.
- 14. Справочник химика. Химия и химическая технология. https://www.chem21.info/info/385960/
- Колмаков Ю.В. Электротехнология. Лекции и лабораторный практикум. Учебное пособие. ФГОУ ВПО. Красноярский гос. ун-т. Лекция 3. kgau.ru>distance/etf\_01/kolmakov/el-technology\_...

### \_\_\_\_\_ ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА \_ И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11

# НОВОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ ФТОРИДНОГО АНИОНА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

© 2022 г. А. Я. Дупал<sup>а</sup>, С. В. Кожевникова<sup>а,\*</sup>, С. Н. Соловьев<sup>а,\*\*</sup>, К. И. Шаталов<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия \*e-mail: koz\_s\_v@mail.ru \*\*e-mail: snsol@muctr.ru

Поступила в редакцию 25.05.2021 г. После доработки 19.07.2021 г. Принята к публикации 22.07.2021 г.

В связи с сомнениями в правильности величины энтальпии образования иона  $F^-$  в водном растворе, приводимой в зарубежных справочных руководствах, выполнено новое определение стандартной энтальпии образования NaF(кp.) и NaF(p-p, cт.c.) путем измерения энтальпии взаимодействия NaF(кp.) с растворами MgCl<sub>2</sub>, MgSO<sub>4</sub>, CaCl<sub>2</sub>, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, SrCl<sub>2</sub> и BaCl<sub>2</sub>, взятыми в избытке. Получено и рекомендовано значение стандартной энтальпии образования фторидного аниона в водном растворе ( $-331.0 \pm 0.8$  кДж/моль).

*Ключевые слова:* калориметр с изотермической оболочкой, энтальпия образования фторидного иона **DOI:** 10.31857/S004445372201006X

Величина стандартной энтальпии образования фторидного иона в водном растворе является ключевой в термохимии соединений фтора. В первых послевоенных наиболее солидных справочных руководствах - американском "Selected Values of Chemical Thermodynamics" [1] и советском "Термические константы веществ" (ТКВ) [2] – для стандартной энтальпии образования аниона фтора фигурировали значения, совпалающие в пределах погрешности. Поскольку отечественный справочник ТКВ не перерабатывался с той поры, в нашей литературе остается первоначальная величина — 331.5 ± 1.3 кДж/моль. В более позднем (после "Selected Values of Chemical Thermodynamics") американском справочном издании (группа справочников "Technical Notes") фигурирует практически та же величина – 332.6 ± ± 1.5 кДж/моль.

Новая величина появилась в международном справочном руководстве CODATA Key Values of Thermodynamics [3], в котором в редакторском составе фигурировал В.А. Медведев – заместитель главного редактора ТКВ. Искомая величина была найдена по результатам нескольких работ по энтальпии нейтрализации HF(r) и энтальпии образования HF(p-p) ( $-335.68 \pm 0.30$  кДж/моль) [4], по энтальпии растворения и разбавления растворов HF ( $-335.35 \pm 0.30$  кДж/моль) [4], по энтальпии нейтрализации HF(r) и экстраполяции этой величины на бесконечное разбавление ( $-335.01 \pm 0.34$  кДж/моль) [5], по энтальпии образования

НГ и энтальпии растворения фтороводорода в воде ( $-335.3 \pm 1.7$  кДж/моль) [6], по энтальпии реакции B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(кр.) с раствором плавиковой кислоты ( $-335.3 \pm 1.7$  кДж/моль) [7], по энтальпии реакции SiO<sub>2</sub>(кр.) с раствором HF ( $-335.3 \pm 1.7$  кДж/моль) [8]. При этом преимущественно по результатам работы [4] для процессов:

 $H^+(p-p) + F^-(p-p) = HF(p-p, гип. недисс);$ 

 $H^+(p-p) + 2F^-(p-p) = HF_2(p-p, гип. недисс)$ 

найдено  $\Delta H^{\circ} = 13.30 \pm 0.10$  и 16.3 ± 0.8 кДж соответственно.

Не останавливаясь на достоинствах и недостатках упомянутых в этой короткой справке работ, обосновании точности и надежности полученных величин, обратим внимание, что во всех случаях при определении стандартной энтальпии образования фторидного аниона используется энтальпия диссоциации (ассоциации) НF в водном растворе. Как известно, фтороводород достаточно сильно ассоциирован в водном растворе (порядок величины константы ассоциации  $10^3$ –  $10^4$ ), молекулы HF образуют димеры и, возможно, более сложные образования. Корректное определение термодинамических характеристик

диссоциации HF и HF<sub>2</sub> затруднено, погрешности находимых величин явно занижены. По крайней мере, трудно согласиться с погрешностью величины энтальпии диссоциации HF (13.30  $\pm$  0.10 кДж/моль), приводимой в справочнике CODATA. Серьезные технические трудности сопровождают и измерение энтальпии растворения HF(г) в воде.

Наконец, отметим, что нами недавно были определены стандартные энтальпии образования иона  $\mathrm{Sn}^{2+}$  в водном растворе [9], стандартная энтальпия образования кристаллического  $\mathrm{SnF}_2$  [10] и стандартная энтальпия растворения этого соединения в воде [11]. Эти величины позволяют вычислить стандартную энтальпию образования аниона фтора в воде:

$$2\Delta_{\rm f} H^{\circ}_{\rm F^{-}(p-p)} = \Delta_{\rm f} H^{\circ}_{\rm SnF_2(p-p)} - \Delta_{\rm f} H^{\circ}_{\rm Sn^{2+}(p-p)} =$$
  
=  $\Delta_{\rm f} H^{\circ}_{\rm SnF_2(\kappa p.)} + \Delta_{\rm f} H^{\circ}_{\rm sol \ SnF_2(\kappa p.)} - \Delta_{\rm f} H^{\circ}_{\rm Sn^{2+}(p-p)} =$   
=  $(-695.2 \pm 1.7) + (17.4 \pm 0.9) - (-21.2 \pm 1.2) =$   
=  $-656.6 \pm 2.3 \ \kappa \mbox{Д} \mbox{ж/моль},$ 

$$\Delta_{\rm f} H^{\circ}_{{\rm F}^-({\rm p}-{\rm p})} = -328.3 \pm 1.2$$
 кДж/моль.

С учетом всего изложенного представляется оправданным новое независимое определение энтальпии образования фторидного иона, причем целесообразно не привлекать при этом величину энтальпии диссоциации фтороводорода. Для выполнения этой задачи нами была переопределена стандартная энтальпия образования кристаллического фторида натрия путем калориметрического измерения энтальпий реакций NaF(кр.) с избытком растворов солей магния, кальция, стронция и бария — реакций осаждения соответствующих малорастворимых фторидов. Выбор фторида натрия обусловлен, главным образом, небольшой величиной энтальпии растворения этого электролита и отсутствием проблем при нахождении стандартной энтальпии образования его раствора.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Фторид натрия получали обезвоживанием кристаллогидрата этой соли марки "х.ч." при пониженном давлении и температуре 50°С в течение нескольких часов. Остаточное содержание воды в препарате соли, найденное титрованием по методу Фишера, не превышало 0.03 мас. % (погрешность метода 0.01%). Образец фторида натрия, использованный в калориметрических опытах, хранили в сухом боксе с открытой поверхностью  $P_4O_{10}$  (кр.), где и наполняли калориметрические ампулы. Взвешивание калориметрического сосуда и ампул производили на весах AND GX 200 и AND GR 200 (производство Японии, точность взвешивания 0.01 и 0.00001 г соответственно).

Растворы солей магния, кальция, стронция, бария готовили из кристаллогидратов  $SrCl_2 \cdot 2H_2O$ ,  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ ,  $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ ,  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ,  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  марки "х.ч." (производи-

тель Уральский завод химических реактивов, суммарное содержание примесей в каждой соли не превышает 0.05%). Содержание воды в образцах солей контролировали (метод Фишера) и учитывали при приготовлении растворов.

Термохимические измерения выполняли на герметичном калориметре с изотермической оболочкой [9], основные характеристики которого: термометрическая чувствительность  $2 \times 10^{-5}$  K, калориметрическая чувствительность 0.02 Дж, сопротивление термометра при 298.15 К составляло 10020 Ом, температурный коэффициент сопротивления термометра 350 Ом/К, точность поддержания постоянной температуры оболочки  $\pm 0.005$  К. Тепловое значение калориметра определяли электрическим способом с систематической погрешностью не более 0.07%. Тепловое значение калориметра, заполненного 180.0 г воды  $(2.809 \pm \pm 0.005 \, \text{Дж/Ом})$ , использовали для подсчетов количества теплоты в остальных опытах, поскольку различие в теплоемкости 180.0 г воды и 180.0 г разбавленного водного раствора соли (максимальная концентрация составляла m = 0.12в случае сульфата магния) находится за пределами погрешности определения теплового значения.

В табл. 1 представлены результаты измерения энтальпий взаимодействия NaF(кp.) с водными растворами солей магния, кальция, стронция и бария (приведена следующая информация об условиях проведения калориметрических опытов:  $t_0$  — начальная температура (указана  $t_0$  — 9900);  $\delta$  — поправка на теплообмен;  $\Delta R$  — исправленное изменение температуры;  $m_{\text{NaF}}$  — навеска фторида натрия; Q — количество теплоты в опыте за счет взаимодействия;  $\Delta H$  — энтальпия взаимодействия).

Как следует из табл. 1, в каждом случае энтальпия взаимодействия не зависела от навески фторида натрия, поэтому она была отнесена к средней навеске, а именно: для растворов  $Ca(NO_3)_2 -$ 132 мг; для растворов  $CaCl_2 - 209$  мг; для растворов MgCl<sub>2</sub> - 80 мг; для растворов MgSO<sub>4</sub> - 139 мг; для растворов  $SrCl_2 - 157$  мг; для растворов BaCl<sub>2</sub> - 106 мг.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Термохимические уравнения изучаемых процессов:

1) 
$$2NaF_{(kp.)} + 7.64Ca(NO_3)_{2[p-p: Ca(NO_3)_2 \cdot 823H_2O]} =$$
  
=  $CaF_{2(kp.)}\downarrow +$ 

+  $6.64Ca(NO_3)_{2[p-p: Ca(NO_3)_2 \cdot 0.301NaNO_3 \cdot 947H_2O]}$  +

## НОВОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНТАЛЬПИИ

<i>t</i> <sub>0</sub> , Ом	δ, Ом	$\Delta R_{\rm испр},$ Ом	<i>т</i> <sub>NaF</sub> , мг	<i>Q</i> , кДж	$\Delta H_{{}_{ m B3204M}},$ кДж/моль
		0.0675 m	$Ca(NO_3)_2$		
139.27	1.74	17.83	151.35	50.10	-13.9
141.18	2.06	23.02	198.30	64.70	-13.7
117.92	-0.58	12.94	110.65	36.37	-13.8
114.56	-0.93	17.01	143.35	47.79	-14.0
116.37	-0.74	13.56	116.75	38.09	-13.7
	$\Delta H_{\rm cp} = -13.8  {\rm m}$	ζДж/моль; σ = 0.06	кДж/моль; <i>бt</i> <sub>0.05</sub> =	0.2 кДж/моль	•
		0.0820	$n \operatorname{CaCl}_2$		
144.12	1.63	19.94	169.25	56.03	-13.9
140.36	2.01	27.96	239.05	78.56	-13.8
142.50	1.90	23.94	206.20	67.28	-13.7
115.94	-0.56	21.94	184.95	61.66	-14.0
119.75	-0.18	25.17	218.35	70.72	-13.6
	$\Delta H_{\rm cp} = -13.8  {\rm m}$	κДж/моль; σ = 0.07	кДж/моль; $\sigma t_{0.05} =$	0.2 кДж/моль	
		0.0910 n	n MgCl <sub>2</sub>	_	_
122.19	0.351	4.954	81.75	13.92	7.15
125.73	0.376	4.530	75.50	12.73	7.08
127.46	0.495	5.458	91.35	15.34	7.05
115.59	-0.281	4.806	80.20	13.50	7.07
112.77	-0.355	4.221	69.95	11.86	7.12
	$\Delta H_{\rm cp} = 7.11 \text{ kJ}$	$I$ ж/моль; $\sigma = 0.02$ к	$\Delta X$ ж/моль; $\sigma t_{0.05} = 0$	.06 кДж/моль	
			0.120 <i>m</i> MgSC	<b>D</b> <sub>4</sub>	_
130.62	0.658	6.061	114.05	17.03	6.27
125.17	0.481	15.95	301.20	44.83	6.25
123.28	0.304	8.415	157.85	23.65	6.29
120.79	-0.032	7.376	138.15	20.73	6.30
109.36	-0.864	9.879	186.20	27.76	6.26
	$\Delta H_{\rm cp} = 6.27 \text{ K/}$	Цж/моль; $\sigma = 0.01$ в	$сДж/моль; \sigma t_{0.05} = 0$	0.03 кДж/моль	
		0.0820	m SrCl <sub>2</sub>		_
138.12	1.006	7.670	152.10	21.55	-5.95
130.25	0.917	7.958	158.35	22.36	-5.93
132.71	0.954	8.844	174.80	24.85	-5.97
126.49	0.372	7.998	159.40	22.47	-5.92
122.67	0.137	7.146	141.95	20.08	-5.94
	$\Delta H_{\rm cp} = -5.94$ k	дж/моль; σ = 0.01	кДж/моль; $\sigma t_{0.05} =$	0.03 кДж/моль	
	1	0.0960	m BaCl <sub>2</sub>		
121.18	0.037	0.824	115.70	2.31	0.84
125.36	0.154	0.759	105.35	2.13	0.85
124.29	0.117	0.861	123.90	2.42	0.82
120.05	0.013	0.703	97.55	1.975	0.85
118.91	-0.056	0.632	86.70	1.78	0.86
	$\Delta H_{\rm cp} = 0.84$ кДж/моль; $\sigma = 0.01$ кДж/моль; $\sigma t_{0.05} = 0.03$ кДж/моль				

Таблица 1. Энтальпия взаимодействия NaF(кр.) с растворами солей при 298.15 К (навеска раствора 180.0 г)

- + 2NaNO<sub>3[p-p: NaNO<sub>3</sub>·3.32Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3143H<sub>2</sub>O],  $\Delta H_1 = -13.8 \pm 0.2;$ </sub>
- 2)  $2NaF_{(\kappa p.)} + 5.87CaCl_{2[p-p: CaCl_2 \cdot 678H_2O]} =$

 $= CaF_{2(\kappa p.)}\downarrow + 4.87CaCl_{2[p-p: CaCl_2 \cdot 0.411NaCl \cdot 817H_2O]} +$ 

- + NaCl<sub>[p-p: NaCl · 2.44 CaCl<sub>2</sub> · 1989 H<sub>2</sub>O],  $\Delta H_2 = -13.8 \pm 0.2;$ </sub>
- 3)  $2NaF_{(\kappa p.)} + 17.1MgCl_{2[p-p: MgCl_2 \cdot 608H_2O]} =$

 $= MgF_{2(\kappa p.)} \downarrow + 16.1MgCl_{2[p-p: MgCl_2 \cdot 0.124NaCl \cdot 646H_2O]} +$ 

+ 
$$2\text{NaCl}_{\text{[p-p: NaCl+8.05MgCl}_2 \cdot 5200H_2O]}$$
  
 $\Delta H_3 = 7.11 \pm 0.06;$ 

- 4)  $2NaF_{(kp.)} + 4.36MgSO_{4[p-p: MgSO_4 \cdot 1377H_2O]} =$
- $= MgF_{2(kp.)} \downarrow + 3.36MgSO_{4[p-p: MgSO_4 \cdot 0.298Na_2SO_4 \cdot 1788H_2O]} +$

+ Na<sub>2</sub>SO<sub>4[p-p: Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·3.36MgSO<sub>4</sub>·6004H<sub>2</sub>O]</sub>,  $\Delta H_4 = 6.27 \pm 0.03;$ 

- 5)  $2NaF_{(\kappa p.)} + 7.81SrCl_{2[p-p: SrCl_2 \cdot 676H_2O]} =$
- $= SrF_{2(kp.)} \downarrow + 6.81MgCl_{2[p-p: SrCl_2 \cdot 0.294NaCl \cdot 775H_2O]} +$

+  $2\text{NaCl}_{\text{[p-p: NaCl} \cdot 3.41\text{SrCl}_2 \cdot 2640\text{H}_2\text{O}]}$ ,  $\Delta H_5 = -5.94 \pm 0.03;$ 

6)  $2NaF_{(kp.)} + 13.4BaCl_{2[p-p: BaCl_2 \cdot 579H_2O]} =$ 

 $= BaF_{2(\kappa p.)} \downarrow + 12.4BaCl_{2[p-p: BaCl_2 \cdot 0.161NaCl \cdot 626H_2O]} +$ 

+  $2NaCl_{[p-p: NaCl \cdot 6.20MgCl_2 \cdot 3879H_2O]}$ ,

$$\Delta H_6 = 0.84 \pm 0.03.$$

При выполнении расчетов приняты следующие приближения:

1) энтальпии образования растворов составов  $Ca(NO_3)_2 \cdot 823 H_2O$  и  $Ca(NO_3)_2 \cdot 0.301 NaNO_3 \cdot 947 H_2O$  равны энтальпии образования раствора состава  $Ca(NO_3)_2 \cdot 900 H_2O$ ;

2) энтальпии образования растворов составов NaNO<sub>3</sub>  $\cdot$  3143 H<sub>2</sub>O и NaNO<sub>3</sub>  $\cdot$  3.32 Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>  $\cdot$  3143 H<sub>2</sub>O равны;

3) энтальпии образования растворов составов  $CaCl_2 \cdot 678 H_2O$  и  $CaCl_2 \cdot 0.411 NaCl \cdot 817 H_2O$  равны энтальпии образования раствора состава  $CaCl_2 \cdot 750 H_2O$ ;

4) энтальпии образования растворов составов NaCl  $\cdot$  1989 H<sub>2</sub>O и NaCl  $\cdot$  2.44 CaCl<sub>2</sub>  $\cdot$  1989 H<sub>2</sub>O равны;

5) энтальпии образования растворов составов  $MgCl_2 \cdot 608 H_2O$  и  $MgCl_2 \cdot 0.124 NaCl \cdot 646 H_2O$  равны энтальпии образования раствора состава  $MgCl_2 \cdot 625 H_2O$ ;

6) энтальпии образования растворов составов NaCl  $\cdot$  5200 H<sub>2</sub>O и NaCl  $\cdot$  8.05 MgCl<sub>2</sub>  $\cdot$  5200 H<sub>2</sub>O равны;

7) энтальпии образования растворов составов  $MgSO_4 \cdot 1377 H_2O$  и  $MgSO_4 \cdot 0.298 Na_2SO_4 \cdot 1788 H_2O$  равны энтальпии образования раствора состава  $MgSO_4 \cdot 1600 H_2O$ ;

8) энтальпии образования растворов составов  $Na_2SO_4 \cdot 6004 H_2O$  и  $Na_2SO_4 \cdot 3.36 MgSO_4 \cdot 6004 H_2O$  равны;

9) энтальпии образования растворов составов  $SrCl_2 \cdot 676 H_2O$  и  $SrCl_2 \cdot 0.294 NaCl \cdot 775 H_2O$  равны энтальпии образования раствора состава  $SrCl_2 \cdot 725 H_2O$ ;

10) энтальпии образования растворов составов NaCl  $\cdot$  2640  $H_2O$  и NaCl  $\cdot$  3.41 SrCl  $_2 \cdot$  2640  $H_2O$  равны;

11) энтальпии образования растворов составов  $BaCl_2 \cdot 579 H_2O$  и  $BaCl_2 \cdot 0.761 NaCl \cdot 626 H_2O$  равны энтальпии образования раствора состава  $BaCl_2 \cdot 600 H_2O$ ;

12) энтальпии образования растворов составов NaCl  $\cdot$  3879 H<sub>2</sub>O и NaCl  $\cdot$  6.20 BaCl<sub>2</sub>  $\cdot$  3879 H<sub>2</sub>O равны.

По нашей оценке, введенные приближения вносят погрешность в окончательную величину не более 0.3–0.5 кДж. Все упомянутые величины энтальпий образования растворов, а также кристаллических фторидов кальция, магния, стронция и бария взяты из справочника ТКВ [2]. Эти использованные в расчетах величины приведены в табл. 2.

На основе данных табл. 1 и 2 по закону Гесса были вычислены следующие величины стандартной энтальпии образования NaF(кр.): -572.7 ± ± 2.7 (нитрат кальция); -573.0 ± 2.4 (хлорид кальция); -572.9 ± 1.6 (хлорид магния); -572.8 ± 1.5 (сульфат магния); -572.8 ± 4.3 (хлорид стронция); -572.6 ± 5.4 (хлорид бария) кДж/моль. Средневзвешенная величина найдена равной – 572.8 ± 1.1 кДж/моль. Стандартная энтальпия образования NaF в водном растворе составляет с учетом энтальпии растворения этой соли в воде с образованием бесконечно разбавленного раствора (0.92 ± 0.04 кДж/моль [2]) -571.9 ± ± 1.1 кДж/моль. Отсюда стандартная энтальпия образования фторидного иона в водном растворе составляет:

$$\begin{split} \Delta_{\rm f} H^{\circ}_{\rm F^-(p-p)} &= \Delta_{\rm f} H^{\circ}_{\rm NaF \, (p-p)} - \Delta_{\rm f} H^{\circ}_{\rm Na^+(p-p)} = \\ &= -571.9 \pm 1.1 - (-240.4 \pm 0.1) = \\ &= -331.5 \pm 1.1 \ \text{кДж/моль.} \end{split}$$

Таким образом, получена величина, полностью совпадающая с приводимой в справочнике ТКВ и немного отличающаяся от определенной нами по стандартной энтальпии образования фторида олова (II) в воде. Причина этого различия не ясна. По нашему мнению, рекомендуемым значением стандартной энтальпии образования аниона фтора в водном растворе должно быть приводимое в справочнике ТКВ.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 96 № 1 2022

* *	-
Вещество и состояние	$-\Delta_{\mathrm{f}} H^{\circ}$ , кДж/моль
MgF <sub>2</sub> (кр.)	$1124.2 \pm 1.3$
CaF <sub>2</sub> (кр.)	$1220.9\pm2.1$
SrF <sub>2</sub> (кр.)	$1220.9\pm4.2$
BaF <sub>2</sub> (кр.)	$1186.6 \pm 5.0$
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2 (p-p, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 900H<sub>2</sub>O)</sub>	$956.9 \pm 1.3$
NaNO <sub>3(p-p, NaNO<sub>3</sub>·3143H<sub>2</sub>O)</sub>	$447.6\pm0.5$
CaCl <sub>2(p-p, CaCl<sub>2</sub>·750H<sub>2</sub>O)</sub>	$875.6\pm1.1$
NaCl <sub>(p-p, NaCl·1989H<sub>2</sub>O)</sub>	$407.3\pm0.3$
NaCl <sub>(p-p, NaCl·2640H<sub>2</sub>O)</sub>	$407.3\pm0.3$
NaCl <sub>(p-p, NaCl·3879H2O)</sub>	$407.3\pm0.3$
NaCl <sub>(p-p, NaCl·5200H2O)</sub>	$407.3\pm0.3$
$MgCl_{2(p-p,\ MgCl_2\cdot 625H_2O)}$	$800.1\pm2.1$
$MgSO_{4(p-p,\ MgSO_4\ \cdot\ 1600H_2O)}$	$1376.1\pm0.7$
$Na_2SO_{4(p-p, Na_2SO_4 \cdot 6004H_2O)}$	$1391.1\pm0.4$
$SrCl_{2(p-p,\ SrCl_2\cdot 725H_2O)}$	$884.0\pm0.7$
$BaCl_{2(p-p, BaCl_2 \cdot 600H_2O)}$	$856.9\pm2.1$

**Таблица 2.** Использованные в расчетах величины стандартных энтальпий образования при 298.15 К

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties // Ed. By F.D. Rossini, D.D. Wagman, W.H. Evans et al. Waschington: Government Printing office, 1952. 320 p.
- 2. Термические константы веществ // Под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНИТИ, 1965–1982. Вып. 1–10.
- 3. *Cox J.D., Wagman D.D., Medvedev V.A.* CODATA Key Values for Thermodynamics. Waschington: Hemisphere Publ. Co., 1989. 285 p.
- 4. Johnson G.K., Smith P.N., Hubbard W.N. // J. Chem. Thermodynamics, 1973. V. 5. P. 793.
- 5. Vanderzee C.E., Rodenburg W.W. //Ibid. 1971. V. 3. P. 267.
- King R.C., Armstrong G.T. // J. Res. Nat. Bur. Stand. 1968. V. 72A. P. 113.
- Good W.D., Manson M. // J. Phys. Chem. 1966. V. 70. P. 97.
- Kildey M.V., Prosen E.J. // J. Res. Nat. Bur. Stand. 1973. V. 77A. P. 205.
- 9. Соловьёв С.Н., Горчакова Е.А., Степанов В.Н. // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 6. С. 969.
- 10. Соловьёв С.Н., Власова И.В., Горячева Т.В. // Там же. 2001. Т. 75. № 4. С. 761.
- 11. Соловьёв С.Н., Никитина М.В. // Там же. 2001. Т. 75. № 5. С. 951.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2022, том 96, № 1, с. 18–38

### \_\_\_\_\_ ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА \_\_\_\_ И КАТАЛИЗ

УДК 539.124.6+541.6

# ОБРАЗОВАНИЕ АТОМА ПОЗИТРОНИЯ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ СРЕДАХ. ВЫЯВЛЕНИЕ КАНЦЕРОГЕННЫХ И АНТИКАНЦЕРОГЕННЫХ СВОЙСТВ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

© 2022 г. В. М. Бяков<sup>*a,b*</sup>, С. В. Степанов<sup>*a,\**</sup>

<sup>a</sup> ФГБУ "Институт теоретической и экспериментальной физики имени А.И. Алиханов а Национального исследовательского центра "Курчатовский институт", 117218 Москва, Россия <sup>b</sup> Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125047 Москва, Россия \*e-mail: stepanov@itep.ru Поступила в редакцию 13.05.2021 г.

После доработки 16.06.2021 г. Принята к публикации 16.06.2021 г.

Признано, что одной из основных причин онкологических заболеваний являются химические канцерогены. В обзоре рассмотрены как биологические, так и физико-химические методы определения канцерогенной активности веществ. Физико-химические методы основываются на том, что большинство канцерогенов являются, в частности, эффективными акцепторами электронов, порождаемых ионизирующими частицами при их прохождении через вещество, моделирующее внутриклеточную среду. Показано, что полное ингибирование образования атома позитрония испытуемым химическим соединением может служить указанием на наличие у него канцерогенных свойств. Отмечено сходство позитронного метода с предложенным Дж. Бакалом радиационно-химическим тестом, использующим установки наносекундного импульсного радиолиза. Преимущества позитронного подхода по сравнению с методом Бакала сводятся к простоте, быстроте и экономической выгоде.

*Ключевые слова:* канцерогены, антиканцерогены, позитрон, аннигиляция, позитроний, электрофилы, радилиз

DOI: 10.31857/S0044453722010058

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Наша жизнь в среде обитания и технический прогресс постоянно вынуждают нас соприкасаться с большим количеством новых химических соединений, часто обладающих высокой биологической активностью. С водой и пищей, через кожу или просто вдыхая воздух, эти вещества поступают в организм человека, и данный процесс остановить невозможно.

В настоящее время основным источником онкологических заболеваний являются химические канцерогены [1, 2]. Это вещества, которые при попадании в организм приводят к возникновению злокачественных опухолей. Последние характеризуются появлением бесконтрольно делящихся клеток, способных как к проникновению в прилежащие ткани, так и в отдаленные органы (метастазирование). Обычно под определение канцерогенов подпадают и мутагены – вещества, которые вызывают появление наследственных изменений (мутаций) в генотипе клетки: изменения, потерю хромосом или их частей. Сильные канцерогены являются одновременно и мутагенами [3]. Этот факт объясняется тем, что генетические повреждения являются необходимой стадией возникновения онкологического процесса.

По механизму воздействия химические канцерогены обычно подразделяют на две группы: генотоксические и негенотоксические [4]. Генотоксические канцерогены, попадая в водную среду, диссоциируют с образованием высокоактивных производных, содержащих электрофильную группу, несущую избыточный положительный заряд [5]. Эта группа образует с молекулами ДНК прочные ковалентные химические связи. Тем самым нарушается точность воспроизведения генома клетки, что и приводит к мутациям и образованию опухолевых клеток.

Некоторые вещества приобретают канцерогенные свойства испытав биохимические превращения внутри организма, после так называемой метаболической активации, происходящей под действием ферментов, "биологических" катализаторов. К этому заключению пришли более 60ти(!) лет назад супруги Джеймс и Элизабет Миллеры [6–9]. Такие вещества получили название протоканцерогенов или негенотоксичных канцерогенов. Главным признаком негенотосичных канцерогенов является их неспособность непосредственно ковалентно связываться с ДНК и вызывать мутации [10].

Таким образом, протоканцерогены в результате метаболической активации превращаются в более реакционноспособные электрофильные соединения (ultimate carcinogens), которые уже взаимодействуют с нуклеофильными группами ДНК, образуют с ними ковалентные связи и затем модифицируют геном. Была обнаружена также способность негенотоксичных канцерогенов стимулировать процесс бесконтрольного размножения клеток и предотвращать апоптоз ("нормальный" регулируемый процесс гибели клеток) [11].

Большинство химических канцерогенов являются органическими соединениями, лишь небольшое число неорганических веществ обладают канцерогенными свойствами.

Существует также понятие физических канцерогенов. Сюда относят различные виды излучений (прежде всего ионизирующих). Несмотря на то, что они применяются для лечения онкологических заболеваний, эти излучения способны вызывать образование опухолей как тканей, так и органов организма, а также метастаз [12, 13].

Большое число организаций по всему миру (World Health Organization (WHO), European Food Safety Authority (EFSA), Food and Agriculture Organization (FAO), The International Agency for Research on Cancer (IARC) осуществляют мониторинг канцерогенной опасности химических вешеств. С которыми возможен контакт, осуществляют связь научных исследований с политикой в области здравоохранения, выработкой рекомендаций по минимизации возможных рисков [14]. Тем не менее, ожидается, что в 2025 г. смертность на Земле по причине рака превысит 20 млн людей [2].

### 2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ КАНЦЕРОГЕННЫХ И МУТАГЕННЫХ СВОЙСТВ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В настоящее время существует довольно много подходов к диагностике канцерогенов [10]. Рассмотрим их кратко.

1) Без сомнения наиболее надежным и достоверным способом оценки канцерогенной опасности в отношении людей является эпидемиологический метод, когда отслеживаются последствия воздействия конкретного вещества на большое число людей (assays in humans) [15]. Эти весьма ценные данные, собираются в течение длительного времени и имеют ретроспективный характер. Однако такой подход не позволяет судить о канцерогенной опасности данного вещества до его контакта с человеком, тогда как суть диагностики канцерогенов заключается именно в том, чтобы получить априорную, а не апостериорную оценку. Неточность интерпретации эпидемиологических данных бывает связана с трудностью раздельной оценки влияния различных факторов (химические канцерогены, курение, профессия, болезни). В организме часто реализуется ситуация, когда вредные воздействия происходят одновременно. В этих случаях оценка рисков и последствий особенно сложна [16].

2) Диагностировать развитие заболевания, вызванное действием химических канцерогенов еще до появления явных клинических признаков, позволяет метод биомаркеров [4]. Биомаркером может быть почти любой измеряемый показатель (measurement), отражающий взаимодействие организма и потенциальной опасности. Параметры крови, мочи, кала – вот примеры наиболее распространенных биомаркеров. Однако конкретно в исследованиях по оценке канцерогенности решающее значение имеет правильный подбор биомаркеров. Именно это определяет точность выводов. К сожалению, таких маркеров довольно много, и они реагируют на нарушения в работе различных систем организма (респираторной, репродуктивной, иммунной и т.д.), либо на наличие в организме конкретных химических соединений. В случае детектирования канцерогенов в качестве биомаркеров часто выступают аддукты ДНК, белков, хромосомные аберрации. Так или иначе, этот подход также предполагает непосредственный контакт человека с канцерогенным веществом, и проведение опытов непосредственно на людях, что опять-таки существенно ограничивает область его использования.

3) Опыты на животных (animal carcinogenicity bioassay) [17]. В них выбирается какой-то биологический вид животных (или какая-либо клеточная культура), на который воздействуют испытуемым веществом. Затем производится биопсия, отбор живых клеток организма и их исследование. На основе этого делается вывод о степени канцерогенной опасности вещества. Наиболее распространены опыты на грызунах (мышах и крысах, дающих наиболее надежные результаты) и аквариумных рыбках. Преимуществом данного подхода является, то, что в подобных опытах можно воспроизвести основные фармокинетические факторы, в которых принимает участие исследуемое вещество (метаболизм, внутриклеточная миграция, рост опухоли и т.д.). Действительно, большинство канцерогенов в отношении человека являются канцерогенами и в отношении животных. Более 3000 опасных в отношении человека канцерогенов (1/3 от общего числа известных к настоящему времени) были изначально идентифицированы в опытах на животных. Вещество считается канцерогенным, если оно приводит к значимому повышению числа опухолевых заболеваний у опытной группы по сравнению с контрольной [17].

Однако следует учитывать ряд обстоятельств, осложняющих проведение опытов на животных и ограничивающих количество веществ, которые могут быть в них исследованы: 1) подобные опыты достаточно дороги (до 1 млн \$ на одно вещество) и длительность каждого исследования составляет около пяти лет (на крысах); 2) процесс метаболизма у крыс и людей имеет ряд существенных отличий; 3) в Евросоюзе и США опыты на животных подпадают под прямые запреты с этической точки зрения [18, 19].

Необходимо также учитывать, что в результате биологических испытаний канцерогенные вещества могут быть не идентифицированы как канцерогены по причине того, что одновременно они являются сильно токсичными соединениями. В ходе их испытаний гибель организма наступает из-за интоксикации организма, пока рак просто не успел развиться. Поэтому разработка быстрых и относительно дешевых физико-химических методов детектирования канцерогенов является важной задачей.

4) Тесты на мутации бактерий, дрозофил и растений. Их главное достоинство – быстрота (несколько дней) и дешевизна. Наиболее популярен экспресс-тест Эймса (Ames) на обратную мутацию в генах бактерий сальмонелл, а также на мутации кишечной палочки Е. Coli для оценки канцерогенной опасности химических соединений. Недостаток теста Эймса связан с большим различием процессов метаболизма бактерий и млекопитающих. Однако его преодолевают, имитируя процесс обмена веществ млекопитающих в тесте Эймса посредством использования вытяжки из печени крыс. Это позволяет детектировать протоканцерогены (например, бензопирены), не обладающие канцерогенной активностью, но метаболиты которых уже проявляют генотоксичность.

Поскольку сальмонеллы являются прокариотами (не имеют ядер в клетках), экстраполяция результатов теста Эймса на человека не является однозначной. Тем не менее, предсказательная сила данного теста велика: 80–90% положительных по Эймсу результатов, оказались канцерогенами в экспериментах, проведенных на животных [17]. Считается, что тест Эймса хорошо выявляет электрофильные канцерогены.

В отличие от бактерий, многие насекомые способны активировать в ходе метаболизма широкий спектр генотоксичных химических веществ. С этой точки зрения изучение генетических свойств в химических опытах по исследованию летальных мутаций у дрозофил представляет собой более полезный тест: примерно 2/3 генов, ответственных за болезни человека, гомологичны генам дрозофил [20].

Опыты с растениями (фасоль, лук, кукуруза, ячмень) в генетической токсикологии из-за большого прогресса в использовании бактериальных культур и микробов производятся реже [21]. Тем не менее, возможность вести исследования изменений как на генетическом, так и на хромосомном уровне без сложного лабораторного оборудования, что необходимо для проведения других тестов, в ряде случаев дает большое преимущество.

5) Поиск количественных закономерностей структура—свойство (Quantitative Structure-Activity Relationship; QSAR) [22]. Этот подход основан на поиске корреляций между строением и свойствами молекул конкретного вещества. С одной стороны — наличие различных функциональных групп, геометрические размеры молекул, образование водородных связей, растворимость в воде и углеводородах, с другой — биологическая активность, степень канцерогенности данного вещества и не только [18].

Разработано много компьютерных программ. использующих обширные базы данных, позволяющих предсказывать возможную канцерогенность химических соединений. Наиболее известной из такого рода программ является система TOPKAT (TOxicity Prediction by C(K)omputer Assisted Technology), предназначенная для анализа органических соединений [23]. Программа является коммерческим продуктом, принадлежащим компании BIOVIA (paнee Accelrys Inc). Цель разработчиков этого продукта состояла в замене практически всех тестов на животных (причем не только на канцерогенность) компьютерными. Программа позволяет прогнозировать биологическое воздействие конкретного вещества (например, предсказывать результаты теста Эймса). Граница области "опасных" веществ определяется "тренировкой" по известным соединениям ("машинное обучение" или machine learning). Однако, стоимость такого компьютерного прогноза биологического действия одного вещества оценивается примерно в 1000\$ (использование суперкомпьютеров и платного программного обеспечения).

6) Физико-химические подходы к определению канцерогенной опасности веществ опираются на их физико-химические свойства и представления о молекулярных механизмах, лежащих в основе канцерогенеза. Как уже отмечалось, согласно многолетним исследованиям, проведенным четой Миллеров [6–9], большинство канцерогенов являются сильными электрофилами. Они легко взаимодействуют с нуклеофильными группами нуклеиновых кислот, в частности, с ДНК, образуя с ними прочные донорно-акцепторные ковалентные связи. Именно вследствие этого (из-за



**Рис. 1.** Схема экспериментов Дж. Бакала по определению констант скорости  $k_e$  захвата избыточных электронов молекулами различных испытуемых веществ, растворенных в циклогексане (pulse-conductivity measurements).

появления ДНК-аддуктов) нарушается процесс правильной репликации ДНК. Связанные с канцерогеном нуклеотиды неправильно считываются ферментом (ДНК-полимеразой), осуществляющим репликацию ДНК. Вследствие этого и возникают мутации. Накопление большого числа мутаций в геноме превращает нормальную клетку в опухолевую и вызывает канцерогенез.

Данное обстоятельство побудило группу американских радиационных химиков под руководством Джорджа Бакала из Case Western Reserve University (Огайо, США), которая занималась изучением электропроводимости жидкостей, наводимой воздействием наносекундных импульсов быстрых е<sup>-</sup>, применить свою установку импульсного радиолиза для исследования связи между электрофильностью и канцерогенностью.

Идея Бакала состояла в следующем. Согласно Миллерам канцерогенно-опасная молекула является сильным электрофилом. Это значит, что находясь в химически инертном растворителе в окружении электронов, порожденных ионизирующим излучением, молекула захватывает одного из них при первой же встрече, причем так быстро, что длительность контакта реагентов гораздо короче, нежели предварительная стадия сближения, лимитируемая их взаимной диффузией. Само химическое превращение в таких реакциях протекает безактивационно и мгновенно, так что скорость реакции в целом контролируется только диффузией. Именно это свойство по Бакалу выделяет канцерогенно-опасные вещества среди прочих. Итак, согласно Бакалу наличие или отсутствие диффузионного контроля над константой скорости реакции захвата электрона тестируемым веществом, является критерием степени его канцерогенности.

Схема экспериментов Бакала представлена на рис. 1. Электронный ускоритель Ван де Граафа

формирует на выходе импульсы (банчи) длительностью  $\approx 15$  нс электронов, ускоренных до энергий в несколько МэВ. Электроны порождают в измерительной ячейке многочисленные ионэлектронные пары. В ячейке, заполненной циклогексаном с растворенным в нем испытуемым веществом S (Solute; Scavenger), находятся два электрода, расстояние между которыми 0.6 мм. К ним приложена разность потенциалов в 300 В. После каждого стартового импульса избыточные электроны исчезают вследствие 1) ион-электрононой рекомбинации, 2) захвата электронов растворенным веществом S, 3) достижения анода за счет дрейфа в постоянном электрическом поле (5 кВ/см) в исследуемом растворе.

Удобным растворителем для проведения подобных измерений оказался циклогексан. В нем характерное время убыли вторичных е- составляет ≈400 нс (легко измерять). Примеси, введенные в малых количествах (типичные концентрации S-несколько микромолей/литр), уменьшают это время в несколько раз. Экспериментально наблюдается укорочение времени спада тока электронов, которое по сути есть произведение константы скорости захвата  $k_e = k(e^- + S)$  избыточных электронов акцептором S на известную концентрацию [S] акцептора. Однако основной причиной для выбора циклогексана в качестве растворителя, моделирующего внутриклеточную среду, послужила наилучшая корреляция значений констант k<sub>e</sub>, полученных при его использовании с биологическими данными по канцерогенам [24]. Естественно, что процесс захвата электрона акцептором зависит от природы растворителя (полярный или неполярный), его агрегатного состояния и температурных условий [24].

На первый взгляд может показаться, что обычная вода должна быть наиболее подходящим растворителем, моделирующим внутриклеточную среду. Однако результаты экспериментов Бакала и компьютерного моделирования взаимодействия биомолекул с окружающей водой указывают, что это не так. На пространственно-временны́х масштабах, относящихся к процессам переноса е<sup>-</sup>, вода, "окаймляющая" нуклеофильные биомолекулы, является "льдоподобной" (iceliked), структурированной (structured water). В такой воде существенно удлиняются времена ее диэлектрической релаксации, гидратации предсольватированных электронов и расстояния, на которые они мигрируют [25].

С начала 80-х годов прошлого века группа Дж. Бакала провела измерения  $k_e$  для нескольких сотен испытуемых веществ в циклогексане. Было показано, что определенные таким образом константы  $k_e$  хорошо коррелируют с биологическими данными по канцерогенной активности исследо-

### БЯКОВ, СТЕПАНОВ



**Рис. 2.** Классификация канцерогенных и неканцерогенных веществ по отношению их констант скорости захвата избыточного электрона к константе скорости захвата  $e^-$  четыреххлористым углеродом в ц-гексане. Значение последней равно  $k(e^- + CCl_4) \approx 3 \times 10^{12} \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ .

ванных соединений. Впоследствии эта процедура была названа *k*<sub>e</sub>-тестом на канцерогенность [26].

Анализ экспериментальных результатов показал: если для данного испытуемого соединения S значение  $k_e = k(e^- + S)$  превышает измеренную в том же циклогексане константу скорости реакции захвата электрона тетрахлоридом углерода, то есть,  $k(e^- + S) > k(e^- + CCl_4)$ , то данное соединение, как правило, является канцерогенноопасным. Этот критерий выполнялся на уровне >80% [27–29].

Рисунок 2 иллюстрирует результаты некоторых измерений группы Дж. Бакала. Из более чем 40 соединений, для которых отношение констант  $k(e^{-} + S)/k(e^{-} + CCl_4) > 1$ , только 5 не причисля-

ются к канцерогенам по биологическим критериям. Из 18 соединений, для которых это отношение меньше единицы, три все-таки оказались "биохимическими канцерогенами". Неполное совпадение не удивительно. Степень электрофильности это все-таки сродство S к электрону, а не значение константы скорости  $k_e$  которая может служить только приближенной мерой сродства.

Таким образом, более чем в 80% случаев предсказания канцерогенной опасности по  $k_e$ -тесту совпали с биологическими критериями. Следует признать, что это очень высокий показатель предсказательной способности. Поэтому куратор американской программы по сравнительному сопоставлению методов оценки канцерогенного действия веществ отвел методу Бакала первое место по эффективности среди других физико-химических методов [30, 31].

Однако для реализации метода Бакала необходима сложная установка импульсного радиолиза, включающая электронный ускоритель на энергию в несколько МэВ и громоздкую гамма-защиту.

7) В качестве еще одного примера применения подхода, опирающегося на физико-химические свойства веществ и представления о молекулярных механизмах, отметим предложенный в работе [32] электрохимический метод выявления антиоксидантов. Авторы исходят из предположения, что основным оксидантом в человеческом организме является супероксид анион-радикал,  $O_2^-$ . Суть метода сводится к исследованию конкуренции идущих в электрохимической ячейке реакций

$$e^- + O_2 \rightarrow O_2^-, \quad O_2^- + H^+ \rightarrow HO_2,$$
  
 $2HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$ 

с реакций

 $HO_2$  + Antioxidant  $\rightarrow$  Product

и к определению константы скорости этой последней реакции, которая и рассматривается как мера активности антиоксиданта. Данный метод выгодно отличается своей простотой, быстротой проведения и дешевизной. Однако его применимость ограничена детектированием веществ лишь определенных классов [32].

8) Канцерогенная активность металлических макрообразцов, имплантированных в организмы животных. Хотя известно, что введение в организм ряда металлов в свободном состоянии вызывает канцерогенное действие, сейчас речь пойдет об установлении признака одноэлементных веществ (большей частью металлов), макрообразцы которых в виде кусочков, порошков, перфорированных пластинок, вводимые подкожно в ткани животных, производят канцерогенные эффекты [33].

Классифицируем одноэлементные вещества по соответствующим атомным номерам и значениям работы выхода из них электрона (Work Function, WF), рис. 3. Символы веществ, проявивших канцерогенный эффект в экспериментах [34], выделены красным цветом, а символы веществ, не проявивших такового действия или вообще не испытанных экспериментально, показаны черным. Как видно, по канцерогенной активности все вещества распадаются на две группы. Нижнюю группу составляют вешества с "малыми" значениями WF, меньшими 4 эВ. Они не производят канцерогенного эффекта. Напротив, по крайней мере, половина из веществ верхней группы, где WF превышает 4 эВ, признана канцерогенами. Реальная их доля наверняка больше половины, поскольку не все вещества данной группы были испытаны на канцерогенность в

[34]. Следовательно, канцерогенная активность макрообразца характеризуется величиной его работы выхода. Последняя, помимо энергии ионизации макрообразца, имеет также смысл его сродства к электрону. Таким образом, канцерогенные свойства присущи и металлам с высокими значениями сродства к электрону (как это было постулировано Миллерами в отношении молекулярных веществ). Эти вещества прочно удерживают свои собственные электроны, а кроме того, эффективно захватывают и сторонние [35].

Из приведенного рассмотрения различных методов детектирования канцерогенов следует, что ни один из них (включая даже и эпидемиологические испытания на людях) не позволяет утверждать со стопроцентной вероятностью, является ли данное вещество канцерогеном или нет, а если да, то в какой степени. Поэтому различные методы приходится применять комплексно, создавая батареи тестов, и по сумме всех результатов делать окончательный вывод. Очевидно, что испытания на животных (будучи наиболее надежными) являются весьма дорогими и длительными. Поэтому они не позволяют охватить весь поток соединений, с которыми мы сталкиваемся на протяжении жизни (промышленные выбросы, продукты питания, лекарства, косметика и т.д.). Более того, эти соединения могут попадать в организм не в отдельно взятом виде, а в виде комбинаций, число которых оказывается непомерно большим [16]. Поэтому разработка быстрых и относительно дешевых физико-химических методов детектирования канцерогенов по-прежнему остается важной залачей.

Одной из целей настоящего обзора является показать перспективность позитронной аннигиляционной спектроскопии для детектирования канцерогенных соединений и оценки их активности.

### 3. НЕКОТОРЫЕ СВЕДЕНИЯ О ПОЗИТРОННОЙ АННИГИЛЯЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ (ПАС)

Позитрон (e<sup>+</sup>), первая открытая частица антиматерии, является стабильным образованием в уединенном состоянии, но оказавшись по-соседству с электроном, позитрон аннигилирует с ним<sup>1</sup>. Энергия, включая энергию покоя e<sup>+</sup> и e<sup>-</sup>, и импульс электрон-позитронной пары превращаются в энергию и импульс аннигиляционных фотонов.

В среде наиболее вероятен процесс двухфотонной аннигиляции:  $e^+ + e^- \rightarrow 2\gamma$  по 511 кэВ. Этот процесс разрешен, когда суммарный спин позитрона и электрона равен нулю. В среде при встре-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Существование позитрона было предсказано П.А.М. Дираком в 1930 г. [36], а через три года позитроны были экспериментально обнаружены К. Андерсоном в ходе анализа треков космических лучей в камере Вильсона.



**Рис. 3.** Разбиение элементов Таблицы Менделеева на две группы в зависимости от значений работы выхода электронов из них. Красным цветом показаны элементы, которые являются канцерогенами [34].

чах  $e^+$  и  $e^-$  только с вероятностью 1/4 образуются пары с нулевым полным спином. Скорость 2 $\gamma$ -аннигиляции позитрона определяется величиной электронной плотности,  $n_e$ , вблизи  $e^+$  [37]:

$$\lambda_{2\gamma} = \pi r_0^2 c n_e. \tag{1}$$

Здесь  $c = 3 \times 10^{10}$  см/с – скорость света в вакууме,  $r_0 = e^2/mc^2 = \alpha \hbar/mc = 2.8 \times 10^{-13}$  см – классический радиус электронов, e – заряд и m – масса электрона,  $\alpha = 1/137$  – постоянная тонкой структуры. В воде, например, где  $n_e \approx 3 \times 10^{23}$  см<sup>-3</sup>,  $\lambda_{2\gamma} \approx$   $\approx 2$  нс<sup>-1</sup>. Эта оценка применима к большинству молекулярных жидкостей.

Суть ПАС состоит в инжекции е<sup>+</sup> в образец и последующей регистрации параметров аннигиляционных γ-квантов [38]. Существует три основные разновидности е<sup>+</sup>-спектроскопии (рис. 4):

1) временна́я спектроскопия, когда измеряются времена жизни позитронов в изучаемой среде;

2) угловая спектроскопия, когда измеряются углы разлета аннигиляционных фотонов (отклонение угла разлета от 180 градусов) и

3) доплеровская спектроскопия, где измеряются энергии аннигиляционных γ-квантов.

В медицине наиболее известным применением позитронной аннигиляции является позитронная эмиссионная томография (ПЭТ), когда по линиям разлета аннигиляционных фотонов восстанавливают область локализации заранее внутривенно введенного пациенту радиофармпрепарата (как правило, это дезоксифторглюказа, допированная изотопом <sup>18</sup>F). Так как опухолевые клетки в сравнении с обычными потребляют заметно больше глюкозы, в них концентрация радиофармпрепарата накапливается до существенно бо́льших значений, чем в среднем в организме.

Позитроны также широко применяются в материаловедении в качестве зонда локальной структуры конденсированных сред. С их помощью можно изучать дефекты вакансионного типа, определять нанопористость веществ (или распределение по размеру элементов свободного объема в исследуемых образцах), измеряя им-



**Рис. 4.** Основные экспериментальные методики позитронной аннигиляционной спектроскопии: временная, угловая и доплеровская. PALS – Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy, ACAR – Angular Correlation of Annihilation Radiation, DBAR – Doppler Broadening of Annihilation Radiation.

пульсы внутренних (коровых) e<sup>-</sup>, с которыми происходит аннигиляция, осуществлять локальный химический анализ мест аннигиляции [39, 40].

#### 3.1. Источники позитронов

Позитроны в позитронной спектроскопии, как правило, получают в результате  $\beta^+$ -распада подходящих протонно-избыточных радиоактивных изотопов. Для радиационно-химических и материаловедческих исследований используют долгоживущие изотопы, <sup>22</sup>Na ( $T_{1/2} = 2.6$  года) или <sup>44</sup>Ti ( $T_{1/2} = 59$  лет). Кроме большого времени жизни этих изотопов, их распад сопровождается испусканием "стартового" фотона, энергичного  $\gamma$ -кванта, практически одновременно рождающегося с позитроном. Последнее обстоятельство особенно важно для временной позитронной спектроскопии, поскольку именно оно позволяет определять времена жизни позитронов в исследуемых средах.

Напротив, в ПЭТ основное требование к источнику е<sup>+</sup> другое. Оно состоит в минимизации воздействия излучения на пациента. Поэтому там требуются короткоживущие радиоактивные ядра с периодом полураспада около нескольких часов. Обычно это <sup>18</sup>F ( $T_{1/2}$  = 110 мин) или <sup>44</sup>Sc ( $T_{1/2}$  = 3.9 ч).

Позитроны, образующиеся в процессе  $\beta^+$ -распада, имеют непрерывный энергетический спектр (от 0 до  $E_{max}$ ). При этом их средняя начальная энергия примерно равна  $0.4E_{max}$ . В зависимости от своей начальной энергии глубина проникновения позитрона в исследуемой среде ( $\rho$  – ее плотность) различна. С хорошей точностью профиль имплантированных позитронов по глубине является экспоненциальным.

Так, например, позитроны, получающиеся при распаде <sup>22</sup>Na ( $E_{\rm max} = 545$  кэВ) проникают в воду на глубину до 1 мм, а в железо — до 100 µм. При использовании изотопа <sup>44</sup>Ti эти величины возрастают примерно в 4 раза. Проводя эксперименты, необходимо обеспечить такую толщину исследуемой среды вокруг источника е<sup>+</sup>, чтобы все испускаемые позитроны не вылетели за ее пределы.

Обычно вещество, содержащее  $\beta^+$ -радиоактивный источник позитронов, герметично запечатывается в тонкую (8 µм) пленку из каптона или в титановую фольгу (10 µм). В последние годы в экспериментах с жидкими средами, которые были выполнены в НИЦ КИ – ИТЭФ (см. ниже), источником е<sup>+</sup> служил порошок тетрахлорида титана, обогащенный изотопом <sup>44</sup>Ті (активностью 7.5 МБк) и запечатанный в титановую фольгу. Источник фиксировался в центре виалы с исследуемым раствором посредством тонкого зажима из нержавеющей стали [41].

### 3.2. Механизм образования атома позитрония в конденсированных молекулярных средах. Ps-пузырек

Разработанный нами механизм образования атома Ps в конденсированных молекулярных средах, наряду с выявленным Миллерами свойством электрофильности канцерогенов и установленным Бакалом диффузионным контролем скорости их реакций с внутритрековыми предсольватированными электронами, есть одна из трех опор, на которых базируется применение позитронной спектроскопии для выявления химических канцерогенов и антиканцерогенов.

Поначалу механизм образования Ps в треке быстрого позитрона обсуждался независимо от процессов образования других внутритрековых продуктов, возникающих под действием ионизирующих излучений (быстрых электронов, α-частиц, осколков деления урана). Причина этого – первоначальные представления об образовании Ps – модель Оре. Согласно этой модели горячий позитрон, е<sup>+\*</sup>, с энергией в несколько эВ отрывает электрон от одной из ближайших молекул среды, образуя с ним атом Ps [42]. Этот процесс никак не увязан с другими радиолитическими процессами в треке е<sup>+\*</sup>. Напротив, выдвинутый нами механизм, основанный на комбинации термализованного позитрона с одним из трековых "сухих" электронов, тесно связан с другим общим и тоже трековым процессом – образованием водорода, Н<sub>2</sub>, одного из главных продуктов радиационно-химических превращений всех водородсодержащих веществ [43]. Мы исходим из того, что образование Ps имеет место в блобе<sup>2</sup> на конечном участке трека быстрого позитрона [44]. В отличие от Ps, образование радиолитического водорода происходит не только в блобах, но также и в шпорах на всем протяжении  $e^+$  и  $e^-$  треков. И атом Ps, и радиолитический водород возникают в ходе одновременно протекающих реакций (2), в которых первичные химические реагенты – потерявший энергию позитрон, е<sup>+</sup> и многочисленные катионрадикалы ("электронные дырки") (H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O)<sup>+</sup> рекомбинируют с термализованными, но "сухими", еще несольватированными электронами е-, рис. 5.

Несколько упрощая картину, оба процесса образования можно изобразить следующими реакциями:

$$e^+ + e^- \to Ps$$
,  $(H_2O, H_2O)^+ + e^- \to H_2 + 2OH$ . (2)

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Блоб (blob) – так в радиационно-химической литературе принято называть конечный участок позитронного или электронного трека. Подобно шпорам блоб характеризуется сфероидальной формой, но характеризуется бо́льшим диаметром (~100 Å) и числом ион-электронных пар, 30– 50. Максимум величины энергетических потерь (пик Брэгга) реализуется внутри блоба.



**Рис. 5.** Схема трека быстрого позитрона в жидких средах (например, в воде), механизмы образования H<sub>2</sub> и Ps, трансформация Ps в пузырьковое состояние.

Если в растворе присутствует акцептор электронов S, то он также вступает в конкуренцию за электрон:

$$S + e^- \to S^-. \tag{3}$$

В водных средах атомы Ps образуются примерно в 40% е<sup>+</sup>-треков, тогда как доля возникающих молекул водорода по отношению к изначально образовавшимся ион-электронным парам равна ≈1/12. Достаточно эффективные акцепторы электронов способны практически полностью подавить как выходы Ps, так и водорода [43, 45].

Процесс образования Ps не оканчивается завершением реакции (2). Дело в том, электрон, входящий в состав Ps, испытывает обменное отталкивание (вследствие принципа Паули) от электронов соседних молекул. Поэтому Ps является сольвофобной частицей. Вокруг Ps возникает нанопузырек (сфероидальная полость), поверхность которого выстилают молекулы среды. Образованию Ps-пузырька способствует малая масса атома Ps, 2m. Она стоит в знаменателе выражения для энергии нулевых колебаний Ps [46, 47]. Именно по этой причине Ps-пузырек в жидких средах оказывается достаточно крупным образованием (с радиусом от нескольких ангстрем до 20 Å в жидком гелии!).

### 3.3. Пара- и орто-позитроний. Pick-off аннигиляция

В зависимости от значения суммарного спина (ноль или  $1 \times \hbar$ ) позитрона и электрона в момент формирования Ps происходит образование либо пара- (*p*-Ps), либо орто-позитрония (*o*-Ps). Атом *p*-Ps быстро (в вакууме за 124 пс) аннигилирует на два фотона с энергиями по 511 кэВ. Атом *o*-Ps аннигилирует на нечетное число фотонов (обычно на три). В вакууме процесс трехфотонной аннигиляции *о*-Ps почти в тысячу раз более медленный, время жизни *о*-Ps составляет 142 нс.

В конденсированных средах время жизни *o*-Ps сокращается в десятки раз из-за протекания так называемого pick-off процесса. Он состоит в том, что позитрон, входящий в состав *o*-Ps, аннигилирует не со "своим", а с принадлежащим одной из соседних молекул "чужим" электроном, спин которого антипараллелен спину e<sup>+</sup> [38, 42]:

$$o-\mathrm{Ps}(\uparrow\uparrow) + e^{-}(\downarrow) \to 2\gamma + e^{-}(\uparrow).$$
 (4)

Вследствие этого процесса, разрешающего "быструю" двухфотонную аннигиляцию, только малая доля (около 0.5%) всех позитронов аннигилируют на три фотона. Таким образом, бо́льшая часть *o*-Ps также претерпевает 2γ-аннигиляцию, так что его типичное время жизни в конденсированных средах сокращается до нескольких нс.

Как было отмечено выше, скорость 2 $\gamma$ -аннигиляции позитрона и квазисвободного позитрония, находящихся в однородном континууме, определяется средней электронной плотностью, (1). В этом случае имеет место 100 процентное перекрытие волновой функции e<sup>+</sup> с электронной плотностью молекул среды. Для Ps, находящегося в пузырьке, это перекрытие уменьшается. Если атом Ps в нанопузырьке моделировать точечной квантовой частицей с массой 2*m*, находящейся в сферической бесконечно-глубокой яме радиуса  $R_{\infty}$ , внутрь которой на глубину  $\delta$  проникают электроны ближайших молекул (*R* – радиус свободного объема пузырька), то для скорости pick-off ан-



**Рис. 6.** Схема установки по измерению времени жизни позитронов. Сц – сцинтиллятор, (обычно это кристаллы BaF2), ФЭУ – фотоэлектронный умножитель, дискриминатор – дискриминатор постоянной доли. Приведенная энергия стартовых фотонов соответствует использованию источника е<sup>+</sup> на основе <sup>22</sup>Na.

нигиляции Ps получается следующее выражение, которое называется формулой Тао-Элдрупа [48]:

$$\lambda_{po} = \lambda_{2\gamma} P_R, \quad \text{где} \quad P_R = 1 - \frac{R}{R_{\infty}} + \frac{\sin(2\pi R/R_{\infty})}{2\pi} = \frac{\delta}{R_{\infty}} - \frac{\sin(2\pi\delta/R_{\infty})}{2\pi}.$$
(5)

Входящий сюда эмпирический параметр  $\delta = R_{\infty} - R$ , равный толщине электронного слоя, был определен посредством фитирования на основе этой формулы значений скоростей pick-off аннигиляции *o*-Ps для большого числа молекулярных жидкостей. В результате найдено, что  $\delta = 1.66$  Å [48, 49].

Наличие во временном спектре долгоживущей компоненты ( $\tau_3 > 1.5$  нс; в отсутствие химических реакций с участием позитрония  $\tau_3 = 1/\lambda_{po}$ ) – признак существования атома *o*-Ps в "пузырьковом" состоянии. Это время жизни достаточно велико и позволяет *o*-Ps принимать участие в химических реакциях. При этом его аннигиляционные параметры (в первую очередь время жизни) оказываются чувствительными к присутствию в треке позитрона радикалов, парамагнитных частиц и других примесных молекул.

### 3.4. Измерение времени жизни позитронов: схема эксперимента

Суть временны́х аннигиляционных экспериментов состоит в измерении временны́х интервалов между регистрацией "стартовых" фотонов, сопровождающих рождение позитронов, и стопсигналов – фотонов с энергией ≈511 кэВ, возникающих при двухфотонной аннигиляции пози-

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 96 № 1 2022

тронов. Принципиальная схема временной установки приведена на рис. 6.

Как правило, обработка временных спектров сводится к разложению спектра на несколько (в средах, где возможно образование Ps, обычно на три) убывающих во времени экспоненты. В первом приближении они описывают аннигиляцию парапозитрония ( $\tau_1 = 1/\lambda_1$ ), "свободных" позитронов ( $\tau_2 = 1/\lambda_2$ ) и ортопозитрония ( $\tau_3 = 1/\lambda_3$ ):

$$C_{\text{theor}}(t) = C_{\text{tot}} \sum_{i} \frac{I_{i}}{\tau_{i}} \exp\left(-\frac{t}{\tau_{i}}\right) =$$
  
=  $C_{\text{tot}} \sum_{i} \lambda_{i} I_{i} \exp(-\lambda_{i} t).$  (6)

Здесь  $I_i$  – интенсивность *i*-й компоненты, а  $C_{tot}$  – полное число старт-стоп совпадений в спектре. Для корректного сопоставления экспериментальных спектров с теоретической моделью  $C_{the$  $or}(t)$  следует принять во внимание вклад от аннигиляции e+ в материале источника позитронов (он также обычно описывается комбинацией убывающих экспонент и определяется из измерений эталонных образцов, в которых время жизни e<sup>+</sup> хорошо известно). Кроме того нужно учесть вклад случайных совпадений и, наконец, провести свертку теоретической модели с функцией временно́го разрешения установки. Для такого фитирования спектров существуют стандартные программы LT и PalsFIT [50, 51].

Для примера на рис. 7 приведен типичный временной аннигиляционный спектр, измеренный в чистой воде при комнатной температуре, и его трехэкспоненциальное разложение на p-Ps, free-e<sup>+</sup> и o-Ps компоненты.

### 3.5. Применение позитронной спектроскопии в онкологии

Выше отмечалось, что время жизни *о*-Ps существенно зависит от наличия свободного объема в исследуемых объектах. Первые биологические приложения позитронной спектроскопии опирались именно на это свойство. Так, в работе [52] изучался рост нормальных клеточных колоний и колоний раковых клеток прямой кишки. Измерения времени жизни *о*-Ps в этих культурах показали, что пролиферация (разрастание) раковых клеток сопровождается образованием более "ажурной" структуры ткани, содержащей внутренние полости, нежели это имеет место в процессе роста здоровых клеток. Проявления подобного "избыточного" свободного объема способна регистрировать позитронная спектроскопия.

В работах [53, 54] исследовались здоровые и раковые клетки базального (лежащего в основании) слоя кожи одного и того же пациента. Было обнаружено, что в опухолевых клетках время жизни Ps меньше, чем в здоровых. Это является



**Рис.** 7. Пример временно́го аннигиляционного спектра e<sup>+</sup> в воде и его разложение на вклады от аннигиляций *p*-Ps, "свободных" e<sup>+</sup> и *o*-Ps ( $\tau_p$ -Ps =  $1/\lambda_1$ ,  $\tau_{e^+} = 1/\lambda_2$ ,  $\tau_o$ -Ps =  $1/\lambda_3$ ;  $I_{p-Ps} = I_1$ ,  $I_{e^+} = I_2$ ,  $I_{o-Ps} = I_3$ ). В спектре накоплено 23 млн старт-стоп совпадений, спектр измерялся в течение 21 часа при  $T = 21^{\circ}$ С.

указанием на повышенную концентрацию в раковых клетках свободных радикалов, реакция с которыми сокращает длительность жизни *o*-Ps.

Большая группа польских авторов методом ПАС изучала образцы маточной ткани (как здоровой, так и ее доброкачественной опухоли лейомиомы), взятые непосредственно в ходе хирургических операций [55]. Было обнаружено как удлинение времен жизни е<sup>+</sup> и *о*-Ps в опухолевых тканях, так и уменьшение интенсивностей этих же компонент во временных спектрах. Хотя феноменологические корреляции аннигиляционных параметров с наличием опухолей установлены, но причины этих взаимосвязей еще предстоит понять. Тем не менее, отмеченные исследования указывают на то, что позитронная спектроскопия может служить инструментом ранней диагностики развития рака.

Сходное исследование было проведено на хрусталиках глаза свиней [56]. Сам хрусталик устроен очень "примитивно". Он состоит из не содержащих никаких органелл вытянутых клеток эпителия, внутри которых находятся молекулы белков. По увеличению времени жизни *o*-Ps в хрусталике было показано, что при  $T = 35 - 36^{\circ}$ С в нем происходит фазовый переход, связанный с перестройкой локальной структуры хрусталика.

### 4. СРАВНЕНИЕ ПОЗИТРОННЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ С РЕЗУЛЬТАТАМИ УСКОРИТЕЛЬНЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ ДЖ. БАКАЛА

В 2006 г. ГНЦ РФ ИТЭФ им. А.И. Алиханова получил патент [57] на метод определения канце-

рогенности веществ, основанный на использовании позитронной аннигиляционной спектроскопии [33, 58]. Основными преимуществами использования позитронной спектроскопии для решения проблемы диагностики канцерогенов являются быстрота, простота и дешевизна. Эти качества достигаются благодаря радикальному уменьшению размеров установки, а также низкой величине потока позитронов, генерирующих "сухие" электроны, е<sup>–</sup>, реагирующие с испытуемым на канцерогенность веществом S.

Напомним, что в методе Бакала для определения константы  $k_e$  необходим дорогостоящий электронный ускоритель, снабженный громоздкой гамма-защитой. В позитронном же спектрометре роль "ускорителя" быстрых электронов выполняет радиоактивный источник позитронов – запечатанное в тонкую защитную фольгу ничтожное количество радиоактивного вещества, испускающего энергичные (~1 МэВ) позитроны в количестве в несколько миллионов за секунду. По этой причине спектрометр не требует сколь-нибудь серьезной  $\gamma$ -защиты. Он представляет собой сравнительно небольшую установку, умещающуюся на столе.

Может показаться, что различие между позитронной диагностикой и  $k_e$ -тестом Бакала сводится лишь к разным способам генерации избыточных электронов в исследуемом растворе. Однако, это не вполне так. Методики предъявляют разные требования к концентрациям испытуемых веществ в измерительных ячейках детекторов.

В экспериментах по импульсному радиолизу растворенное вещество S присутствует обычно в концентрации *c*<sub>S</sub> порядка миллимолей/литр. Поэтому время жизни электрона до захвата его ак-



**Рис. 8.** Корреляция между коэффициентами  $q_S$  ингибирования образования Ps растворенными в циклогексане электронными акцепторами S и константами скорости захвата ими же трековых электронов  $\bar{e_{C_6H_{12}}}$ в том же растворителе (циклогексане) [33, 58].

цептором S в этих условиях достаточно большое:  $1/k(e^{-} + S)c_{S} \approx 10^{-8}$  с. Напротив, в позитронных экспериментах реакция захвата трековых электронов испытуемым веществом S должна завершаться гораздо быстрее, за времена порядка времени жизни е<sup>+</sup> до аннигиляции, 1 нс. В противном случае эффект от присутствия электронного акцептора в растворителе не будет замечен. Необходимое ускорение реакции достигается повышением концентрации испытуемого вещества S в растворе. Следствием этого в процессах с участием позитронов реагируют, вообще говоря, предсольватированные, "сухие" электроны в квазисвободном состоянии, со значениями констант скорости реакции  $e^- + S \rightarrow S^-$ , превышающими значения констант скорости, присущих сольватированному электрону в условиях наносекундного импульсного радиолиза. Таким образом, позитронная диагностика является новым физикохимическим методом оценки канцерогенной опасности химических соединений.

Итак, выявление канцерогенных свойств веществ базируется на свойстве сильной электрофильности большинства канцерогенов, их способности прочно связывать "сухие" электроны, возникающие в ходе облучения исследуемой среды быстрыми ионизирующими частицами. Эксперименты показывают, что в растворах веществ, не являющихся канцерогенно-опасными, вероятность образования Ps велика — 30—60%. Напротив, при добавлении канцерогенно-опасного вещества выход Ps падает почти до нуля [59] (в этом суть эффекта ингибирования образования Ps). Таким образом, измеряя коэффициенты ингибирования образования Ps, можно провести ранжирование канцерогенно-опасных веществ более просто и легко.

В позитронных исследованиях, как правило, определялся феноменологический коэффициент ингибирования,  $q_s$ , образования Ps, см. ниже формулу (19):

$$P_{\rm Ps}(c_S) = \frac{P_{\rm Ps}(c_S = 0)}{1 + q_S c_S}.$$
 (7)

Коэффициент  $q_S$  (для данного растворителя) прямо пропорционален константе скорости реакции захвата электрона испытуемым веществом:  $q_S \propto \kappa_{eS}(n_e/V_{blob})$ , где  $n_e/V_{blov}$  — начальная концентрация ион-электронных пар в позитронном блобе.

Экспериментальные данные, рис. 8, демонстрируют наличие хорошей корреляции между коэффициентами  $q_s$  ингибирования *o*-Ps, производимого рядом тестируемых химических соединений в растворах циклогексана и константами скорости k<sub>e</sub> их реакций с "сухими" электронами, порождаемыми в условиях наносекундного импульсного радиолиза. Прямая пропорциональность коэффициентов  $q_S$  и  $k_e$  друг другу означает, что они одинаково способны характеризовать степень электрофильности, а следовательно, и канцерогенность электронных акцепторов S. И позитронный, и метод импульсного радиолиза приводят к сходному порядку распределения тестируемых соединений по степени канцерогенности.

Коэффициенты Ps ингибирования некоторыми химическими соединениями, растворенными в этаноле, также пропорциональны их канцерогенной активности, определенной независимо, рис. 9.

Примечательно, что сами вероятности образования Ps, измеренные непосредственно в химических соединениях без их растворения в какомлибо растворителе, также хорошо коррелируют с их канцерогенными свойствами. В веществах, не являющихся канцерогенами, выход Ps оказывается большим, тогда как в сильных канцерогенах он не превосходит 2-3%, рис. 10. Данный факт может упростить выявление канцерогенно-опасных соединений (хотя и не во всех случаях) за счет сокращения числа измерений при разных концентрациях тестируемого вещества.

# 5. Рs-АНТИИНГИБИТОРЫ – ВОЗМОЖНЫЕ АНТИКАНЦЕРОГЕНЫ!?

Позитронный метод не только облегчает и ускоряет выявление канцерогенов (в сравнении с методом импульсного радиолиза), но и открывает новые возможности в понимании механизма канцерогенного действия. Проиллюстрируем это примерами.



**Рис. 9.** Корреляция между коэффициентами ингибирования образования Ps в этаноле и канцерогенными свойствами соответствующих веществ [33, 58].

К химическим соединениям, эффективно реагирующим с трековыми электронами, относятся антрацен, пирен и фенантрен. Согласно критерию Бакала (рис. 2) их следовало бы отнести к канцерогенам, но биологические данные не подтверждают этого [60]. Напротив, биологи относят эти соединения к антиканцерогенам. Так называют вещества, введение которых в организм подавляет вредное действие находящихся в нем канцерогенов [60]. При наличии в организме фенантреканцерогены теряют способность на K образованию злокачественных опухолей (подопытные животные, которым давали это вещество, оказывались устойчивыми к канцерогенным препаратам). Интересно, что введение фенантрена в систему *н*-гексан + 0.2 M  $C_6H_5Br$  (в которой канцероген  $C_6H_5Br$  более чем в 2 раза подавляет выход Ps) восстанавливает выход Ps, рис. 11 [61]. Это означает, что влияние ингибирующего действия  $C_6H_5Br$  ослабевает по мере роста концентрации фенантрена, то есть антиканцероген фенантрен является и антиингибитором образования Ps.

Причина подобного поведения состоит в следующем. Ингибирование образования Ps бромбензолом связано с необратимым захватом электрона, сопровождающимся образованием аниона  $C_6H_5Br^-$  и его последующей быстрой диссоциацией на радикал  $C_6H_5$  (EA = 2.2 эB) и анион Br<sup>-</sup>:

$$e^- + C_6 H_5 Br \to (C_6 H_5 Br)^{-*} \to C_6 H_5 + Br^{-}.$$
 (8)

Напротив, захват е<sup>-</sup> молекулой фенантрена ведет к образованию сравнительно долгоживущего возбужденного состояния,  $(C_{14}H_{10})^{-*}$ . Этот анион удерживает е<sup>-</sup> весьма слабо (энергия сродства мала: EA = 0.1 эВ). Потому при встрече этого аниона с позитроном электрон переходит к e<sup>+</sup> с образованием атома Ps. Просто добавление фенантрена к гексану заметно не сказывается на выходе Ps, рис. 11 [61]. Напротив, добавление фенантрена к раствору 0.2 M C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br предотвращает необратимый захват трековых e<sup>-</sup> молекулами C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br (электроны сохраняются для реакции с позитроном). Конечно, анион фенантрена C<sub>14</sub>H<sub>10</sub><sup>-\*</sup> мог бы отдать



Рис. 10. Вероятности образования атомов ортопозитрония в различных (чистых) химических веществах в зависимости от значений константы скорости захвата электрона этими соединениями (в водных растворах) [33, 58].



**Рис. 11.** Эффект антиингибирования Ps: введение фенантрена в *н*-гексан, содержащий 0.2 М C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br, восстанавливает выход Ps в чистом гексане [61]. Верхняя кривая демонстрирует неизменность выхода Ps при добавлении фенантрена в чистый гексан.

захваченный е<sup>-</sup> не только позитрону, но и электрофильной молекуле  $C_6H_5Br$  (EA = 3.4 эB), но коэффициенты диффузии  $C_6H_5Br$  и аниона фенантрена столь низки, что за время образования *o*-Ps они просто не успевают встретиться. В результате выход Ps в системе *н*-гексан + 0.2 M  $C_6H_5Br$  при добавлении фенанрена увеличивается. Это и есть проявление эффекта антиингибирования образования Ps.

По-видимому, проникая в клетку живого организма, подобные "слабые" акцепторы электронов не образуют сильную ковалентную связь с молекулами ДНК и не приводят к ее мутациям. Однако, адсорбция таких акцепторов на нуклеофильной поверхности молекулы ДНК может создавать "защитный" эффект. Поэтому можно ожидать, что присутствие в клетках антиингибиторов Ps типа фенантрена будет иметь антиканцерогенное действие [33, 58].

Рассмотрим биологические эффекты, производимые еще одним антиингибитором Ps – диоксидом углерода,  $CO_2$ . Его антиингибирующее действие в *н*-гексане с предварительно добавленным туда Ps-ингибитором – йодбензолом,  $C_6H_5I$ , в концентрации 0.03 М – показано на рис. 12. Если отмеченная выше связь антиканцерогенных эффектов, производимых Ps антиингибиторами (напр., фенантреном) в организме человека не является случайной, то следует ожидать, что и диоксид углерода должен проявлять себя как антиканцероген.

Опыт использования углекислоты при онкологических заболеваниях оправдывает этот про-



**Рис. 12.** Влияние диоксида углерода на выход *о*-Рs в растворе *н*-гексана, содержащем 0.2 М С<sub>6</sub>H<sub>5</sub>I [61].

гноз. Так, в работе [62] описаны эксперименты, в которых мышам прививали аденокарциному. Контрольную группу мышей поили обычной водой, а подопытных — раствором NaHCO<sub>3</sub>. Оказалось, что у животных, которые пили исключительно раствор бикарбоната (12 г/л), метастазирование было резко подавлено, рис. 13, слева). В итоге спустя 4 месяца после прививки опухоли в подопытной группе выжило 80% мышей, тогда как в контрольной осталось в живых только 30%.

Из литературы известно и о других биологических эффектах, производимых диоксидом углерода. Оказывается, что это химическое соединение при введении в организм в составе минеральной воды или в виде содового раствора ослабляет и даже устраняет ряд протекающих в организме паталогических процессов. Так, например, замедляется развитие хронических заболеваний почек (рис. 13, справа) [63].

Таким образом, присутствие в растворах химических соединений, подобных фенантрену и углекислоте (которые эффективно реагируют с трековыми электронами, но имеют к ним низкое сродство), восстанавливает выход Ps при наличии Ps-ингибитора. Это очень похоже на поведение антиканцерогенов в живом организме, ослабляющих действие содержащихся в нем канцерогенов и иных патогенов.

Третьим примером, демонстрирующим одновременное наличие как антиингибирующих (в отношении Ps), так и антиканцерогенных свойств, являются соединения класса перфторуглеродов (перфторан, гексафторбензол). Еще в 60–70-х годах прошлого века появилась идея о создании кровезаменителей донорской крови для возмещения кровопотерь людей. Исследования велись большими группами институтов как в



**Рис. 13.** Слева: антиканцерогенное действие бикарбоната натрия. Подавление метастазирования у мышей с перевитой аденокарциномой. Пунктирная линия – выживаемость мышей, потреблявших только раствор бикарбоната, сплошная линия – выживаемость мышей, которых поили обычной водой [62]. Справа: лечение почечной недостаточности посредством ежедневного перорального приема питьевой соды (2 г/день) [63].

СССР, так и в США. Перфторан представляет собой мелкодисперсную эмульсию (коллоид), обладающую огромной поверхностью с большой сорбционной активностью, обеспечивающую эффективный газообмен. Высокая растворимость газов в перфторуглеродах обусловлена наличием в них многочисленных пустот (на молекулярном масштабе), в которые внедряются молекулы газов ( $O_2$ ,  $CO_2$ ) и где слабо связываются за счет Ван-дер-Ваальсовых сил. При этом с химической точки зрения фторуглероды – достаточно инертные и потому безопасные для организма соединения.

При травмах и стрессах ответной реакцией организма является сжатие кровеносных сосудов. В результате ухудшается кровоток и снабжение клеток кислородом. В бескислородной среде начинает преобладать гликолиз — расщепление глюкозы до молочной кислоты. При этом в клетках накапливаются ионы водорода (сильные электрофилы). Это закисление среды создает условия для развития онкологических заболеваний. В этом случае перфторановая эмульсия проявляет себя как "антиканцероген", восстанавливая pH среды и снабжая ткани кислородом.

С другой стороны известно, что некоторые из перфторуглеродов являются антиингибиторами образования Ps. Так, например, гексафторбензол ( $C_6F_6$ ) является эффективным акцептором квазисвободных электронов [64—66]. Энергия сродства  $C_6F_6$  к электрону невелика (~0.5 эВ). Поэтому не удивительно, что наличие антиингибирующих свойств у  $C_6F_6$  в отношении Ps было подтверждено в циклогексановых растворах  $C_6F_6-C_2H_5Br$ .

### 6. МОДЕЛЬ ОБРАЗОВАНИЯ Ps ПРИ НАЛИЧИИ ИНГИБИТОРОВ И АНТИИНГИБИТОРОВ

Итак, эффект ингибирования образования Ps проявляется в уменьшении выхода Ps при добавлении в исследуемый раствор акцептора S квазисвободных (трековых) электронов. Эффект антиингибирования состоит в восстановлении выхода Ps при добавлении в раствор ингибитора S другого вещества — антиингибитора, A (это "слабый" акцептор электронов, характеризующийся малой энергией связи). Антиингибитор перехватывает трековые электроны и образуется слабосвязанное состояние A<sup>-</sup>. При встрече A<sup>-</sup> с позитроном электрон от A<sup>-</sup> передается позитрону, что и приводит к увеличению выхода атома Ps.

Выше отмечалось, что наиболее подходящими растворителями, моделирующими внутриклеточную среду, по-видимому, являются органические среды. Дж. Бакал проводил свои эксперименты в циклогексане. Для позитронных экспериментов одним из наиболее удобных оказался 1,4-диоксан. Он относится к простым эфирам, апротонным веществам, малореакционным по отношению к электрону. Сольватированный е<sup>-</sup> в диоксане участвует в тех же реакциях, что и в других жидкостях. Скорость захвата его эффективными акцепторами контролируется диффузией или приближается к этому пределу [67]. В простейшем виде интерпретацию экспериментов по ингибированию и антиингибированию Ps можно провести в рамках следующего набора реакций, протекающих на конечном участке трека позитрона. А именно,

 – захват трековых электронов молекулами ингибитора и антиингибитора:

$$e^- + S \rightarrow S^-, \quad e^- + A \rightarrow A^-,$$
 (9)

- сольватация e<sup>-</sup> и e<sup>+</sup>:

$$e^- \to e^-_{solv}, \quad e^+ \to e^+_{solv}$$
 (10)

 – образование Ps посредством комбинации e<sup>+</sup>
 с "сухим" электроном, а также в результате отрыва слабосвязанного электрона от аниона A<sup>-</sup>:

$$e^+ + e^- \rightarrow Ps, \quad e^+ + A^- \rightarrow Ps + A.$$
 (11)

Математически все реакции можно описать следующей системой уравнений для населенностей соответствующих состояний ( $n_e$  – число электронов, порожденных в e<sup>+</sup>-блобе;  $n_{A^-}$  – число анионов A<sup>-</sup>). Ниже принято, что момент времени t = 0 отвечает не только окончанию процесса ионизационного замедления позитрона, но также завершению процессов термализации всех трековых частиц:

$$\dot{n}_{e} = -(W_{s} + k_{eS}c_{S} + k_{eA}c_{A})n_{e} \to n_{e}(t) = n_{0} \cdot e^{-W_{e}t},$$
(12)  
$$W_{e} = W_{s} + k_{eS}c_{S} + k_{eA}c_{A},$$

$$\dot{n}_{A^{-}} = k_{eA}c_A n_e = k_{eA}c_A n_0 \cdot e^{-W_e t}, \quad n_{A^{-}}(0) = 0.$$
 (13)

Здесь  $W_s$  — скорость сольватации "сухих" е<sup>-</sup>,  $k_{eS}$  — константа скорости их захвата акцептором S,  $c_S$  — концентрация акцептора,  $k_{eA}$  — константа скорости захвата е<sup>-</sup>-антиингибитором,  $c_A$  — концентрация антиингибитора. Решение уравнения (13) имеет вид:

$$n_{A^{-}}(t) = \frac{k_{eA}c_A n_0}{W_e} (1 - e^{-W_e t}).$$
(14)

Для описания судьбы позитрона необходимо учесть его сольватацию (полагаем, что ее скорость  $W_s$  примерно та же, что и для е<sup>-</sup>), аннигиляцию со скоростью  $\lambda_p$  (в (6) эта величина обозначалась как  $\lambda_2$ ) и два канала образования атома Ps реакцию (ре)комбинации с одним из трековых квазисвободных электронов, а также реакцию отрыва электрона от аниона A<sup>-</sup>:

$$\dot{n}_{p} = -(W_{s} + \lambda_{p})n_{p} - \frac{k_{pe}n_{e}(t)n_{p}}{V(t)} - \frac{k_{pA}-n_{A}-(t)n_{p}}{V(t)}, \quad (15)$$
$$n_{p}(0) = 1.$$

В этом уравнении V(t) имеет смысл объема блоба, который со временем увеличивается в результате амбиполярной диффузии заряженных

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 96 № 1 2022

частиц. Используя метод предписанной диффузии, упрощающий описание негомогенной кинетики внутритрековых процессов, можно показать, что  $V(t) \propto t^{3/2}$ . Однако, поскольку длительность реакций образования Ps мала́, мы пренебрежем изменением объема блоба:  $V(t) \approx V$ .

Помимо этого сделаем еще одно упрощение, позволяющее получить аналитическое выражение для кинетики гибели  $e^+$ . В его правой части (15) будем считать, что фигурирующие там величины  $n_e(t)$  и  $n_{A^-}(t)$  берутся не в произвольный момент времени, а в момент времени  $\tilde{t}$ , когда  $\exp(-W_e\tilde{t}) = 1/2$ . Тогда кинетика исчезновения позитронов становится чисто экспоненциальной и характеризуется скоростью  $W_p$ :

$$n_{p}(t) = e^{-W_{p}t}, \quad W_{p} = W_{s} + \lambda_{p} + W_{pe} + W_{pA^{-}},$$

$$W_{pe} \approx \frac{k_{pe}n_{0}}{2V}, \quad W_{pA^{-}} \approx \frac{k_{pA}-n_{0}}{2V}\frac{k_{eA}c_{A}}{W_{e}}.$$
(16)

В результате вероятность образования атома Рѕ выражается суммой двух членов:

$$P_{\rm Ps}(c_S, c_A) = k_{pe} \int_0^\infty \frac{n_e n_p}{V} dt + k_{pA} - \int_0^\infty \frac{n_A - n_p}{V} dt =$$
  
=  $\frac{W_{pe}}{W_e + W_p} + \frac{W_{pA^-}}{W_p} - \frac{W_{pA^-}}{W_e + W_p}.$  (17)

Фитирование экспериментальных данных и определение входящих сюда подгоночных параметров проводим в два этапа. На первом этапе рассматриваем данные, когда в изучаемом растворе нет антиингибитора ( $c_A = 0$ ). Тогда второй и третий члены в (17) отсутствуют:

$$P_{P_{S}}(c_{S}) = \frac{W_{pe}}{W_{e}^{0} + W_{p}^{0}}, \quad W_{e}^{0} = W_{s} + k_{eS}c_{S}, \quad (18)$$
$$W_{p}^{0} = W_{s} + \lambda_{p} + W_{pe}.$$

Здесь скорость аннигиляции свободных  $e^+$ ,  $\lambda_p =$ = 2.5 1/нс, является известной величиной, поскольку она уже определена на этапе фитирования исходных временных аннигиляционных спектров ( $\lambda_p = \lambda_2$ ). Для корректной обработки данных надо знать еще и величину скорости сольватации е<sup>+</sup> и е<sup>-</sup>. Ее можно определить в экспериментах по фемтосекундному фотолизу. В некоторых полярных средах (вода, двухатомные спирты, аммиак)  $W_s$  заведомо больше  $\lambda_p$ , так что скоростью аннигиляции в них можно пренебречь. В одноатомных спиртах и углеводородах ситуация менее определенная, там W<sub>s</sub> может быть заметно меньше. Измерение  $W_s$  в диоксане на установке импульсного фотолиза показало, что  $W_s \approx 1 \text{ nc}^{-1}$ [A.H. Тарновский, Огайо, BGSU, частное сообщение]. Тогда в выражении (18) остаются всего



Рис. 14. Эффекты ингибирования (слева) и антиингибирования (справа) образования Рѕ в диоксане. В качестве ингибитора использовался CCl<sub>4</sub> (черная кривая). В качестве антиингибиторов использовались фенольные соединения (см. табл. 1).

два подгоночных параметра для описания кривых ингибирования Ps. Это скорость электрон-позитронной рекомбинации,  $W_{pe}$ , и константа скорости захвата электрона акцептором,  $k_{eS}$ :

$$P_{P_{S}}(c_{S}) = \frac{W_{pe}}{2W_{e} + W_{pe} + \lambda_{p} + k_{eS}c_{S}},$$

$$I_{3} = P_{P_{S}}(c_{S}) \times 100\%.$$
(19)

Формула (19) воспроизводит использованное выше выражение (7). На рис. 14 показаны экспериментальные данные и результаты их фитирования по ингибированию образования Ps в диоксане при добавлении в него CCl<sub>4</sub> (канцерогена) в качестве акцептора трековых электронов. В результате получено, что  $W_{pe} = 2.2 \times 10^{12} \text{ c}^{-1} \text{ и}$  $k_{\rm e \ CCL} = 6.6 \times 10^{13} \ {\rm M}^{-1} \ {\rm c}^{-1}$ . Найденное значение  $k_{\mathrm{e,CCl}_4}$  в диоксане в двадцать раз превышает величину 3  $\times$  10<sup>12</sup> M<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup> аналогичной константы скорости захвата  $e_s^{-}$  в циклогексане, полученной Дж. Бакалом методом импульсного радиолиза (хотя диоксан – более вязкая среда, нежели циклогексан). Этот факт обязан тому, что образование Ps происходит главным образом в результате комбинации квазисвободных  $e^+$  и  $e^-$ , тогда как в случае импульсного радиолиза проводимость жидкости в измерительной ячейке определяется подвижностью сольватированных электронов.

Фитирование кривых антиингибирования, когда в растворе помимо ингибитора  $CCl_4$  с фиксированной концентрацией  $c_S(0.05 \text{ и } 0.1 \text{ M})$  присутствовал также и антиингибитор с переменной концентрацией  $c_A$  (вплоть до 0.4 М), проводилось на основе общего выражения (17), рис. 14. С ростом  $C_A$  вероятность отрыва позитроном электрона от аниона A<sup>-</sup> возрастает, что приводит к увеличению выхода Ps:

$$P_{P_{S}}(c_{S}, c_{A}) = \frac{W_{pe}}{W_{e}^{0} + k_{eA}c_{A} + W_{p}^{0} + W_{pA^{-}}} + \frac{W_{pA^{-}}}{W_{p}^{0} + W_{pA^{-}}} - \frac{W_{pA^{-}}}{W_{e}^{0} + k_{eA}c_{A} + W_{p}^{0} + W_{pA^{-}}}.$$
(20)

Мы проделали также измерения эффекта антиингибирования в растворах диоксана с двумя разными значениями концентраций CCl<sub>4</sub>, 0.05 и 0.1 М. Для этих концентраций оказалось, что  $W_e^0(c_s = 0.05 \text{ M}) = W_s + k_{e,CCl_4}c_s = 4300 \text{ нc}^{-1}, W_e^0(c_s =$ = 0.1 M) = 7600 нс<sup>-1</sup>. Соответственно скорость исчезновения позитронов  $W_p^0 = W_s + \lambda_p + W_{pe} =$ = 3200 нс<sup>-1</sup>. При этом были использованы полученные выше значения  $W_s = 1000 \text{ нc}^{-1}, W_{pe} =$ = 2200 нс<sup>-1</sup> и  $\lambda_p = 2.5 \text{ нc}^{-1}$  (последней величиной можно пренебречь).

Если в выражении (16) обозначить комбинацию  $k_{pA^-}n_0/2V$  посредством  $\omega_{pA^-}$  (смысл этой величины есть скорость реакции е<sup>+</sup> с анионами А<sup>-</sup> молекул антиканцерогена), то

$$W_{pA^{-}} = \omega_{pA^{-}} \frac{k_{eA}c_A}{W_e^0 + k_{eA}c_A}.$$

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 96 № 1 2022

**Таблица 1.** Значения констант скоростей захвата  $e^-$  молекулами антиингибиторов A и скоростей реакций  $e^+$  с анионами  $A^-$ 

Антиингибитор	[CCl <sub>4</sub> ], M	$k_{eA},$ $M^{-1} c^{-1}$	$ω_{pA^-},$ $Hc^{-1}$
Бензойная кислота	0.1	$1.2 \times 10^{13}$	2900
4-Гидроксибензойная	0.1	$1.2 \times 10^{13}$	2900
кислота			
Бензойная кислота	0.05	$1.3 \times 10^{13}$	2900
Салициловая кислота	0.05	$1.2 \times 10^{13}$	2900
Фталевая кислота	0.05	$7.3 \times 10^{12}$	2900
3,4-Дигидроксибен-	0.05	~0	~0
зойная к-та			
4-Гидроксибензойный	0.05	~0	~0
альдегид			

Тогда для фитирования кривых антиингибирования в (20) остаются лишь два варьируемых параметра,  $\omega_{nA^-}$  и  $k_{eA}$ :

$$P_{Ps}(c_{S}, c_{A}) = \frac{W_{pe} - \frac{\omega_{pA} - k_{eA}c_{A}}{W_{e}^{0} + k_{eA}c_{A}}}{W_{e}^{0} + W_{p}^{0} + k_{eA}c_{A} \left(1 - \frac{\omega_{pA} - w_{eA}}{W_{e}^{0} + k_{eA}c_{A}}\right)} + (21) + \frac{1}{1 + \frac{W_{p}^{0}}{\omega_{pA} - w_{eA}} \left(1 + \frac{W_{e}^{0}}{k_{eA}c_{A}}\right)}.$$

Разумеется, что в отсутствие антиингибитора  $(c_A = 0)$  это выражение сводится к уравнению (18), описывающему только эффект ингибирования, рассмотренный выше. Напротив, в случае когда захват электронов молекулами антиингибитора происходит эффективно  $(k_{eA}c_A \gg 1)$ , то полученное выражение стремится к

$$P_{\rm Ps}(k_{eA}c_A \gg 1) \to \frac{\omega_{pA^-}}{W_p^0 + \omega_{pA^-}}.$$
 (22)

Если при этом еще и е<sup>+</sup> весьма эффективно реагирует с A<sup>-</sup> (т.е. настолько быстро отрывает от него е<sup>-</sup>, что  $\omega_{pA^-} \gg W_p^0$ ), то вероятность образования Ps, вообще говоря, может даже превзойти исходную величину  $P_{Ps}(c_s = 0)$ , которая существовала в отсутствие антиингибитора.

Данные по эффекту антиингибирования при введении в диоксан, содержащий небольшое количество CCl<sub>4</sub>, некоторых фенольных соединений показаны на рис. 14. При фитировании данных мы использовали выражение (21). В результате для каждого вещества были определены константы скорости  $k_{eA}$  и скорости реакции  $e^+$  с  $A^-$ , табл. 1.

Несмотря на большую погрешность полученных значений (30–50%), видно, что константы скорости захвата предсольватированных электронов этими соединениями в разы меньше соответствующей константы для CCl<sub>4</sub>. Параметры  $k_{eA}$ и  $\omega_{pA^-}$  для бензойной кислоты, измеренные при различных концентрациях CCl<sub>4</sub>, достаточно хорошо совпадают, чего и следовало ожидать.

Если принять, что  $n_0 \approx 30$  и  $V \approx 4\pi R^3/3$ , где  $R \approx \approx 50$  Å, то полученное значение  $\omega_{pA^-} \approx 3 \times 10^{12}$  с<sup>-1</sup> приводит к константе скорости отрыва позитроном электрона от  $A^- k_{pA^-} \approx 6 \times 10^{13}$  M<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup>. Большая величина этой константы связана с высокой подвижностью термализованного позитрона и с кулоновским притяжением между е<sup>+</sup> и A<sup>-</sup>. Заметим, что величина  $k_{pA^-}$  практически совпадает с найденной выше величиной константы скорости захвата квазисвободного е<sup>-</sup> молекулой CCl<sub>4</sub> в диоксане.

Найденные значения констант скорости захвата е<sup>-</sup> фенольными кислотами примерно такие же, как и в воде. Это указывает, на то, что в этих случаях имеет место захват именно "сухого" электрона.

В литературе содержатся указания о способности бензойной кислоты тормозить возникновение и развитие злокачественных опухолей [68]. Это может служить еще одним доводом в пользу наличия связи между эффектом антиингибирования Ps с антиканцерогенными свойствами химических соединений. Разумеется, пока мы не представляем себе механизмов антиканцерогенного действия, рассмотренные варианты носят гипотетический характер. Тем не менее, существование подобных корреляций представляет интерес, и их поиск заслуживает дальнейшего продолжения.

### 7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Цель настоящего обзора состоит в том, чтобы обосновать перспективность метода аннигиляции позитронов для оценки канцерогенных свойств химических соединений и их активности. Главное преимущество позитронной спектроскопии перед использованием метода импульсного радиолиза заключается в том, что генерация высокоэнергичных позитронов, их ионизационное торможение, протекание химических трековых реакций, а также наблюдение за их кинетикой и образующимися продуктами — все это в буквальном смысле протекает в "одном флаконе" (объемом около 10 см<sup>3</sup>). Такая компактность ускоряет и удешевляет процесс исследования.

Позитронный метод базируется на наличии тесной корреляции межлу степенью канцерогенности тестируемого вешества и константой скорости захвата его молекулами квазисвободных ("сухих") электронов, порождаемых воздействием ионизирующего излучения. Трековые электроны, образующиеся в измерительной ячейке позитронного спектрометра после завершения термализации в течение какого-то времени находятся в предсольватированном состоянии. Именно они являются непосредственными предшественниками атома позитрония. Поэтому добавление в раствор, моделирующий внутриклеточную среду, канцерогенных веществ подавляет выход атома Ps. При этом значения коэффициентов ингибирования образования Ps коррелируют со степенью канцерогенности молекул. Это подтверждается независимыми медико-биологическими данными.

Вопрос о выборе "оптимального" растворителя, наилучшим образом моделирующего внутриклеточную среду, в котором и следует проводить тестирование веществ, пока не получил однозначного ответа. Помимо рекомендованного Бакалом циклогексана, мы проводили измерения также в воде и спиртах, где эффективно протекают процессы сольватации электронов и позитронов, а также в неполярных растворителях (циклогексан. н-гексан. диоксан). где эффект акцептирования электронов растворенными добавками проявляется сильнее. В этом случае параметры Psингибирования оказываются большими по величине и их легче измерять. Мнение о том, что именно неполярные растворители лучше моделируют внутриклеточную среду, подкрепляется также тем соображением, что из-за большого количества присутствующих в клетке органических соединений, находящаяся там вода "структурирована", что заметно уменьшает как ее собственные сольватационные свойства, так и внутриклеточной среды в нелом.

В позитронной спектроскопии хорошо известен не только эффект ингибирования образования Ps, но и эффект антиингибирования. Антиингибиторами, как правило, являются акцепторы квазисвободных электронов с малой энергией сродства, около 0.1 эВ. При добавлении антиингибитора в раствор, содержащий некоторое количество ингибитора, молекулы антиингибитора перехватывают трековые электроны, уберегая их от захвата ингибитором. При появлении поблизости позитрона анион антиингибитора легко отдает ему захваченный электрон и выход Ps увеличивается. Мы собрали несколько примеров, из которых видно (с привлечением соответствующих медико-биологических данных), что Ps антиингибиторы при их введении в живой организм ведут себя как антиканцерогены. Это явление нуждается в дальнейшем исследовании. С увеличением числа подобных примеров оно наверняка приобретет практический интерес и будет использовано для выявления потенциальных антиканцерогенов.

Таким образом, видно, что изучение явления аннигиляции позитронов применительно к медикобиологическим приложениям может принести пользу не только в части позитронной эмиссионной томографии, но и в онкологии для быстрого выявления химических канцерогенов и антиканцерогенов, изучения механизма их действия, понимания первичных процессов канцерогенеза.

Исследования методами позитронной аннигилляционной спектроскопии выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования КАМИКС (http://kamiks.itep.ru/) НИЦ "Курчатовский институт" – ИТЭФ.

Авторы выражают благодарность А.А. Фенину (РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва) и А.Н. Тарновскому (BGSU, Ohio, USA) за помощь в проведении экспериментов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 20-14-50150\20. Funding: The reported study was funded by RFBR, project number 20-14-50150\20.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ободовский И.М. Основы радиационной и химической безопасности. Долгопрудный, Изд. дом "Интеллект", 2013.
- Scoccianti C. "Carcinogens: Identification of Carcinogens". Encyclopedia of Food and Health, 2016. P. 658– 662.
- Турусов В.С., Белицкий Г.А., Пылев Л.Н., Кобляков В.А. "Механизмы действия и классификация химических канцерогенов" в книге "Канцерогенез" под ред. Д.Г. Заридзе. М.: Медицина, 2004. 576 с.
- 4. Биомаркеры и оценка риска: концепции и принципы / Всемирная организация здравоохранения, 1996 https://apps.who.int/iris/handle/10665/139694
- 5. Белицкий Г.А., Якубовская М.Г. // Биохимия. 2008. Т. 73. № 5. С. 675.
- Miller E.C., Miller J.A. // Annual Rev Biochem. 1959. V. 28. P. 291.
- 7. *Miller J.A., Miller E.C.* // J. of the National Cancer Institute. 1971. V. 47. № 3. v-xiii.
- 8. Miller E.C. // Cancer Research. 1978. V. 38. P. 1479.
- 9. *Miller E.C., Miller J.A.* // Cancer. 1981. V. 47. № 5 Suppl. P. 1055.
- Белицкий Г.А., Турусов В.С. "Выявление и мониторинг химических канцерогенов" в книге "Канцерогенез" под ред. Д.Г. Заридзе. М.: Медицина, 2004, 576 с.
- 11. Cohen S.M., Ellwein L.B. // Science. 1990. V. 249. P. 1007.
- 12. *Gupta S., Sharma R.S., Singh R.* // Int. J. Environmental Health Research. 2020.
- Jargin S.V. // J. of Modern Med. Chem. 2020. V. 8. P. 85.
- 14. Editorial "When is a carcinogen not a carcinogen?" // The Lancet Oncology. 2016. V. 17. № 6. P. 681.
- 15. *Rothman K.J.* Epidemiology : An introduction (2-d ed.) N.Y.: Oxford University Press, 2012.
- 16. Bopp K., Barouki R., Brack W. et al. // Environment International. 2018. V. 120. P. 544.
- 17. *MacGregor J.T., Huff J., Shane B., Spalding J.* "Carcinogenicity". Chapter 3 in "Screening and Testing Chemicals in Commerce", 1995.
- Madden J.C., Enoch S.J., Paini A., Cronin M.T.D. // Alternatives to Laboratory Animals. 2020. V. 48. № 4. P. 146.
- 19. Fond for the Replacement of Animals in Medical Experiments. https://frame.org.uk/
- 20. *Reiter L.T., Potocki L., Chien S., Gribskov M., Bier E. //* Genome Research. 2001. V. 11. № 6. P. 1114.
- 21. Konovalov F., Shaturova A., Mitrofanova O., Kudryavtsev A. // Euphytica. 2012. V. 183. P. 173.
- Richard A.M., Wagner P., Purdy R., Veith G. // "SAR and Modeling" in Screening and Testing Chemicals in Commerce / OTA-BP-ENV-166. 1995. P. 101. https://archive.org/details/DTIC\_A-DA337665/page/n1/mode/2up
- Cariello N.F., Wilson J.D., Britt B.H., Wedd D.J., Burlinson B., Gombar V. // Mutagenesis. 2002. V. 17. № 4. P. 321.
- 24. Bakale G., McCreary R.D., Gregg E.C. // Int. J. Quantum Chemistry. 1982. V. 22. № S9. P. 15.
- Verberne J.B., Loman H., Warman J.M., de Haas M.P., Hummel A., Prinsen L. //Nature. 1978. V. 272. P. 343.
- Bakale G., McCreary R.D. // Carcinogenesis. 1987. V. 8. P. 253.
- Bakale G., McCreary R.D. // Ibid. 1990. V. 11. № 10. P. 1811.
- Bakale G., McCreary R.D. // Ibid. 1992. V. 13. № 8. P. 1437.
- 29. Ennever F.K., Bakale G. // Ibid. 1992. V. 13. № 11. P. 2059.
- 30. Benigni R. // Mutation Research. 1997. V. 387. P. 35.
- Bakale G. A carcinogen-screening test based on electrons. In the book Linking the Gaseous and Condensed Phases of Malter / Ed. by L.G. Christophorou Plenum Press, New York, 1994.
- 32. Ignatov S., Shishniashvili D., Ge B., Scheller F.W., Lisdat F. // Biosensors and Bioelectronics. 2002. V. 17. P. 191.
- Byakov V.M., Stepanov S.V., Stepanova O.P. // Physica Status Solidi C. V. 6. № 11. P. 2503.
- 34. Williams D.R. // Chem. Rev. 1972. V. 72. P. 202.
- 35. *Тимашев С.Ф.* Физико-химия мембранных процессов. М.: Химия, 1988 240 с.
- P.A.M. Dirac // Proceedings of the Royal Society of London. 1930. Ser. A. V. 126. P. 360.

- Berestetskii V.B., Lifshitz E.M., Pitaevskii L.P. Quantum electrodynamicsics. Landau and Lifshitz. Course of theoretical physics. V. 4. Oxford, Butterworth-Heinemann, 2008.
- Krause-Rehberg R., Leipner H.S. Positron Annihilation in Semiconductors. Defect Studies. Springer series in solid-state sciences. V. 127. Berlin: Springer, 1999.
- Goworek T. // Annales Universitatis Mariae Curie-Sklodowska. Lublin – Polonia. 2014. V.LXIX. 1-2. SEC-TIO AA. P. 1.
- 40. Principles and Applications of Positron and Positronium Chemistry / *Eds.* Y.C. Jean, P.E. Mallone, D.M. Schrader. World Scientific Publications, Singapore, 2003.
- 41. Stepanov P.S., Selim F.A., Stepanov S.V., Bokov A.V., Ilyukhina O.V., Duplatre G., Byakov V.M. // Physical Chemistry Chemical Physics. 2020. V. 22. P. 5123.
- 42. Positron and Positronium Chemistry / Eds.: D.M. Schrader, Y.C. Jean. In "Studies in physical and theoretical chemistry". Elsevier: Amsterdam [The Netherlands]; New York, 1988.
- 43. *Byakov V.M., Stepanov S.V.* // J. Radioanalyt. Nucl. Chem., Articles. 1996. V. 210. № 2. P. 371.
- Stepanov S.V., Byakov V.M., Zvezhinskiy D.S., Duplatre G., Nurmukhametov R.R., Stepanov P.S. // Advances in Physical Chemistry. 2012. V.2012. Article ID 431962. 17 pages.
- 45. *Byakov V.M.* // Int. J. Radiat. Phys. Chem. 1976. V. 8. P. 283.
- 46. *Ferrell R.A.* // Physical Review. 1957. V. 108. № 2. P. 167.
- 47. *Михин К.В., Степанов С.В., Бяков В.М.* // Химия высоких энергий. 2005. Т. 39. № 1. С. 44.
- 48. *Eldrup M., Lightbody D., Sherwood J.N.* // Chem. Phys. 1981. V. 63. P. 51.
- 49. Stepanov S.V., Zvezhinskiy D.S., Byakov V.M. // Materials Science Forum. 2013. V. 733. P. 7.
- 50. http://prac.us.edu.pl/ kansy/index.php?id=lt10
- 51. http://palsfit.dk/
- 52. Axpe E., Lopez-Euba T., Castellanos-Rubio A. et al. // PLoS ONE. 2014. V. 9. № 1. e83838.
- 53. Liu G., Chen H., Chakka L., Gadzia J.E., Jean Y.C. // Phys. Stat. Sol. (c). 2007. V. 4. № 10. P. 3912.
- 54. *Liu G., Chen H., Chakka L., Cheng Mei-Ling et al. //* Applied Surface Science. 2008. V. 255. P. 115.
- 55. Jasinska B., Zgardzinska B., Cholubek G. et al. // Acta Phys. Polon. B. 2017. V. 48. P. 1737.
- 56. Sane P., Tuomisto F., Wiedmer S.K. et al. // Biochimica et Biophysica Acta. 2010. V. 1798. P. 958.
- 57. Бяков В.М., Степанов С.В., Степанова О.П. Способ тестирования веществ на канцерогенность. Патент на изобретение RU 2307342. http://www.findpatent.ru/patent/230/2307342.html
- Byakov V.M., Stepanov S.V., Stepanova O.P. // Materials Science Forum. V. 607. P. 223.
- 59. *Stepanov S.V., Dubov L.Yu., Akmalova Yu.A. et al.* // Engineering and Technologies for Biomedicine, KnE Energy Physics. 2018. P. 476.

- 60. Глемзер Б. Человек против рака. М.: Мир. 1972. 74 с.
- Ito Y., Mohamed H.F.M., Byakov V.M., Stepanov S.V. // J. of Radioanalyt. and Nucl. Chem. 1996. V. 210. № 2. P. 607.
- 62. *Robey I.F., Baggett B.K., Kirkpatrick N.D. et al.* // Cancer Res. 2009. V. 69. № 6. P. 2260.
- de Brito-Ashurst I., Varagunam M., Raftery M.J., Yaqoob M.M. // J. American Soc. Nephrology. 2009. V. 20. № 9. P. 2075.
- 64. Ito Y., Miyake Y., Tabata Y. // Radiat. Phys. Chem. 1982. V. 19. № 4. P. 315.
- 65. *Ito Y., Hasegawa M., Miyake Y., Tabata Y. //* Radiat. Phys. Chem. 198. V. 21. № 1–2. P. 217.
- 66. Anisimov O.A., Vocel S.V., Molin Yu.N. // Chemical Physics. 1981. V. 56. P. 261.
- 67. Пикаев А.К. Современная радиационная химия. Радиолиз газов и жидкостей. М.: Наука, 1986.
- Стражев С.В., Зубавин П.М., Мехтиев В.Н. и др. Роль питания в генезе и профилактике онкологических заболеваний. Учебно-методическое пособие. Волгоград, 2018.

# \_\_\_\_\_ ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА \_\_\_\_ И КАТАЛИЗ

УДК 66.071.6

# КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ ГАЗОВЫХ ГИДРАТОВ МЕТАНА И ДИОКСИДА УГЛЕРОДА В ПРИСУТСТВИИ ПРОМОТОРОВ – ТЕТРАГИДРОФУРАНА И ЛАУРИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ

© 2022 г. М. С. Сергеева<sup>*a*,\*</sup>, А. Н. Петухов<sup>*a*,*b*</sup>, Д. Н. Шаблыкин<sup>*a*</sup>, Е. А. Степанова<sup>*a*</sup>, В. М. Воротынцев<sup>*a*</sup>

<sup>а</sup> Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Нижний Новгород, Россия <sup>b</sup> Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

> \*e-mail: sergeeva.m.s@rambler.ru Поступила в редакцию 25.05.2021 г. После доработки 06.07.2021 г. Принята к публикации 09.07.2021 г.

Исследована кинетика образования газовых гидратов метана (CH<sub>4</sub>) и диоксида углерода (CO<sub>2</sub>) в присутствии промоторов гидратообразования — тетрагидрофурана (ТГФ) (3.80 мас. %) и лаурилсульфата натрия (Na-ЛС) (0.30 мас. %) при температуре процесса, равной 274.15 К и движущей силе, равной 1.00 МПа, прилагаемой в течение 4 ч после начала процесса гидратообразования. Установлено, что газогидратное извлечение CO<sub>2</sub> эффективнее по сравнению с CH<sub>4</sub>; через 4 ч после начала процесса гидратообразования количество поглощенного CO<sub>2</sub> в газогидратной фазе в 2.61 раза больше по сравнению с CH<sub>4</sub> и составляет 0.26 моль. Выявлено изменение скорости гидратообразования в процессе роста газовых гидратов; максимальная скорость гидратообразования CH<sub>4</sub> и CO<sub>2</sub> наблюдается через 45 и 80 мин после начала процесса, а затем скорости гидратообразования уменьшаются. На основании экспериментальных результатов проведено математическое моделирование процесса роста газовых гидратов, учитывающее скорость поглощения, скорость массопередачи через насыщенный слой газового гидрата, эффективную массопередачу в газовом гидрате, общую линейную движущую силу. Показано, что скорость роста газовых гидратов лимитируется скоростью поглощения.

*Ключевые слова:* кинетика гидратообразования, метан, диоксид углерода, тетрагидрофуран, лаурилсульфат натрия

DOI: 10.31857/S0044453722010216

Природный газ после его дополнительной очистки используется в различных отраслях промышленности. В настоящее время основными технологиями разделения и очистки природного газа от кислых газов, в частности, от диоксида углерода ( $CO_2$ ), являются абсорбция, адсорбция и мембранное газоразделение [1]. Однако они обладают определенными недостатками; при абсорбции – высокие затраты на регенерацию абсорбента, высокое парциальное давление СО<sub>2</sub>, как следствие, высокая металлоемкость абсорберов; при адсорбции – малая емкость адсорбентов при высоких концентрациях СО<sub>2</sub> в потоке, периодичность процесса очистки, а также сложность регенерации адсорбентов; при мембранном газоразделении преимушествами служат возможность проведения процесса при низких давлениях, возможность полной автоматизации установок, а также безреагентность. Однако недостатки мембранного газоразделения – необходимость использования больших поверхностей мембраны, так как процессы молекулярного массопереноса весьма медленные. Кроме того, согласно диаграмме Робсона [2], для концентрирования извлекаемого газа при небольшой селективности мембраны требуется использование многоступенчатых установок. Это приводит к увеличению потерь продукта (уменьшению выхода извлекаемого газа) и увеличению энергозатрат.

В качестве перспективной технологии для разделения газовых смесей может быть использована технология с использованием поглощения газов газовыми гидратами (газогидратная кристаллизация) [3]. Данная технология была впервые предложена в ряде работ [4–6]. Газовые гидраты представляют собой твердые кристаллические соединения и характеризуются общей формулой  $M \cdot nH_2O$  (M — молекула, образующая газовый гидрат). Основные структуры газовых гидратов кубическая структура-I (КС-I) (состоит из 46 молекул воды, двух малых и шести больших газогидратных полостей) и кубическая структура-II (КС-II) (состоит из 136 молекул воды, 16 малых и восьми больших газогидратных полостей) [7].

Технология газогидратной кристаллизации обладает следующими преимуществами: низкие затраты энергии (так как возможно проведение процесса при T > 273.15 K), простота аппаратурного оформления, легкая масштабируемость и возможность эффективного разделения трудноотделяемых компонентов природного газа вследствие различия давлений диссоциации газовых гидратов, которое определяется как минимальное значение давления гидратообразователя, при котором газовый гидрат сохраняет термодинамическую стабильность [7, 8].

С повышением давления диссоциации газовых гидратов конкуренция за заполнение газогидратных полостей увеличивается, что приводит к уменьшению коэффициента разделения СО<sub>2</sub> [9]. В связи с этим для уменьшения давления диссоциации газовых гидратов используются термодинамические промоторы гидратообразования, а для увеличения скорости гидратообразования кинетические промоторы гидратообразования [10]. В качестве термодинамического промотора гидратообразования был выбран тетрагидрофуран (ТГФ), который способствует образованию газовых гидратов при относительно более высоких температурах и более низких давлениях, подходящих для хранения и транспортировки природного газа, газоразделения и улавливания СО<sub>2</sub> [11]. В работе [12] установлено, что при добавлении термодинамических промоторов гидратообразования выигрыш от снижения давления превышает кинетические потери. Затраты на сжатие, как правило, - одни из самых высоких для промышленного процесса, поэтому стратегия снижения давления способствует экономичности процесса [13]. В качестве кинетического промотора гидратообразования был выбран лаурилсульфат натрия (Na-ЛC), эффективный для повышения скоростей нуклеации и роста газовых гидратов, особенно когда газовая смесь обогащена СН₄ [14].

Обзор экспериментальных работ по исследованию процессов гидратообразования показывает, что представляет большой теоретический и практический интерес кинетика образования и диссоциации газовых гидратов. Гидратообразование включает в себя два связанных процесса: стохастический процесс нуклеации и дальнейший рост газовых гидратов [15]. Одна из проблем – корреляция кинетики гидратообразования с объемом используемого модуля. Большинство экспериментальных исследований проведено в модулях малых объемов (≈300 мл [15]). В нашей работе используется пилотный модуль газогидратной кристаллизации объемом 4170 мл.

Цель данной работы — экспериментальное исследование кинетики гидратообразования  $CH_4$  и  $CO_2$  в водном растворе промоторов  $T\Gamma\Phi$ (3.80 мас. %) и Na-ЛС (0.30 мас. %) [16], при температуре процесса гидратообразования, равной 274.15 К, и движущей силе (разница между давлениями термодинамических равновесий жидкость—пар и жидкость—пар—гидрат), равной 1.00 МПа, прилагаемой в течение 4 ч после начала процесса гидратообразования. Полученные экспериментальные результаты будут использованы для расчета внутренних кинетических параметров газовых гидратов.

#### МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

## Термодинамическое моделирование

Для корректного определения движущей силы процесса гидратообразования необходимо определить давление диссоциации газовых гидратов. В случае трехфазного равновесия жидкость– пар–гидрат определение давления диссоциации газовых гидратов основано на равенстве химического потенциала воды в газогидратной фазе ( $\mu_w^H$ ) и воды в жидкой фазе ( $\mu_w^L$ ):

$$\boldsymbol{\mu}_{w}^{H} = \boldsymbol{\mu}_{w}^{L}. \tag{1}$$

Блок-схема, поясняющая теоретический расчет давления диссоциации газовых гидратов, представлена на рис. 1.

В соответствии с [15], химический потенциал воды в газогидратной фазе рассчитывается с использованием энергии Гиббса воды в стандартной пустой газогидратной решетке при данном объеме, температуре и давлении:

$$\frac{\mu_{w}^{H}}{RT} = \frac{g_{w_{a}}^{\beta}}{RT_{0}} - \int_{T_{0}}^{T} \frac{h_{w}^{\beta}}{RT^{2}} dT + \int_{P_{0}}^{P} \frac{v_{w}^{\beta}}{RT} dP + \sum_{i} v_{i} \ln\left(1 - \sum_{j} \theta_{ji}\right) + \ln \gamma_{w}^{H},$$
(2)

где индекс *а* относится к свойствам воды в идеальном газовом состоянии; индекс 0 относится к свойствам при стандартных условиях ( $T_0 = 298.15$  K,  $P_0 = 0.10$  МПа); R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль K); T – температура процесса, K;  $g_{w_a}^{\beta}$  – энергия Гиббса воды в стандартной пустой газогидратной решетке, Дж/моль;  $h_w^{\beta}$  – молярная энтальпия воды в стандартной пустой газогидратной решетке, Дж/моль; P – давление диссоциации газовых гидратов, Па;  $v_w^{\beta}$  – молярный объем воды в стандартной пустой газогидратной решет-

2022

ке, см<sup>3</sup>/моль;  $v_i$  — количество газогидратных полостей *i*-го типа на одну молекулу воды в газовом гидрате;  $\theta_{ji}$  — доля заполненных *j*-м газом полостей *i*-го типа;  $\gamma_w^H$  — коэффициент активности воды в газогидратной фазе.

Для расчета  $\theta_{ji}$  использовалась изотерма Ленгмюра:

$$\theta_{ji} = \frac{C_{ji}f_j}{1 + \sum C_{ji}f_j},\tag{3}$$

где  $f_j$  — фугитивность *j*-го газа, Па;  $C_{ji}$  — константа Ленгмюра, 1/Па.

При расчете  $\theta_{ji}$  фугитивность газовой фазы рассчитывалась по модифицированному методу Соаве–Редлиха–Квонга с использованием уравнения состояния Пенга–Робинсона с правилами смешивания второго порядка Гурона–Видаля (MHV2) [17], который дает корректное описание равновесия жидкость–пар. Для расчета констант Ленгмюра использовались параметры потенциала Кихара [18], представленные в литературе [13] CH<sub>4</sub>: a = 0.383 Å,  $\sigma = 3.144$  Å,  $\epsilon/k = 155.593$  K; CO<sub>2</sub>: a = 0.681 Å,  $\sigma = 2.976$  Å,  $\epsilon/k = 175.405$  K; TГФ: a == 0.901 Å,  $\sigma = 3.556$  Å,  $\epsilon/k = 288.763$  K.

Химический потенциал воды в жидкой фазе:

$$\frac{\mu_w^L}{RT} = \frac{g_{w_a}^L}{RT_0} - \int_{T_0}^T \frac{h_w^L}{RT^2} dT + \int_{P_0}^P \frac{v_w^L}{RT} dP + \ln(\gamma_w^L x_w^L), \quad (4)$$

где  $g_{w_a}^L$  — энергия Гиббса воды в жидкой фазе, Дж/моль;  $h_w^L$  — молярная энтальпия воды в жидкой фазе, Дж/моль;  $v_w^L$  — молярный объем воды в жидкой фазе, см<sup>3</sup>/моль;  $\gamma_w^L$  — коэффициент активности воды в жидкой фазе;  $x_w^L$  — мольная доля воды в жидкой фазе с учетом растворимости газов.

#### Обработка экспериментальных данных

Количество газа, поглощенного в газогидратной фазе, с учетом изменения жидкого, газового и газогидратного объемов [19], моль:

$$\Delta n_{\rm rr} = \frac{\frac{P_0 V_0 Z_t R T_t}{Z_0 R T_0} - V_0 P_t}{Z_t R T_t + P_t n v_w^M - P_t n v_w^{MT}},$$
(5)

где  $P_0$  и  $P_t$  – начальное и конечное давление системы, Па;  $V_0$  – начальный объем, занимаемый газом, м<sup>3</sup>;  $Z_0$  и  $Z_t$  – начальный и конечный коэффициент сжимаемости, рассчитанный согласно модифицированному методу Соаве–Редлиха– Квонга с использованием уравнения состояния Пенга–Робинсона с правилами смешивания MHV2; R – универсальная газовая постоянная,



Рис. 1. Блок-схема теоретического расчета давления диссоциации газовых гидратов.

Па м<sup>3</sup>/(моль K);  $T_0$  и  $T_t$  – начальная и конечная температура системы, K; n – гидратное число;  $v_w^M$  – молярный объем раствора, м<sup>3</sup>/моль;  $v_w^{MT}$  – молярный объем пустой газогидратной решетки, м<sup>3</sup>/моль.

Гидратное число для газовой смеси:

$$n = \frac{m}{\sum_{i} N_i \Theta_{ij}},\tag{6}$$

где *m* — количество молекул воды в газогидратной структуре;  $N_i$  — количество газогидратных полостей *i*-го типа.

Молярный объем раствора, м<sup>3</sup>/моль:

$$v_w^M = \frac{\sum_{j=1}^N x_j M_j}{\rho},\tag{7}$$

где  $x_j$  — массовая доля *j*-го компонента;  $M_j$  — молярная масса *j*-го компонента, кг/моль;  $\rho$  —

плотность водного раствора, кг/м<sup>3</sup>. Плотность водного раствора при различных значениях температуры и давления рассчитана в программном комплексе Aspen Properties.

При добавлении ТГФ газовые гидраты CH<sub>4</sub> и CO<sub>2</sub> образуют КС-II [15]. Молярный объем пустой газогидратной решетки КС-II [20], м<sup>3</sup>/кмоль:

$$V_w^{MT,II} = (17.13 + 2.25 \times 10^{-4}T + 2.01 \times 10^{-6}T^2 + 1.01 \times 10^{-9}T^3)^3 \frac{10^{-30}N_A}{136.00} - 8.01 \times 10^{-9}P + (8) + 5.45 \times 10^{-12}P^2,$$

где T – температура системы, К;  $N_A$  – постоянная Авогадро, 1/моль; P – давление системы, МПа.

Объем газа, содержащийся в единице объема газового гидрата [21], м<sup>3</sup> газа/м<sup>3</sup> газового гидрата:

$$V_{gh} = \frac{V_g \rho_h}{M_h},\tag{9}$$

где  $V_g$  — молярный объем газа, м<sup>3</sup>/моль;  $\rho_h$  — плотность газового гидрата, кг/м<sup>3</sup>;  $M_h$  — молярная масса газового гидрата, кг/моль.

Плотность газового гидрата [15], кг/м<sup>3</sup>:

$$\rho_{h} = \frac{mM_{w} + \sum_{j=1}^{c} \sum_{i=1}^{N} \theta_{ji} N_{i} M_{j}}{N_{A} V_{RY}},$$
 (10)

где  $M_w$  — молярная масса воды, кг/моль;  $V_{sy}$  — объем элементарной ячейки, м<sup>3</sup>; с — количество компонентов в газогидратной фазе.

Молярная масса газового гидрата, кг/моль:

$$M_h = M_i + M_w n. \tag{11}$$

Расширенная неопределенность измерений [22]:

$$U = ku_c, \tag{12}$$

где *k* — коэффициент охвата; *u*<sub>c</sub> — суммарная стандартная неопределенность.

#### Кинетическое моделирование

Согласно кинетической модели, предложенной Хурана и др. [23], вначале образуется газовый гидрат ТГФ, затем происходит диффузия растворенного  $CH_4$  и  $CO_2$  через насыщенный слой газового гидрата ТГФ и поглощение газа в малых газогидратных полостях.

Допущения модели:

1) скорость образования газового гидрата  $T\Gamma\Phi$  выше, чем скорость образования газового гидрата  $CH_4$  и  $CO_2$ ;

 пустые полости ТГФ служат сопротивлением для диффузии CH<sub>4</sub> и CO<sub>2</sub> в газогидратные полости, происходит "прыжковая" диффузия;

3) в системе предполагается радиальная однородность;

4) экспериментальная температура является функцией времени;

5) фугитивность  $CH_4$  и  $CO_2$  изменяется линейно в области смешанного газового гидрата  $CH_4$ – TГФ и  $CO_2$ –TГФ и в зоне реакции;

6) состав газогидратной фазы совпадает с равновесным составом и не изменяется при увеличении газогидратного извлечения CH<sub>4</sub> и CO<sub>2</sub>;

7) скорость растворения  $CH_4$  и  $CO_2$  в растворе незначительна по сравнению со скоростью диффузии  $CH_4$  и  $CO_2$  через газовый гидрат ТГФ.

В работе [24] при рассмотрении систем  $CH_4$ -ТГФ и  $CO_2$ -ТГФ на основании рамановских спектров получено, что ТГФ занимает почти все большие газогидратные полости. Таким образом, в случае кинетического моделирования в нашей работе будет рассматриваться заполнение  $CH_4$  и  $CO_2$  малых газогидратных полостей.

Скорость образования газового гидрата, моль/с:

$$\frac{dN}{dt} = K_H A (f_t - f_{\text{равн}}), \qquad (13)$$

где  $K_H$  – константа скорости поглощения CH<sub>4</sub> и CO<sub>2</sub> в малых газогидратных полостях KC-II, моль/(м<sup>2</sup> с МПа); A – площадь реактора, м<sup>2</sup>;  $f_t$  – фугитивность газового гидрата в момент времени t, МПа;  $f_{\text{равн}}$  – фугитивность квазиравновесия, МПа.

Диффузия через насыщенный слой  $CH_4$ – $T\Gamma\Phi$  и  $CO_2$ – $T\Gamma\Phi$ , моль/с:

$$\frac{dN_{\rm ra3}}{dt} = K_{\rm ra3} A (f_{\rm ra3} - f_t), \qquad (14)$$

где  $K_{\text{газ}}$  — константа скорости массопередачи СН<sub>4</sub> и СО<sub>2</sub> через насыщенный слой газового гидрата ТГФ, моль/(м<sup>2</sup> с МПа);  $f_{\text{газ}}$  — фугитивность растворенного газа, МПа;

$$K_{\rm ras} = \frac{K_{\rm ras}}{x},\tag{15}$$

где  $K'_{\rm ra3}$  — эффективный коэффициент массопередачи CH<sub>4</sub> и CO<sub>2</sub> в газовом гидрате ТГФ, моль/(м с МПа); *х* — высота слоя жидкости с незаполненными газом малыми газогидратными полостями, м.

$$x = L\left(1 - \frac{\theta_1}{\theta_{\text{равн}}}\right),\tag{16}$$

где L – высота слоя жидкости, м;  $\theta_1$  – поглощение CH<sub>4</sub> и CO<sub>2</sub> в момент времени *t* в малых газогидратных полостях;  $\theta_{\text{равн}}$  – равновесное поглощение.

В квазиравновесных условиях скорость гидратообразования в реакционной зоне равна скорости переноса через газогидратную зону  $CH_4$ - $T\Gamma\Phi$ и  $CO_2$ - $T\Gamma\Phi$ , моль/с:

$$\frac{dN_{\rm ras}}{dt} = \left(\frac{A}{\frac{1}{K_H} + \frac{x}{K_{\rm ras}'}}\right)(f_{\rm ras} - f_t),\tag{17}$$

$$\frac{dN_{\rm ras}}{dt} = K_{\rm spp} A (f_{\rm ras} - f_t), \qquad (18)$$

где  $K_{\phi\phi\phi}$  — общая линейная движущая сила, моль/(м<sup>2</sup> с МПа).

Влияние Na-ЛC не учитывалось при математическом моделировании процесса гидратообразования, так как в работе [25] показано, что Na-ЛC не влияет на равновесие газового гидрата CH<sub>4</sub>, а также в работе [26] установлено, что максимальная разность плотностей чистой воды и раствора  $H_2O-Na-ЛC$  составляла не более 0.13%.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. Использовали деионизированную воду с сопротивлением 18.00 МОм см при 298.15 К (Milli-Q ("Merck KGaA", Германия)), ТГФ (чистота 99.90%, ООО "Компонент-Реактив", Россия), Na-ЛС (чистота 95.00%, "Taiwan NJC Corporation", Тайвань), индивидуальные чистые газы CH<sub>4</sub> и CO<sub>2</sub> (чистота 99.99%), приобретенные в ООО "НИИ КМ" (Россия). Все компоненты использовали без дополнительной очистки.

Оборудование. В случае промышленного внедрения технологии газогидратной кристаллизации, масштабирование — аспект, который необходимо учитывать при моделировании. Основным осложняющим фактором перехода к укрупненному масштабу кристаллизатора является понижение эффективности разделения в связи с неизбежным ухудшением кинетики массопереноса. Существуют и преимущества, среди них: снижение макроскопической стохастичности, присущей зародышеобразованию газовых гидратов, и сокращение времени зародышеобразования [23].

Объем пилотного газогидратного, выполненного из нержавеющей стали марки 12X18H10T с применением смотрового окна из кварцевого стекла, а также фитингов и клапанов, составлял 4170 мл. Рабочий диапазон температур и давлений газогидратного кристаллизатора составлял 253.15–315.15 К и 0.10–6.00 МПа соответственно. Охлаждение осуществлялось за счет змеевика, помещенного внутри кристаллизатора. Для охлаждения змеевика использовали холодильные машины производства "SMC Corporation" (Япония): HRZ004-L1 (циркулирующая жидкость – 60% водный раствор этиленгликоля, температура охлаждения 253.15–313.15 К с точностью ±0.10 К, мощность охлаждения 4.00 кВт) и HRS060-AF-20 (циркулирующая жидкость – дистиллированная вода, температура охлаждения 278.15–313.15 К с точностью ±0.10 К, мощность охлаждения 4.90 кВт).

Также конструкция газогидратного кристаллизатора включает в себя термопреобразователь сопротивления 5608 ("Fluke", США), диапазон измерений 73.15–773.15 К, дрейф  $\pm 0.02$  К, с общей расширенной неопределенностью, равной 0.03 К при коэффициенте охвата, равном 2 с доверительной вероятностью 95%. Используемый датчик давления P-PT5000 ("A-Flow", Франция), диапазон измерений 0.10–6.00 МПа с точностью  $\pm 0.05\%$  от диапазона шкалы. Газогидратный кристаллизатор соединен с сообщающейся емкостью для подачи водного раствора, а смесь перемешивается магнитной мешалкой с диапазоном скоростей 0–400 об/мин с точностью  $\pm 1$  об/мин.

Газогидратный кристаллизатор откачивали мембранным насосом LVS 105 T-10 ef ("Ilmvac", Германия) с предельным вакуумом  $2.00 \times 10^{-4}$  МПа при 313.15 К.

Количество загруженного газа определяли объемно-манометрическим методом. Газовый поток контролировали массовым расходомером EL-FLOW Prestige FG-111B ("Bronkhorst High-Tech B.V.", Нидерланды) с максимально измеряемым потоком 500 мл/мин и максимальным рабочим давлением 10.00 МПа с точностью  $\pm 0.50\%$  от показаний и  $\pm 0.10\%$  от полной шкалы.

Для измерения количества деионизированной воды, ТГФ и Na-ЛС использовали электронные весы UW 2200H ("Shimadzu", Япония) с точностью 0.01 г.

Методика проведения эксперимента. Экспериментально исследовали режим направленной газогидратной кристаллизации [5], т.е. дополнительного ввода газа в кристаллизатор не производили, поэтому давление понижалось за счет образования газовых гидратов.

В начале эксперимента газогидратный кристаллизатор промывали деионизированной водой и сушили, далее продували азотом, после чего откачивали мембранным насосом. Затем 1700.00  $\pm$   $\pm$  0.01 мл водного раствора добавляли в реактор: Na-ЛС (0.30 мас. %) растворяли в 100 мл деионизированной воды, после чего добавляли ТГФ (3.80 мас. %), при перемешивании общую массу раствора доводили до 1700 мл деионизированной



**Рис. 2.** Принципиальная схема экспериментальной установки газогидратной кристаллизации; *1* – газовая смесь, *2* – азот, *3* – магнитная мешалка, *4* – холодильная машина, *5* – вакуумный насос, *6* – рабочая линия, *7* – сервисная линия, *8* – передача данных, *9* – шаровой кран, *10* – вентиль тонкой регулировки, *11* – датчик температуры, *12* – датчик давления.

водой. Далее в объем газогидратного кристаллизатора контролируемо подавали CH<sub>4</sub> или CO<sub>2</sub>.

Начальная температура эксперимента составляла 293.15 К. При данной температуре растворение начиналось при 400 об/мин, раствор выдерживали при перемешивании 3 ч для растворения газа. Перемешивание сохранялось на протяжении всего эксперимента. При достижении квазиравновесия (2 ч после растворения газа) температура уменьшалась до температуры эксперимента. Начальное давление выбрано на 1.00 МПа выше смоделированного давления диссоциации газового гидрата при температуре эксперимента.



**Рис. 3.** Кинетика поглощения CH<sub>4</sub> (*1*) и CO<sub>2</sub> (*2*) в газогидратной фазе в водном растворе  $T\Gamma\Phi$  (3.80 мас. %) – Na-ЛС (0.30 мас. %) при *T* = 274.15 К и  $\Delta P$  = 1.0 МПа, прилагаемой в течение 4 ч после начала процесса гидратообразования.

Каждый эксперимент проводили 3 раза и результаты усредняли. Использовали онлайн-запись температуры и давления экспериментов в программном пакете MasterSCADA (ООО "Ин-Сат", Россия) на персональном компьютере. Это позволило рассчитать кинетику гидратообразования. Принципиальная схема экспериментальной установки газогидратной кристаллизации представлена на рис. 2.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассмотрим кинетику поглощения CH<sub>4</sub> и CO<sub>2</sub> в газогидратной фазе в водном растворе TГФ (3.80 мас. %) – Na-ЛС (0.30 мас. %) при T = 274.15 К и  $\Delta P = 1.0$  МПа, прилагаемой в течение 4 ч после начала процесса гидратообразования (рис. 3).

Как показано на рис. 3, кинетика поглощения СН<sub>4</sub> и СО<sub>2</sub> в газогидратной фазе представлена полиномом четвертой степени, который наиболее точно соответствует искомой зависимости. Расширенная неопределенность поглощения СН<sub>4</sub> и СО<sub>2</sub> составляет 0.01 моль и рассчитана при коэффициенте охвата, равном 2 с доверительной вероятностью 95%. На рис. 3 нулевой момент соответствует точке зарождения газового гидрата. До 30 мин после начала процесса гидратообразования количество поглощенного CH<sub>4</sub> и CO<sub>2</sub> в газогидратной фазе имеет близкие значения (0.02 моль при t = 30 мин). Однако далее поглощение СО<sub>2</sub> в газогидратной фазе увеличивается значительнее по сравнению с поглощением СН<sub>4</sub>, и через 4 ч после начала процесса поглощение СО2

не достигает квазиравновесия, в отличие от поглощения  $CH_4$ , которое приближается к квазиравновесию. Через 4 ч после начала процесса гидратообразования количество поглощенного  $CO_2$ в газогидратной фазе в 2.61 раза больше по сравнению с  $CH_4$  и составляет 0.26 моль.

Емкость газовых гидратов CH<sub>4</sub> и CO<sub>2</sub> через 4 ч после начала процесса гидратообразования, рассчитанная согласно уравнению (9), составляет 12.68 и 27.16 м<sup>3</sup> газа/м<sup>3</sup> газового гидрата, соответственно. При полном заполнении малых газогидратных полостей CH<sub>4</sub>, а больших газогидратных полостей ТГФ, 1 м<sup>3</sup> газового гидрата CH<sub>4</sub>-ТГФ может вмещать 114.9 м<sup>3</sup> CH<sub>4</sub> [11]. Таким образом, через 4 ч после начала процесса гидратообразования газогидратные полости заполнены CH<sub>4</sub> на 9.06% от максимального заполнения.

На рис. 4 представлена зависимость скорости гидратообразования  $CH_4$  и  $CO_2$  в водном растворе ТГФ (3.80 мас. %) – Nа-ЛС (0.30 мас. %) при T = 274.15 К и  $\Delta P = 1.0$  МПа, прилагаемой в течение 4 ч после начала процесса гидратообразования.

Как показано на рис. 4, скорость гидратообразования СН<sub>4</sub> и СО<sub>2</sub> представлена полиномом пятой степени, который наиболее точно соответствует искомой зависимости. Из рис. 4 видно, что скорость гидратообразования СН<sub>4</sub> и СО<sub>2</sub> в начале процесса гидратообразования резко увеличивается, после чего диффузия СН<sub>4</sub> и СО<sub>2</sub> в газогидратную фазу плавно уменьшается. Максимальная скорость поглощения CH<sub>4</sub> и CO<sub>2</sub> в газогидратной фазе наблюдается через 45 и 80 мин после начала процесса гидратообразования, соответственно. Аналогичные пики скорости гидратообразования были также получены в работах [19, 27]. Таким образом, скорость гидратообразования имеет две зоны, которые разделены пиком: I – кинетическую, связанную с быстрым ростом газовых гидратов; II – диффузионную, связанную с уменьшением диффузии газа в газогидратную фазу.

Полученные экспериментальные данные скорости гидратообразования  $CH_4$  и  $CO_2$  при добавлении ТГФ (3.80 мас. %) использованы для оценки внутренних кинетических параметров гидратообразования при T = 274.15 К и  $\Delta P = 1.0$  МПа (табл. 1).

Из табл. 1 можно сделать вывод, что рассчитанные внутренние кинетические параметры га-



**Рис. 4.** Скорость гидратообразования CH<sub>4</sub> (1) и CO<sub>2</sub> (2) в водном растворе ТГФ (3.80 мас. %) – Nа-ЛС (0.30 мас. %) при T = 274.15 К и  $\Delta P = 1.0$  МПа, прилагаемой в течение 4 ч после начала процесса гидратообразования.

зовых гидратов  $CO_2$ -ТГФ в среднем в 2.3 раза больше по сравнению с параметрами газовых гидратов  $CH_4$ -ТГФ.

Для процесса гидратообразования важно установить процессы, ограничивающие его скорость. При протекании гетерогенного процесса в несколько стадий общая скорость определяется скоростью самой медленной стадии [28], в нашем случае  $K_{ra3} > K_H$ . Таким образом, необходимо интенсифицировать скорость поглощения газа в малых газогидратных полостях, что может быть достигнуто повышением движущей силы процесса. Скорость массопередачи через насыщенный слой газового гидрата возможно интенсифицировать с использованием перемешивающего устройства.

Согласно табл. 1, эффективный коэффициент массопередачи  $CH_4$  и  $CO_2$  в газовом гидрате  $T\Gamma\Phi$  составляет 8.30 × 10<sup>-4</sup> и 1.48 × 10<sup>-3</sup> моль/(м с МПа) соответственно. Диффузия — основной процесс массопередачи. Механизм "прыжковой" диффузии в газогидратных полостях подобен поверхностной диффузии при адсорбции [23]. Однако адсорбент и центры адсорбции более устойчивы по своей природе по сравнению с газогидратными полостями, которые сжимаются и изменяются в присутствии газа.

**Таблица 1.** Внутренние кинетические параметры  $CH_4$  и  $CO_2$  в газовом гидрате  $T\Gamma\Phi$  при T = 274.15 К и  $\Delta P = 1.0$  МПа через 4 ч после начала процесса гидратообразования

Газовый гидрат	<i>K<sub>H</sub></i> , моль/(м <sup>2</sup> с МПа)	<i>К</i> <sub>газ</sub> , моль/(м <sup>2</sup> с МПа)	<i>К</i> ' <sub>газ</sub> , моль/(м с МПа)	$K_{ m э \phi \phi}$ , моль/(м <sup>2</sup> с МПа)
$CH_4-ТГФ$	$2.33 \times 10^{-3}$	$8.28 \times 10^{-3}$	$8.30 \times 10^{-4}$	$1.82 \times 10^{-3}$
$CO_2 - T\Gamma \Phi$	$7.86 \times 10^{-3}$	$1.21 \times 10^{-2}$	$1.48 \times 10^{-3}$	$4.77 \times 10^{-3}$

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При экспериментальном исследовании гидратообразования CH<sub>4</sub> и CO<sub>2</sub> в водном растворе TГФ (3.80 мас. %) – Nа-ЛС (0.30 мас. %) при T = 274.15 К и  $\Delta P = 1.0$  МПа через 4 ч после начала процесса гидратообразования установлено, что концентрация CO<sub>2</sub> в газогидратной фазе в 2.61 раза выше по сравнению с CH<sub>4</sub>. Максимальная скорость гидратообразования CH<sub>4</sub> и CO<sub>2</sub> наблюдается через 45 и 80 мин после начала процесса гидратообразования, соответственно, а затем скорости гидратообразования CH<sub>4</sub> и CO<sub>2</sub> уменьшаются.

На основании полученных экспериментальных значений скорости гидратообразования рассчитаны внутренние кинетические параметры CH<sub>4</sub> и CO<sub>2</sub> в газовом гидрате TГФ (скорость поглощения, скорость массопередачи через насыщенный слой газового гидрата, эффективная массопередача в газовом гидрате, общая линейная движущая сила). Получено, что скорость роста газовых гидратов лимитируется скоростью поглощения газа в малых газогидратных полостях. Эффективный коэффициент массопередачи CH<sub>4</sub> и CO<sub>2</sub> в газовом гидрате ТГФ при T == 274.15 К через 4 ч после начала процесса гидратообразования составляет 8.30 × 10<sup>-4</sup> и 1.48 × × 10<sup>-3</sup> моль/(м с МПа), соответственно.

Таким образом, проведенное моделирование кинетики гидратообразования в дальнейшем позволит оценить эффективность технологии газогидратной кристаллизации для очистки природного газа от кислых газов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-38-90080.

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Афанасьев А.И. и др.* Технология переработки природного газа и конденсата. М.: Недра, 2002. 517 с.
- Robeson L.M. // J. Membr. Sci. 1991. V. 62. № 2. P. 165.
- 3. Hassanpouryouzband A., Joonaki E., Vasheghani Farahani M. et al. // Chem. Soc. Rev. 2020. V. 49. P. 5225.
- 4. Vorotyntsev V.M., Malyshev V.M. // Russ. Chem. Rev. 1998. V. 67. № 1. P. 81.
- 5. Воротынцев В.М., Малышев В.М., Мочалов Г.М. и др. // Теор. осн. хим. технол. 2001. Т. 35. № 2. С. 128.

Vorotyntsev V.M., Malyshev V.M., Mochalov G.M. et al. // Theor. Found. Chem. Eng. 2001. V. 35. № 2. P. 119.

- Vorotyntsev V.M., Malyshev V.M. // Proceedings of the 2nd International Conference on Natural Gas Hydrates. Toulouse, 1996. P. 507.
- 7. Бык С.Ш., Макогон Ю.Ф., Фомина В.И. Газовые гидраты. М.: Химия, 1980. 296 с.
- Сергеева М.С., Петухов А.Н., Шаблыкин Д.Н. и др. // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 11. С. 1737.
- 9. *Fan S., Li S., Wang J. et al.* // Energy Fuels. 2009. V. 23. № 8. P. 4202.
- Dashti H., Yew L.Z., Lou X. // J. Nat. Gas Sci. Eng. 2015. V. 23. P. 195.
- Mech D., Gupta P., Sangwai J.S. // J. Nat. Gas Sci. Eng. 2016. V. 35. P. 1519.
- Kumar R., Linga P., Ripmeester J.A. et al. // J. Environ. Eng. 2009. V. 135. № 6. P. 411.
- 13. *Strobel T.A., Koh C.A., Sloan E.D.* // Fluid Phase Equilib. 2009. V. 280. № 1–2. P. 61.
- Broseta D., Dicharry C., Torré J.-P. // Gas Hydrates 2: Geoscience Issues and Potential Industrial Applications. 2018. P. 285.
- 15. *Sloan E.D., Koh C.A.* Clathrate Hydrates of Natural Gases. Boca Raton: CRC Press, 2008. 721 p.
- 16. *Ricaurte M., Dicharry C., Broseta D. et al.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2013. V. 52. № 2. P. 899.
- 17. Aspen Physical Property System. V. 8.4. Burlington, 2013. 248 p.
- Kihara T. // Advances in Chemical Physics. 1963. V. 5. P. 147.
- Mohammadi A., Manteghian M., Haghtalab A. et al. // Chem. Eng. J. 2014. V. 237. P. 387.
- Klauda J.B., Sandler S.I. // Ind. Eng. Chem. Res. 2000. V. 39. P. 3377.
- Макогон Ю.Ф. Гидраты природных газов. М.: Недра, 1974. 208 с.
- Походун А.И. Экспериментальные методы исследований. Погрешности и неопределенности измерений. СПб: СПбГУ ИТМО, 2006. 112 с.
- 23. *Khurana M., Veluswamy H.P., Daraboina N. et al. //* Chem. Eng. J. 2019. V. 370. P. 760.
- Sowjanya Y., Prasad P.S.R. // J. Nat. Gas Sci. Eng. 2014. V. 18. P. 58.
- 25. Gayet P, Dicharry C., Marion G. et al. // Chem. Eng. Sci. 2005. V. 60. № 21. P. 5751.
- 26. *Ricaurte M., Torre J.-P., Asbai A. et al.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2012. V. 51. № 7. P. 3157.
- 27. Xia Z., Li X.-S., Chen Z.-Y. et al. // Appl. Energy. 2017. V. 207. P. 584.
- 28. Мелвин-Хьюз Э.А. Физическая химия. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 1147 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2022, том 96, № 1, с. 47–55

# \_\_\_\_\_ ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА \_\_ И КАТАЛИЗ

УДК 542.943-92

# ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОКИСЛЕНИЯ ФЕРРОЦЕНА ЙОДОМ В ОТСУТСТВИЕ И В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРНОЙ КИСЛОТЫ

© 2022 г. В. М. Фомин<sup>а,\*</sup>, А. В. Маркин<sup>а</sup>, Н. Н. Шуклина<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет имени Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

> \*e-mail: niih325@bk.ru Поступила в редакцию 18.04.2021 г. После доработки 13.07.2021 г. Принята к публикации 16.07.2021 г.

При изучении кинетики окисления ферроцена  $Cp_2Fe$  йодом установлены неизвестные ранее особенности протекания реакции, проявляющиеся в виде зависимости скорости реакции от соотношения начальных концентраций реагентов, обусловленной влиянием равновесной стадии  $I^- + I_2 \rightleftharpoons I_3^-$  при образовании  $Fc^+I_3^-$  в качестве основного продукта реакции и ускорения реакции добавками хлорной кислоты, действие которой имеет признаки специфического кислотного катализа. Показано, что отмеченные особенности находят свое подтверждение в кинетических уравнениях, полученных при анализе механизмов реакции в отсутствие и в присутствии кислот.

*Ключевые слова:* ферроцен, йод, кислота, кинетические уравнения, катализ, энергия активации **DOI:** 10.31857/S0044453722010095

В ряду многочисленных реакций окисления ферроцена и его производных (Fc) различными окислителями [1] можно выделить отдельную группу, отличающуюся определенной специфичностью — все входящие в нее реакции протекают в присутствии сильных протонных кислот. К таким реакциям можно отнести автоокисление Fc, его взаимодействие с гидропероксидами [2], *орто-* и *пара-*хинонами [3] и некоторые другие [4].

Галогены способны окислять Fc в отсутствие кислоты, однако, все они, за исключением йода, в зависимости от условий проведения реакции частично или полностью разрушают Fc с образованием целой гаммы продуктов реакции [5, 6]. Йод не разрушает ферроценовое ядро и основным продуктом его взаимодействия с металлокомплексом (МК) в различных растворителях при избытке йода является трийодид ферроцения  $Fc^{+}I_{3}^{-}$ , чему способствует высокая энтальпия об-

разования  $I_3^-$  по реакции:

$$I^- + I_2 \rightleftharpoons I_3^-,$$
 (1)

равная 136.4 кДж/моль [7]. Стабилизации иона I<sub>3</sub> способствуют большие размеры катиона ферроцения [8], который в свою очередь стабилизируется большим анионом.

При нагревании соли  $Fc^+I_3^-$  наблюдается ее разложение [5], что связано, скорее всего, с отщеплением  $I_2$  от аниона  $I_3^-$  и последующим диспропорционированием катиона ферроцения по реакции [9]:

$$2Cp_{2}Fe^{+}I^{-} \iff Cp_{2}Fe^{+} Fe^{+}Cp_{2} \longrightarrow$$

$$i^{-}$$

$$Cp_{2}Fe^{+} 2C\dot{p} + FeI_{2}.$$
(2)

Для  $Fc^+I_3^-$  такая реакция невозможна. Реакция (2) ответственна и за разложение Fc при его взаимодействии с Cl<sub>2</sub> и Br<sub>2</sub>, для которых образование устойчивых тригалогенидов ферроцения нехарактерно [6].

Таким образом, сравнительно высокая термическая устойчивость  $Fc^+I_3^-$  — необходимое условие для изучения кинетики взаимодействия Fc с  $I_2$  в растворе в мягких температурных условиях. К настоящему времени известно несколько работ, посвященных этому, отличительная особенность которых — совершенно разная трактовка механизмов реакций. Ниже приведены схемы механизмов, предложенные в работах [10] (схемы 1 и 2), [11] (схема 3) и [12] (схема 4). Отметим, что фотохимический [13] и электрохимический [14] аспек-

ты реакции Fc с  $I_2$  не обсуждаются. (Авторы используют свою нумерацию уравнений в схемах.)

Схема 1  
1. Fc + I<sub>2</sub> 
$$\stackrel{k_1}{\leftarrow}$$
 Fc<sup>+</sup> + I<sup>•</sup><sub>2</sub>,  
2. Fc + I<sup>•</sup><sub>2</sub>  $\stackrel{-k_3}{\leftarrow}$  Fc<sup>+</sup> + 2I<sup>-</sup>.  
*Схема 2*  
1. Fc + I<sub>2</sub>  $\stackrel{k_1}{\leftarrow}$  Fc<sup>+</sup> + I<sup>-</sup> + I<sup>•</sup>,  
2. Fc + I<sup>•</sup>  $\stackrel{k_3}{\leftarrow}$  Fc<sup>+</sup> + I<sup>-</sup>.  
*Схема 3*  
1. Fc + I<sub>2</sub>  $\rightleftharpoons$  Fc<sup>+</sup>I<sup>-</sup> + (1/2)I<sub>2</sub>,  
3. Fc<sup>+</sup>I<sup>-</sup> + I<sub>2</sub>  $\rightarrow$  Fc<sup>+</sup>I<sup>-</sup><sub>3</sub>.  
*Схема 4*  
1. Fc + I<sub>2</sub>  $\rightleftharpoons$  Fc<sup>+</sup>I<sup>•</sup><sub>2</sub>,  
2. Fc<sup>+</sup>I<sup>•</sup><sub>2</sub> + I<sub>2</sub>  $\rightarrow$  Fc<sup>+</sup>I<sup>•</sup><sub>3</sub>.  
*Схема 4*  
1. Fc + I<sub>2</sub>  $\rightleftharpoons$  Fc<sup>+</sup>I<sup>•</sup><sub>4</sub>,  
3. Fc<sup>+</sup>I<sup>•</sup><sub>4</sub> + Fc  $\rightarrow$  Fc<sup>+</sup>I<sup>-</sup><sub>3</sub> + Fc<sup>+</sup>I<sup>-</sup>,  
4. Fc<sup>+</sup>I<sup>-</sup> + I<sub>2</sub>  $\rightarrow$  Fc<sup>+</sup>I<sup>-</sup><sub>3</sub>.

Из приведенных схем наиболее логичными представляются первая и вторая, несмотря на то, что они не описывают процесс полностью. Есть сомнения и по поводу кинетического уравнения, приведенного в работе [10]:

$$\frac{d[\mathrm{Fc}^+]}{dt} = \frac{2k_1[\mathrm{Fc}]^2[\mathrm{I}_2]}{[\mathrm{Fc}]_0},$$

выведенного на основании схемы 1 (вывод не приводится), в котором одновременно фигурируют начальная и текущая концентрации ферроцена, с разными порядками для них. Схему 3 трудно комментировать, поскольку стадия 2 в ней вызывает, мягко говоря, удивление вследствие ее нереальности. В схеме 4 [12] стадии 2 и 3, выглядят искусственными, поскольку реакционная способность Fc<sup>+</sup>I<sub>4</sub><sup>•-</sup> по отношению к ферроцену должна

быть существенно ниже, чем  $Fc^+I_2^{--}$ , и это не отражено в схеме. Кроме того, стадия 2, считается авторами лимитирующей, почему и положена в основу вывода кинетического уравнения, с чем трудно согласится, поскольку известно, что обычно координация донора и акцептора электронов протекает с очень высокой скоростью, и этот процесс как правило обратим.

Замечания, сделанные к схемам 1—4 свидетельствуют о необходимости более детального изучения кинетики и механизма окисления Fc йодом. С этой задачей непосредственно связана и другая, а именно, установление влияния добавок кислоты на скорость исследуемой реакции, что способствовало бы расширению наших представлений о ней. Ранее, как уже отмечалось выше, такая задача была решена при окислении Fc кислородом, гидропероксидами и хинонами.

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электронные спектры поглощения реакционных смесей снимали в области 200—1100 нм в атмосфере аргона на спектрометре ShimadzuUV-1280 с использованием кварцевых кювет 10 мм. Работу проводили в спектральном режиме, который предполагал сканирование по длине волны с последующей обработкой спектра (определение положения максимумов и минимумов, расчет интенсивности полосы поглощения, арифметические операции).

Для проведения опытов готовили концентрированные растворы реагентов в ампулах, заполненных аргоном, после чего раствор ферроцена переносили в кювету и разбавляли тем же растворителем до нужной концентрации. Далее снимали фоновый спектр. После этого в кювету вводили капилляр, через который раствор продувался аргоном в течение 3 мин. Не прерывая барботажа, в кювету вводили необходимое количество раствора йода, капилляр вынимали, кювету изолировали от воздуха, и этот момент времени принимали за начало реакции. Время появления максимума принимали за время реакции (8-10 с). После этого с интервалом в 15-20 с снимали следующие спектры раствора в течение 3 мин. По полученным спектрам строили кинетическую кривую в координатах A (abs) - t (c), из которой рассчитывали начальную скорость реакции по тангенсу угла наклона касательной к этой кривой, выходящей из начала координат.

Использованные растворители имели квалификацию "х.ч." и "ч.д.а.", дополнительной очистке не подвергались. Ферроцен использовали в виде продажного реактива и перед опытами подвергали дополнительной очистке путем возгонки в вакууме.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На основании анализа схем 1—4 можно предложить схемы 5, 6, которые вполне логично описывают процесс окисления ферроцена до конечного продукта. Отметим, что стадия 4 показывает не только путь его образования, но и свидетельствует о том, что она конкурирует со стадией (1) за  $I_2$  и способна влиять, таким образом, на равновесную концентрацию комплекса Fc ·  $I_2$ , а, следовательно, и на скорость его превращения в продукты реакции и скорость процесса в целом, причем это влияние должно зависеть от соотношения

(4')

начальных концентраций  $[I_2]_0/[Fc]_0$ , которое может быть больше и меньше единицы, поскольку

образованию I<sub>3</sub> будет способствовать избыток йода по сравнению с ферроценом.

Cxema S  
1. Fc + I<sub>2</sub> 
$$\xleftarrow{K_1}$$
 Fc · I<sub>2</sub>,  
2. Fc · I<sub>2</sub>  $\xleftarrow{k_2}$  Fc<sup>+</sup> + I<sup>•</sup><sub>2</sub>,  
3. Fc<sup>+</sup> + I<sup>•</sup><sub>2</sub>  $\xrightarrow{k_3}$  Fc + 2I<sup>-</sup>,  
4. I<sup>-</sup> + I<sub>2</sub>  $\xleftarrow{K_4}$  I<sup>-</sup><sub>3</sub>.  
*Cxema 6*

1. 
$$\operatorname{Fc} + \operatorname{I}_{2} \xleftarrow{K_{1}} \operatorname{Fc} \cdot \operatorname{I}_{2},$$
  
2.  $\operatorname{Fc} \cdot \operatorname{I}_{2} \xrightarrow{k_{2}} \operatorname{Fc}^{+} + \operatorname{I}^{-} + \operatorname{I}^{\bullet},$   
3.  $\operatorname{Fc}^{+} + \operatorname{I}^{\bullet} \xrightarrow{k_{3}} \operatorname{Fc} + \operatorname{I}^{-},$   
4.  $\operatorname{I}^{-} + \operatorname{I}_{2} \xleftarrow{K_{4}} \operatorname{I}_{3}^{-}.$ 

В схеме 6 стадия 2 представлена как необратимая, в отличие от схемы 2. Если принять, что реакция Fc с I<sub>2</sub> является элементарной, то ее скорость  $W_{\text{Fc}^+} = k[\text{Fc}]_0[\text{I}_2]_0$  не изменится, если первоначальное соотношение концентраций реагентов поменять на обратное. Для сложного процесса, каким действительно является окисление ферроцена йодом,  $W_{\text{Fc}^+} = k_{3\phi\phi}[\text{Fc}]_0[\text{I}_2]_0$ , где  $k_{3\phi\phi}$  будет функцией  $K_1, k_2$  и др., причем при разных соотношениях [I<sub>2</sub>]\_0/[Fc]\_0 ее выражение, а значит, и численное значение будет разным, поскольку при выводе кинетического уравнения в условия когда [I<sub>2</sub>]\_0 > [Fc]\_0 необходимо учитывать баланс по концентрации Fc, а в условиях, когда [I<sub>2</sub>]\_0 < [Fc]\_0, – по концентрации I<sub>2</sub>.

В последнем случае в выражение баланса должна входить концентрация  $I_3^-$ , равная  $K_4[I^-][I_2]$ , из чего можно сделать вывод, что ингибирующее влияние стадии 4 на скорость реакции должно проявляться прежде всего в условиях, когда  $[I_2]_0 < [Fc]_0$ .

Проанализируем схему 5, в которой обратимость всех стадий достаточно точно определена, что позволит в дальнейшем сопоставить полученные данные с результатами экспериментальных исследований, которые приведены ниже, касающиеся внесенных в нее изменений. В соответствии со схемой, скорость образования катиона ферроцения будет равна:

$$W_{Fc^{+}} = k_{2}[Fc \cdot I_{2}] + k_{3}[Fc][I^{\bullet}] =$$

$$= k_{2}K_{1}[Fc][I_{2}] + k_{3}[Fc][I^{\bullet}].$$
(3)

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 96 № 1 2022

Концентрацию I<sup>•</sup> найдем из условия ее стационарности:  $d[I^•]/dt = 0$ .

$$[\mathbf{I}^{\bullet}] = \frac{k_2 K_1 [\text{Fc}] [\mathbf{I}_2]}{k_3 [\text{Fc}]} = \frac{k_2 K_1 [\mathbf{I}_2]}{k_3}$$

Подставляя выражение для [I<sup>•</sup>] в уравнение (3), получим следующее выражение для скорости реакции:

$$W_{\rm Fc^+} = 2k_2 K_1 [\rm Fc] [\rm I_2]$$
 (4)

ИЛИ

где

$$k_{\mathrm{a}\mathrm{b}\mathrm{b}} = k_2 K_1 = k_{0.\mathrm{a}\mathrm{b}\mathrm{b}} e^{-\frac{E_2 + \Delta_r H_1^\circ}{RT}}$$

 $W_{\rm Ec^+} = 2k_{\rm add} [\rm Fc][\rm I_2],$ 

Поскольку  $\Delta_r H_1^{\circ} < 0$ , то  $E_{3\phi\phi} = E_2 + \Delta_r H_1^{\circ}$ , будет меньше  $E_2$ . Это указывает на то, что образование комплекса Fc · I<sub>2</sub> приводит к уменьшению энергии активации лимитирующей стадии процесса.

Чтобы получить выражение для  $W_{Fc^+}$  через начальные концентрации реагентов, найдем связь между ними и их текущими концентрациями при различных соотношениях  $[I_2]_0/[Fc]_0$ .

1. 
$$[I_2]_0 \gg [Fc]_0$$
  
 $[Fc]_0 = [Fc] + [Fc \cdot I_2] = [Fc](1 + K_1[I_2]).$  (5)

Отсюда

$$[Fc] = \frac{[Fc]_0}{1 + K_1[I_2]_0}$$

и общее уравнение для скорости реакции будет иметь вид:

$$W_{\rm Fc^+}^1 = \frac{2k_2K_1[\rm Fc]_0[\rm I_2]_0}{1+K_1[\rm I_2]_0},\tag{6}$$

свидетельствующий о первом порядке процесса по начальной концентрации ферроцена и дробном (от нуля до единицы) — по йоду. Поскольку речь идет о начальной скорости процесса, здесь и далее в конечных выражениях для нее можно использовать начальные концентрации других реагентов.

Рассмотрим предельные случаи для скорости реакции, вытекающие из уравнения (6). Если концентрация  $I_2$  мала, то скорость реакции будет линейно зависеть от начальной концентрации реагентов:

$$W_{\rm Fc^+}^1 = 2k_2 K_1 [\rm Fc]_0 [\rm I_2]_0, \tag{7}$$

если велика, то порядок по йоду становится нулевым, а скорость реакций максимальной:



**Рис. 1.** Зависимости скорости окисления Fc в этаноле от концентрации ферроцена (*I*) и йода (*2*);  $C_{\text{Fc}}^0 = 0.002 \text{ M}, C_{\text{I}_2}^0 = 0.004 \text{ M}, T = 23^{\circ}\text{C}.$ 

$$W_{\rm Fc^+}^1 = 2k_2[{\rm Fc}]_0 = W_{\rm Fc^+,max}^1,$$
 (8)

что должно наблюдаться при полном связывании ферроцена в комплекс  $Fc \cdot I_2$ , подтверждая тем самым его образование.

сли [Fc]<sub>0</sub> 
$$\gg$$
 [I<sub>2</sub>]<sub>0</sub>, то  
[I<sub>2</sub>]<sub>0</sub> = [I<sub>2</sub>] + [Fc · I<sub>2</sub>] + [I<sub>3</sub><sup>-</sup>] =  
= [I<sub>2</sub>](1 + K<sub>1</sub>[Fc] + K<sub>4</sub>[I<sup>-</sup>]). (9)

В этом случае выражение для скорости реакции  $W_{Ec^+}^2$  будет иметь вид, отличный от выражения (6):

$$[I_{2}] = \frac{[I_{2}]_{0}}{1 + K_{1}[Fc]_{0} + K_{4}[I^{-}]},$$

$$W_{Fc^{+}}^{2} = \frac{2k_{2}K_{1}[Fc]_{0}[I_{2}]_{0}}{1 + K_{1}[Fc]_{0} + K_{4}[I^{-}]}.$$
(10)

Из сопоставления уравнений (6) и (10) видно, что  $W_{Fc^+}^2 < W_{Fc^+}^1$  при равенстве начальных концентраций  $[I_2]_0$  и  $[Fc]_0$  за счет наличия в знаменателе уравнения (10) слагаемого  $K_4[I^-] = [I_3^-]/[I_2]$ , характеризующего степень связывания йода ионом  $I^$ за счет реакции (4), что свидетельствует в пользу сделанного выше предположения о его ингибирующем влиянии на скорость реакции.

При  $[Fc]_0 \rightarrow \infty$  скорость окисления Fc стремится к максимальному значению, определяемому только начальной концентрацией  $I_2$ ,

$$W_{\rm Fc^+,max}^2 = 2k_2[I_2]_0,$$
 (11)

что означает полное нивелирование влияния стадии (4) на скорость реакции. В этих условиях весь йод будет связан в комплексе  $Fc \cdot I_2$  и расходоваться только на окисление ферроцена, что должно приводить к образованию в качестве основно-

го продукта реакции йодида ферроцения Fc<sup>+</sup>I<sup>-</sup>, а

не  $Fc^+I_3^-$ . Стабилизация аниона  $I^-$  может осуществляться либо за счет его сольватации высокополярными растворителями, лучше всего спиртами, с образованием при этом водородного

комплекса Fc<sup>+</sup>I<sup>-</sup>···HOR, либо путем димериза-

ции соли  $Fc^+I^-$ . Устойчивость димера к последующему превращению по реакции (2) будет определяться опять же сольватирующими свойствами растворителя.

Заметим, что в апротонных растворителях при  $[I_2]_0 > [Fc]_0$  образования  $Fc^+I^-$  не было зафиксировано ни в одном из опытов [5, 6].

При кинетическом анализе схемы 5, обратной реакцией стадии (2) можно пренебречь при  $t \to 0$ 

и  $[Fc^+] \rightarrow 0$ . Получающиеся выражения для скорости реакции при разных соотношениях начальных концентраций реагентов, полностью идентичны выражениям (6) и (10), что свидетельствует о кинетической неразличимости предложенных механизмов исследуемой реакции, описываемых этими схемами.

Результаты проведенного кинетического анализа схем 5 и 6 в дальнейшем были подтверждены прямыми кинетическими исследованиями. Сначала было изучено влияние начальных концентраций обоих реагентов на скорость реакции  $W_{Fc^+}$  при варьировании их значений в достаточно широком диапазоне,что позволяло получить полную зависимость  $W_{Fc^+} = f([pearent])$ .

Полученные результаты, приведенные на рис. 1, свидетельствуют о том, что в этаноле скорость окисления ферроцена линейно увеличивается с ростом его концентрации и концентрации окислителя при небольших значениях последних (кривые *I* и *2* соответственно). Это указывает на первый порядок процесса по концентрации каждого из реагентов и соответствует уравнению (7), являющемуся частным случаем уравнения (6).

Для подтверждения уравнения

$$W_{\mathrm{Fc}^{+}_{\mathrm{2KCH}}} = k_{\mathrm{2}\phi\phi}[\mathrm{Fc}]_{0}[\mathrm{I}_{2}]_{0}$$
(12)

нами был определен общий порядок реакции (*n*) по зависимости lg  $W^{\circ} = \lg k + n \lg C^{\circ}$ , который оказался равным близким к 2 ( $n = 1.96 \pm 0.16$ ), что следует из данных рис. 2, полученных при равенстве начальных концентраций Fc и I<sub>2</sub> во всех опы-

E



**Рис. 2.** Зависимости скорости реакции от концентрации Fc и  $I_2(I)$  и логарифмическая анаморфоза этой зависимости (2) в этаноле при T = 23 °C.

тах. Полученный результат имеет принципиальное значение, поскольку анализ схем 2 и 4, приведенный в работах [10] и [12] соответственно приводит к кинетическому уравнению с общим третьим порядком реакции по концентрациям реагентов, причем порядок по  $I_2$  в одном случае [10] равен 1, а в другом [12] – 2. Это свидетельствует о том, что схемы 2 и 4 в определенном смысле противоречат друг другу и обе они не соответствуют реальным результатам (рис. 1 и рис. 2).

Из сравнения уравнений (7) и (12) находим, что  $k_{3\phi\phi} = 2k_2K_1$ . В дальнейшем при увеличении концентрации ферроцена (рис. 1) порядок реакции по этому реагенту уменьшается до нуля, а скорость реакции достигает своего максимального значения, как показано в уравнении (11), что является результатом полного связывания I<sub>2</sub> ферроценом в комплекс Fc · I<sub>2</sub>, о чем уже упоминалось выше, и опять же подтверждением стадии (1) в схемах 5 и 6.

Зависимость  $W_{Fc^+} = f([I_2]_0)$  получена для небольших концентраций  $I_2$ , чтобы исключить наложение его полосы поглощения на полосу поглощения катиона ферроцения с  $\lambda_{max} = 617$  нм. Однако можно не сомневаться в том, что полный вид зависимости  $W_{Fc^+} = f([I_2]_0)$  при  $[I_2]_0 \rightarrow \infty$  будет аналогичным зависимости I на рис. 1, а скорость реакции будет стремиться к максимальному значению при полном связывании ферроцена йодом в тот же комплекс  $Fc \cdot I_2$ , как это следует из анализа схемы реакции, приведенного выше (уравнение (8)):

$$W_{\rm Fc^+,max, 3KC\Pi} = W_{\rm Fc^+,max}^1 = 2k_2[\rm Fc]_0.$$
 (13)

Другая задача, решение которой имеет принципиальное значение — установить, есть ли реальное различие в скоростях окисления ферроцена при различном соотношении начальных концентраций реагентов, что подтверждало бы влияние стадии (4) в приведенных схемах процесса на его скорость, как это следует из сопоставления уравнений (6) и (10).

Полученные результаты, иллюстрируемые рис. 3, на котором приведены кинетические кривые накопления катиона ферроцения, свидетельствуют о том, что это различие в начальных скоростях реакций действительно имеет место и оно достаточно существенно как в ацетонитриле, так и в этаноле, причем в обоих растворителях скорость окисления ферроцена оказывается более высокой, если реакцию проводить в условиях, когда  $[I_2]_0 > [Fc]_0$ . В диоксане такого различия в скоростях процесса наблюдать не удалось, из-за их низких значений.

Из рис. 3 также следует, что, независимо от соотношения  $[Fc]_0/[I]_0$ , скорость исследуемой реакции зависит от природы растворителя, увеличиваясь в ряду DiOx « EtOH < MeCN, что соответ-



**Рис. 3.** Влияние соотношения начальных концентраций Fc и I<sub>2</sub> на скорость образования катиона ферроцения<sup>:</sup> (а) – в этаноле (1–4); (б) – в ацетонитриле (5, 6); 1, 3,  $5 - C_{I_2}^0 = 0.01$  M,  $C_{Fc}^0 = 0.001$  M; 2, 4,  $6 - C_{Fc}^0 = 0.01$  M;  $C_{I_2}^0 = 0.001$  M, 3,  $4 - C_{HX}^0 = 0.2$  M.

ствует увеличению их диэлектрической проницаемости в том же ряду.

Кроме того, было установлено, что небольшие добавки KI в реакционную смесь (растворитель– MeCN– $H_2O$  (3 : 1)) перед началом реакции приводит к существенному снижению ее скорости (рис. 4). Полученные данные подтверждают ингибирующее влиянии стадии (4) на процесс окисления ферроцена, которое становится особенно заметным в условиях, затрудняющих образование стабильного продукта реакции, каким является

 $Fc^{+}I_{3}^{-}$ , т.е. при недостатке йода относительно ферроцена в реакционной смеси.

На основании вышеизложенного можно сделать вывод, что предложенные механизмы окис-



**Рис. 4.** Влияние добавок KI на скорость окисления Fc йодом в смешанном растворителе ацетонитрил—вода (3:1);  $C_{Fc}^0 = 0.002$  M;  $C_{I_2}^0 = 0.004$  M.

ления ферроцена йодом, описываемые схемами 5 и 6, находятся в полном соответствии с результатами кинетических исследований реакций и более адекватно отражают особенности ее протекания, чем предложенные ранее [10] и [12].

Кроме того, нами изучено влияние добавок сильной кислоты (HClO<sub>4</sub>) на скорость исследуемой реакции. Ранее [2, 3] на многочисленных примерах было показано, что окисление производных ферроцена с различными функциональными группами кислородом, гидропероксидами и хинонами существенно ускорялось добавками сильных кислот – трифторуксусной и хлорной, что обусловлено увеличением стандартных редокс-потенциалов этих окислителей [2, 3]. В отсутствие кислот последние практически не способны окислять ферроцен с видимой скоростью в условиях кинетических исследований, когда используются небольшие концентрации реагентов, за редким исключением, к которому относится взаимодействие ROOH и кислорода с ферроценилуксусной и ферроценилборной кислотами [2], обладающих рядом специфических свойств. Йод, в отличие от указанных выше окислителей, обладает достаточно высоким окислительно-восстановительным потенциалом, позволяющим ему вступать в реакции с различными производными ферроцена в отсутствие кислот. Участие последних в этих реакциях будет означать открытие параллельного маршрута окисления ферроцена, а не единственного, как в случае процессов окисления с участием кислорода, хинонов и ROOH. Данные о влиянии кислот на окислительный потенциал йода в литературе отсутствуют.

Результаты проведенного исследования, иллюстрируемые рис. 5, свидетельствуют о том, что добавки хлорной кислоты (НХ) приводят к замет-

ному ускорению исследуемого процесса независимо от природы растворителя, хотя в MeCN и ЕtOH кислота практически полностью диссоциирована, а в диоксане находится в виде сольватноразделенной ионной пары [15]. Зависимости скорости реакции от концентрации кислоты в MeCN и EtOH линейны, если их значения невелики. При высоких концентрациях кислоты скорость реакции в этаноле приближается к некоторому предельному значению  $W_{\rm Fc^+H^+max}$  (кривая 2). Обращает на себя внимание, что эти зависимости в этаноле и ацетонитриле выходят не из начала координат, а из определенных точек на оси абсцисс, которые соответствуют скорости реакции в этих растворителях в отсутствие кислоты  $W_{\rm Fc^+}^0$ , что свидетельствует о двух путях образования катио- $\approx 0$  при тех же концентрациях реагентов. Кроме того, установлено, что в этаноле в присутствии кислоты порядок реакции по концентрации Fc и I<sub>2</sub> остается неизменным, т.е. первым. Это позволяет представить кинетическое уравнение исследуемой реакции в этаноле и ацетонитриле при небольших концентрациях реагентов в виде уравнения, учитывающего окисление ферроцена в присутствии кислоты и без нее:

$$W_{Fc^{+}H^{+}, \Im \kappa c \pi} = W_{Fc^{+}}^{0} + k'_{\Im \phi \phi} [Fc]_{0} [I_{2}]_{0} [H^{+}]_{0} =$$

$$= k_{\Im \phi \phi} [Fc]_{0} [I_{2}]_{0} + k'_{\Im \phi \phi} [Fc]_{0} [I_{2}]_{0} [H^{+}]_{0}.$$
(14)

При постоянстве концентраций ферроцена и йода уравнение (14) преобразуется в следующее уравнение:

$$W_{\rm Fc^+H^+ \rightarrow KCII} = a + b[{\rm H^+}]_0,$$
 (15)

которое описывает начальный участок зависимости 2 и 3 на рис. 5.

Установлено также, что и в присутствии кислоты скорость реакции зависит от соотношения начальных концентраций ферроцена и йода, как и в ее отсутствие (рис. 3). Это указывает на то, что участие кислоты в процессе окисления ферроцена не влияет на протекание реакции I<sup>-</sup> с I<sub>2</sub> и на скорость процесса, для чего I<sup>-</sup> должен существовать в растворе в свободном виде в присутствии хлорной кислоты, что в действительности и имеет место, поскольку HI, как и HClO<sub>4</sub>, полностью диссоциирует в спиртах и ацетонитриле [15].

На основании полученных данных и схемы 6 рассмотрим механизм участия кислоты в окислении ферроцена:



**Рис. 5.** Влияние добавок хлорной кислоты на скорость окисления ферроцена йодом в диоксане (*1*), этаноле (*2*), ацетонитриле (*3*):  $C_{\rm Fc}^0 = 0.002$  M,  $C_{\rm I_2}^0 = 0.004$  M.

# Схема 7

1. 
$$\operatorname{Fc} + \operatorname{I}_{2} \xleftarrow{K_{1}} \operatorname{Fc} \cdot \operatorname{I}_{2}(KK_{1}),$$
  
2.  $\operatorname{Fc} \cdot \operatorname{I}_{2} + \operatorname{H}^{+} \xleftarrow{K_{2}} \operatorname{Fc} \cdot \operatorname{I}_{2} \cdot \operatorname{H}^{+}(KK_{2}),$   
3.  $\operatorname{Fc} \cdot \operatorname{I}_{2} \xrightarrow{k_{3}} \operatorname{Fc}^{+} + \operatorname{I}^{-} + \operatorname{I}^{\bullet},$   
4.  $\operatorname{Fc} \cdot \operatorname{I}_{2} \cdot \operatorname{H}^{+} \xrightarrow{k_{4}} \operatorname{Fc}^{+} + \operatorname{I}^{-} + \operatorname{I}^{\bullet} + \operatorname{H}^{+},$   
5.  $\operatorname{Fc} + \operatorname{I}^{\bullet} \xrightarrow{k_{5}} \operatorname{Fc}^{+} + \operatorname{I}^{-},$   
6.  $\operatorname{I}^{-} + \operatorname{I}_{2} \xleftarrow{K_{6}} \operatorname{I}_{3}^{-},$ 

и проанализируем его на предмет соответствия установленным концентрационным зависимостям для скорости реакции. Подчеркнем, что образующаяся в условиях реакции кислота HI полностью диссоциирована в этаноле и ацетонитриле, поскольку низкая степень диссоциации HI автоматически ограничивает протекание стадии (6) и ее влияние на скорость процесса, что противоречит результатам опытов.

Согласно приведенной схеме, протон, участвующий в образовании тройного комплекса KK<sub>2</sub>, регенерируется при его превращении в продукты реакции, т.е. ведет себя как катализатор, и это принципиально отличает его поведение от поведения протона при окислении Fc кислородом, ROOH и хинонами, который входит в состав конечных продуктов реакции, как это видно на примере реакции Fc с HOOH [16]:  $H^+$ .

$$Fc + HOOH \rightleftharpoons Fc \cdot HOOH,$$
$$Fc \cdot HOOH + H^{+} \rightleftharpoons Fc \cdot HOOH \cdot$$

$$Fc \cdot HOOH \cdot H^+ \rightarrow Fc^+ + H_2O + HO^{\bullet}$$
,

 $Fc + HO^{\bullet} \rightarrow Fc^{+} + OH^{-}$ .

Аналогичные примеры можно привести и для других окислителей [2, 3].

В соответствии со схемой 7, выражение для скорости образования катиона ферроцения по двум параллельным маршрутам можно представить в виде уравнения:

$$W_{Fc^{+}H^{+}} = k_{3}[Fc \cdot I_{2}] + k_{4}[Fc \cdot I_{2} \cdot H^{+}] + k_{5}[Fc][I^{\bullet}] = (16)$$
  
=  $k_{3}K_{1}[Fc][I_{2}] + k_{4}K_{1}K_{2}[Fc][I_{2}][H^{+}] + k_{5}[Fc][I^{\bullet}].$ 

Используя его, получим уравнения для скорости реакции, отражающие влияние на нее соотношения начальных концентраций Fc и I<sub>2</sub>.

1)  $[I_2]_0 > [Fc]_0, [H^+]_0 > [I_2]_0.$ 

Из баланса по концентрации ферроцена определяем его текущую концентрацию и далее суммарную скорость процесса  $W_{E_{a}^{+}\mu^{+}}^{1}$ 

$$[Fc]_{0} = [Fc] + [Fc \cdot I_{2}] + [Fc \cdot I_{2} \cdot H^{+}] =$$
  
= [Fc](1 + K<sub>1</sub>[I<sub>2</sub>] + K<sub>1</sub>K<sub>2</sub>[I<sub>2</sub>][H<sup>+</sup>]), (17)

$$[Fc] = \frac{1}{1 + K_{1}[I_{2}]_{0} + K_{1}K_{2}[I_{2}]_{0}[H^{+}]_{0}},$$

$$W^{1}_{Fc^{+}H^{+}} = \frac{2k_{3}K_{1}[Fc]_{0}[I_{2}]_{0}}{1 + K_{1}[I_{2}]_{0} + K_{1}K_{2}[I_{2}]_{0}[H^{+}]_{0}} + \frac{2k_{4}K_{1}K_{2}[Fc]_{0}[I_{2}]_{0}[H^{+}]_{0}}{1 + K[I_{2}]_{0} + K_{1}K_{2}[I_{2}]_{0}[H^{+}]_{0}} = W^{1}_{Fc^{+}} + W^{1.1}_{Fc^{+}}$$
(18)

Здесь  $W_{Fc^+}^1$  — скорость окисления Fc, протекающего через стадию образования комплекса Fc · I<sub>2</sub>,  $W_{Fc^+H^+}^{1.1}$  — скорость реакции, протекающей через образование тройного комплекса Fc · I<sub>2</sub> · H<sup>+</sup>.

Наличие в знаменателе уравнения для скорости реакции  $W_{Fc^+}^1$  слагаемого  $K_1K_2[I_2]_0[H^+]_0 = [Fc \cdot I_2 \cdot H^+]/[Fc]$  указывает на то, что вклад  $W_{Fc^+}^1$  в скорость брутто-процесса зависит от степени протонирования комплекса Fc · I<sub>2</sub>, и чем она больше, тем меньше этот вклад. Коэффициент "2" в обоих слагаемых уравнения (18) учитывает образование катиона ферроцения по реакции Fc с атомом I.

При  $[H^+]_0 = 0$  уравнение (18) превращается в уравнение (6), при  $[H^+]_0 \to \infty$  – в уравнение:

$$W_{\rm Fc^+H^+}^1 = 2k_4[\rm Fc]_0 = W_{\rm Fc^+H^+,max}^1,$$
(19)

которое свидетельствует о том, что при больших концентрациях кислоты окисление ферроцена полностью реализуется через образование ком-

плекса  $Fc \cdot I_2 \cdot H^+$ , а скорость процесса стремится к предельному значению, определяемому константой скорости  $k_4$  и лимитируемому значением  $[Fc]_0$ .

При небольших концентрациях  $I_2$  и кислоты уравнение (18) преобразуется в уравнение, идентичное уравнению (14), полученному экспериментальным путем:

$$W_{\text{Fc}^{+}\text{H}^{+}}^{1} = 2k_{3}K_{1}[\text{Fc}]_{0}[\text{I}_{2}]_{0} + + 2k_{4}K_{1}K_{2}[\text{Fc}]_{0}[\text{I}_{2}]_{0}[\text{H}^{+}]_{0}.$$
(20)

При постоянстве концентраций Fc и  $I_2$  оно трансформируется в уравнение, аналогичное уравнению (15).

Из сравнения уравнений (14) и (20) можно найти выражения для  $k_{a\phi\phi}$  и  $k'_{a\phi\phi}$  в уравнении (14), а используя их выражения для коэффициентов *а* и *b* в уравнении(15):

$$k_{a\phi\phi} = 2k_3K_1; \quad k'_{a\phi\phi} = 2k_4K_1K_2.$$
 (21)

Из равенств (21) следует, что

$$E_{9\phi\phi} = E_3 + \Delta_r H_1^{\circ},$$
$$E'_{9\phi\phi} = E_4 + \Delta_r H_1^{\circ} + \Delta_r H_2^{\circ}.$$

Поскольку  $E_4 < E_3$ , а  $\Delta_r H_i^{\circ} < 0$ , получим, что  $E'_{_{9}\phi\phi} < E_{_{9}\phi\phi}$ . Разность в энергиях активации будет равна  $E_{_{9}\phi\phi} - E'_{_{9}\phi\phi} = E_3 - (E_4 + \Delta_r H_2^{\circ})$ .

Таким образом, ускорение исследуемой реакции добавками кислоты обусловлено снижением ее энергии активации при превращении комплекса  $Fc \cdot I_2 \cdot H^+$ , что опять же характерно для каталитических процессов, и этот случай при окислении ферроцена и его производных в при-

Здесь уместно отметить, что реакция производилась в условиях избыточной концентрации кислоты по сравнению с концентрациями ферроцена и йода, что не характерно для каталитических процессов. Однако если реакцию проводить с каталитическим количеством кислоты и большими количествами ферроцена и йода, механизм реакции не изменится, хотя кинетическое уравнение реакции однозначно будет отличаться от уравнения (18), а порядок реакции по концентрации кислоты будет первым при любых концентрациях реагентов.

2)  $[Fc]_0 > [I_2]_0; [H^+]_0 > [Fc]_0.$ 

сутствии кислот отмечен впервые.

Выражение для скорости реакции  $W_{Fc^+, H^+}^2$  в этом случае находим с учетом баланса по концен-

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 96 № 1 2022

трации  $I_2$ , позволяющего найти его текущую концентрацию:

$$[I_2]_0 = [I_2] + [KK_1] + [KK_2] + [I_3^-] =$$
  
= [I\_2](1 + K\_1[Fc] + K\_1K\_2[Fc][H<sup>+</sup>] + K\_6[I\_3^-]), (22)

$$[I_{2}] = \frac{1}{1 + K_{1}[Fc]_{0} + K_{1}K_{2}[Fc]_{0}[H^{+}]_{0} + K_{6}[I_{3}^{-}]},$$
  

$$W_{Fc^{+} \cdot H^{+}}^{2} = \frac{2k_{3}K_{1}[Fc]_{0}[I_{2}]_{0}}{1 + K_{1}[Fc]_{0} + K_{1}K_{2}[Fc]_{0}[H^{+}]_{0} + K_{6}[I_{3}^{-}]} + \frac{2k_{4}K_{1}K_{2}[Fc]_{0}[I_{2}]_{0}[H^{+}]_{0}}{1 + K_{1}[Fc]_{0} + K_{1}K_{2}[Fc]_{0}[H^{+}]_{0} + K_{6}[I_{3}^{-}]} = (23)$$
  

$$= W_{Fc^{+} \cdot H^{+}}^{2} + W_{Fc^{+} \cdot H^{+}}^{2.2}$$

Уравнения (18) и (23) согласуются с приведенными выше данными о влиянии соотношения начальных концентраций  $[Fc]_0/[I_2]_0$  на скорость окисления ферроцена в присутствии кислоты, причиной которого, как и в ее отсутствие, является связывание  $I_2$  ионом  $I^-$ , влияющее на равновесную концентрацию  $I_2$ , скорость образования и

выход комплексов  $Fc \cdot I_2$  и  $Fc \cdot I_2 \cdot H^+$ , и, в конечном счете, на скорость исследуемого процесса в целом.

При  $[H^+]_0 = 0$  значение  $W_{Fc^+H^+}^{2.2} = 0$  и уравнение (23) приводится к уравнению (10), а при  $[H^+]_0 \to \infty - \kappa$  следующему уравнению:

$$W_{Fc^+ \cdot H^+}^2 = 2k_4[I_2]_0 = W_{Fc^+ \cdot H^+, \max}^{2.2},$$
 (24)

которое по смыслу идентично уравнению (19) и характеризует максимальную скорость реакции, которая достигается при полном связывании  $I_2$  в

комплекс  $Fc \cdot I_2 \cdot H^+$ . Это означает, что при большом избытке кислоты в реакционной смеси продуктом реакции будет не трийодид ферроцения, а йодид ферроцения, стабилизации которого будет способствовать не только специфическая сольватация, но и протонирование его димерной формы.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Методы элементоорганической химии. Железоорганические соединения / Под ред. А.Н. Несмеянова, К.А. Кочеткова. М.: Наука, 1983. С. 544.
- Fomin V., Shirokov A., Kochetkova K. Oxidation of Derivants of Ferrocene by Molecular Oxygen and Peroxides. LAP LAMBERT Academic Publishing RU, 2017. 361 p.
- 3. Фомин В.М., Галкина М.С., Ключевский К.В. // Журн. орган. химии. 2018. Т. 88. № 10. С. 1644 https://doi.org/10.1134/S0044460X18100104
- 4. *Фомин В.М.* // Там же. 2007. Т. 77. № 5. С. 860. https://doi.org/10.1134/S1070363207050246
- 5. *Несмеянов А.Н., Юрьева Л.П., Материкова Р.Б. //* Изв. АН СССР. Сер. хим. 1965. № 4. С. 731.
- 6. *Несмеянов А.Н., Кочеткова И.С., Материкова Р.Б. //* Журн. орган. химии. 1973. Т. 9. № 9. С. 1973.
- Check C.E., Faust T.O., Baily Y.M. // J. Phys. Chem. A. 2001. V. 105. № 34. P. 8111 (DOI:) (all data) https://doi.org/10.1021/jp0119451
- 8. *Шрейвер Д., Эткинс П.* Неорганическая химия. М.: Мир, 2004. Т. 1. 645 с.
- 9. *Разуваев Г.А., Грибов Б.Г., Домрачев Г.А.* Металлорганические соединения в электронике. М.: Наука, 1972. С. 122.
- 10. Савицкий А.В., Сыркин Я.К. // Докл. АН СССР. 1958. Т. 120. № 1. С. 119.
- 11. Salman H.M.A., Mahmoud M.R., Abou-El-Wafa M.H.M. // Inorg. Chem. Comm. 2004. № 7. P. 1209. https://doi.org/10.1016/j.inoche.2004.07.023
- Logan S.R., Welsh Michael R. // Z. Phys. Chem. 1986.
   V. 148. № 2. P. 215. https://doi.org/10.1524/zpch.1986.148.2.215
- John R.B. Hanna, Logan R. // J. Photochem. 1979.
   V. 10. № 3. P. 267. https://doi.org/10.1016/0047-2670(79)80014-3
- 14. Anari E.H.B., Romano M., Teh W.X. // Roy. Soc. Chem. 2016. V. 52. P. 745. https://doi.org/10.1039/c5cc05889a
- 15. Белл Р. Протон в химии. М.: Мир, 1977. С. 60.
- Фомин В.М., Терехина А.А, Зайцева К.С. // Журн. орган. химии. 2013. Т. 83. № 5. С. 813. https://doi.org/10.1134/S1070363213120177

# \_\_\_\_\_ ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА \_\_\_ И КАТАЛИЗ

УДК 541.128

# ЖИДКОФАЗНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ БЕНЗАЛЬДЕГИДА НА НИЗКОПРОЦЕНТНЫХ Pt-COДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ В "МЯГКИХ" УСЛОВИЯХ

© 2022 г. К. В. Виканова<sup>*a*,\*</sup>, Е. А. Редина<sup>*a*</sup>, Г. И. Капустин<sup>*a*</sup>

<sup>а</sup> Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, 119991, Москва, Россия

\*e-mail: ks.vikanova@gmail.com Поступила в редакцию 28.05.2021 г. После доработки 28.05.2021 г. Принята к публикации 04.06.2021 г.

Реакция жидкофазного гидрирования бензальдегида изучена в двух режимах: при комнатной температуре и атмосферном давлении и при температуре 70°С и давлении 0.5 МПа на катализаторах Pt/CeO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> с содержанием металла от 1 до 0.025 мас. %. Конверсия бензальдегида 96% при комнатной температуре и 97% при повышенной температуре получена на катализаторах 1% Pt/CeO<sub>2</sub>– ZrO<sub>2</sub> и 0.1% Pt/CeO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> соответственно; при этом селективность образования бензилового спирта во всех случаях 100%.

*Ключевые слова:* бензальдегид, бензиловый спирт, селективное гидрирование, мягкие условия, платиносодержащий катализатор

**DOI:** 10.31857/S0044453722010277

Бензиловый спирт (БС) – важный интермедиат при производстве красок, лаков [1], витаминов [2], а также широко используется в химической промышленности в качестве прекурсоров для синтеза различных эфиров и отдушек [3].

В промышленности существуют два основных способа получения бензилового спирта: гидролиз бензилхлорида в присутствии гидроксида натрия и окисление толуола. В первом случае процесс протекает при высокой температуре (150–350°C) и повышенном давлении; во время реакции возможно образование эфира как побочного продукта. Этот процесс также осложняется образованием большого количества хлорсодержащих отходов, требующих утилизации [4]. Окисление толуола в присутствии уксусного ангидрида протекает при температуре 170-220°С и давлении 1-3 МПа [5]. Основной недостаток этого метода образование бензальдегида (БА) и бензойной кислоты при дальнейшем окислении, что значительно снижает выход спирта.

Получение бензилового спирта каталитическим гидрированием бензальдегида на гетерогенных катализаторах позволяет осуществить индустриально важный процесс в соответствии с принципами зеленой химии. Промышленный каталитический метод селективного гидрирования БА – это восстановление карбонильной группы в присутствии Ni Peнeя при температурах 80– 120°C [6]. Однако в таких условиях может образовываться большое количество побочных продуктов, таких как толуол, гидроксиметилциклогексан (ГидроксиМЦГ) или бензол, что отрицательно влияет на эффективность процесса.

Использование катализаторов с благородными металлами способно существенно снизить температуру и давление, необходимые для протекания реакции. Разработка катализаторов с малым содержанием благородного металла, активных и селективных в мягких условиях, может стать альтернативным, более экономичным и эффективным методом получения БС. Так, проведение реакции гидрирования БА на коммерческом катализаторе 1%Pd/С позволило получить БС с селективностью 99% при комнатной температуре и давлении 0.8 МПа, однако конверсия после 1 ч реакции составила лишь 11%, а полная конверсия в этих условиях была достигнута за 24 ч [7]. На катализаторе 5% Pt/TiO<sub>2</sub> БС был получен с селективностью 99% при конверсии субстрата 85% при комнатной температуре и давлении 4 МПа [8]. Тем не менее, как характеристики катализаторов, так и условия проведения реакции могут быть заметно усовершенствованы.

В настоящей работе реакцию жидкофазного гидрирования БА (рис. 1) проводили на гетерогенных катализаторах с содержанием  $Pt \le 1$  мас. %, нанесенных на смешанный оксид



Рис. 1. Реакция гидрирования бензальдегида (БА); гидроксиметилциклогексан (ГидроксиМЦГ).

 $CeO_2$ – $ZrO_2$ , при комнатной температуре и атмосферном давлении и при температуре 70°C и давлении водорода 0.5 МПа.

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

## Приготовление катализаторов

Синтез смешанных оксидных носителей  $CeO_2-ZrO_2$  (CZ) выполняли методом соосаждения прекурсоров металлов [9]. В качестве прекурсоров оксидов циркония и церия использовали  $ZrO(NO_3)_2 \cdot 8H_2O$  (99.5%; до 4% Hf; Acros) и  $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$  (98 + %, Alfa Aesar).

Катализаторы с содержанием платины 1 — 0.025 мас. % синтезировали путем pH-контролируемого осаждения прекурсора  $H_2PtCl_6$ . Полученные образцы восстанавливали в токе водорода в течение 2 ч при температуре 250°С.

#### Характеризация катализаторов

Катализаторы исследовали методом термопрограммированного восстановления водорода (ППВ-Н<sub>2</sub>) в лабораторной проточной системе с водяной ловушкой, охлажденной до -100°C. Детектор (ДТП) калибровали в ходе восстановления CuO (Aldrich-Chemie, 99%), предварительно обработанного в Ar (30 мл /мин при 300°С). Катализаторы Pt/CZ(140-170 мг) предварительно обрабатывали в потоке Ar с кислородной ловушкой при 250°С в течение 90 мин. Перед каждым экспериментом ТПВ образец охлаждали до комнатной температуры (25°С) или -100°С в токе Ar. Нагрев от -100 до 250°С осуществляли со скоростью 10 К/мин в газовой смеси 4.6%  $H_2$ –Ar (также очищенной с помощью кислородной ловушки) при скорости потока 30 мл/мин. Образец выдерживали при необходимой температуре (25 или 250°С) до прекращения поглощения водорода.

Фазовый состав материалов и размер частиц исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА). Рентгенограммы записывали с использованием дифрактометра ARL X'TRA (Thermo Fisher Scientific) с излучением Cu $K_{\alpha}$  (40 кB, 40 мА) при скорости сканирования 1.2 град/мин в диапазоне  $20^{\circ} < 2\theta < 70^{\circ}$ .

## Гидрирование бензальдегида

Эксперименты по жидкофазному гидрированию при комнатной температуре и атмосферном давлении проводили с использованием в качестве реактора стеклянной двугорлой колбы. Катализатор (50 мг) помещали в реактор, систему герметезировали и продували водородом в течение 30 мин. Затем раствор БА в EtOH (0.3 ммоль субстрата в 1.5 мл растворителя) приливали в реактор, используя кран подачи реакционной смеси. В зависимости от содержания металла в катализаторе количество Pt в реакционной смеси составляло 0.4–0.8 мол. %. Реакционную смесь перемешивали магнитной мешалкой со скоростью 1400 об/мин в течение 2 ч.

Эксперименты при температуре 70°С и давлении водорода 0.5 МПа проводили в автоклаве из нержавеющей стали со стеклянным вкладышем. В реактор вводили раствор БА в EtOH (0.3 ммоль субстрата в 1.5 мл растворителя) и необходимое количество катализатора (50 мг). Перед началом эксперимента реактор 3 раза продували водородом для удаления остаточного воздуха. Затем реакционный объем заполняли водородом под давлением 0.5 МПа. Реакцию проводили при скорости перемешивания 1400 об/мин в течение 2 ч. В конце каждого эксперимента жидкую фазу отделяли от катализатора центрифугированием для анализа состава продуктов реакции.

Жидкие продукты реакции анализировали на газовом хроматографе Хроматек Кристалл 5000.2 с пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой CR-5 (0.2 мм × 25 м). Температуру колонки ступенчато повышали от 80 до 190°C. Пики идентифицировали с использовани-

Соотношение	Фазовый состав	Средний размер	<i>S</i> <sub>БЭТ</sub> ,	Объем пор,	Размер пор,
Ce : Zr	(согласно РФА)	наночастиц, нм (РФА)	м²/г	см <sup>3</sup> /г	нм
4:1	СеО <sub>2</sub> кубическая фаза ZrO <sub>2</sub> аморфная фаза	4	103	0.145	2-10

Таблица 1. Морфологические и текстурные свойства носителя CZ

Таблица 2. Результаты исследования предварительно восстановленных катализаторов методом ТПВ-Н<sub>2</sub>

Образец І	Поглощение H <sub>2</sub> , ммоль/г	H <sub>2</sub> /Pt, моль/моль	Образец II	Поглощение H <sub>2</sub> , ммоль/г	H <sub>2</sub> /Pt, моль/моль
CZ	0	_	CZ	0	_
1%Pt/CZ	0.67	13	0.1%Pt/CZ	0.55	86
0.5%Pt/CZ	0.45	18	0.05%Pt/CZ	0.72	228
0.25%Pt/CZ	0.11	8	0.025%Pt/CZ	0.47	348

Примечание. Поглощение водорода для образцов I было измерено в температурном интервале от -50 до 25°C, для образцов II – в интервале от -50 до 250°C.

ем экспериментально определенных времен удерживания для индивидуальных соединений (бензальдегид, бензиловый спирт, этанол). Строение полученных соединений подтверждено данными спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>Н и <sup>13</sup>С.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Ключевые характеристики смешанного церий-циркониевого носителя приведены в табл. 1 и детально описаны нами в [10, 11].

Исследования катализаторов методом ТПВ так же, как и каталитические эксперименты, были проведены в двух режимах с целью изучения свойств образцов в условиях, приближенных к условиям реакции. Изучение предварительно восстановленных катализаторов с содержанием платины 1-0.25% показало, что наибольшим поглощением водорода в диапазоне температур от -50 до 25°C обладают образцы 1%Pt/CZ и 0.5% Pt/CZ (0.67 и 0.45 ммоль/г соответственно) (табл. 2). Поглощение водорода катализатором 0.25% Pt/CZ в этой области оказалось значительно ниже, чем 1% Pt/CZ и 0.5% Pt/CZ, и составило 0.11 ммоль/г, однако даже при таком низком содержании благородного металла мы наблюдали поглощение H<sub>2</sub> при комнатной температуре. Следует отметить, что во всех трех случаях мольное соотношение водород/металл во много раз превышало стехиометрическое, что может свидетельствовать о наличии спилловера H<sub>2</sub> в данном

температурном диапазоне, характеризующегося перетеканием "активного" водорода, образующегося на центрах металлической платины, на восстанавливаемый носитель CeO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub>.

Исследования ТПВ-Н2 катализаторов с содержанием платины 0.1% и менее проводили в области температур от -50 до 250°С. Поглощение водорода катализатором с содержанием платины 0.1% составило 0.55 ммоль/г. При этом на образце с содержанием платины 0.05% было отмечено некоторое увеличение количества поглощенного Н<sub>2</sub> в этой области. Предположительно, указанный эффект может быть связан с дополнительным восстановлением нанесенной активной фазы в ходе ТПВ-анализа, поскольку предварительная обработка всех образцов проводилась при одной и той же температуре (250°С), однако известно, что при уменьшении количества наносимого металла и, как следствие, уменьшении размеров частиц или кластеров может наблюдаться усиление взаимодействия металлической фазы с носителем, ввиду чего для полного восстановления может требоваться более высокая температура, чем при восстановлении более крупных частиц [12]. Следует также отметить, что восстановление оксида церия подложки без нанесенного металла начинается при температуре выше 250°С.

Как уже было отмечено ранее, основная сложность гидрирования бензальдегида — селективное восстановление карбонильной группы без протекания процессов гидрирования ароматического



Рис. 2. Гидрирование бензальдегида: а — на катализаторах с содержанием Pt 1 - 0.1 мас. % при комнатной температуре и атмосферном давлении; б — на катализаторах с содержанием Pt 0.1 - 0.025 мас. % при температуре  $70^{\circ}$ С и давлении H<sub>2</sub> 0.5 МПа.

кольца или гидрогенолиза. Предполагалось, что проведение реакции в мягких условиях поможет избежать образования таких продуктов, как гидроксиМЦГ и толуол (рис. 1).

Исследования катализаторов с содержанием платины 0.25–1% (рис. 2а), проводимые при комнатной температуре и атмосферном давлении, показали, что снижение содержания Pt в 2 раза с 1 до 0.5% незначительно влияет на конверсию БА, которая составила 96% и 93% соответственно, что согласуется с результатами исследования поглощения водорода, в ходе которых объем поглощенного H<sub>2</sub> образцами 1% Pt/CZ и 0.5% Pt/CZ отличался лишь в 1.5 раза. При дальнейшем уменьшении содержания благородного металла было отмечено падение конверсии субстрата, которая составила 43 и 14% в присутствии катализаторов 0.25% Pt/CZ и 0.1% Pt/CZ соответственно.

Несмотря на то, что образцы с низким содержанием платины оказались менее активны при комнатной температуре и атмосферном давлении, можно предположить, что они имеют высокий потенциал при испытаниях при повышенном давлении и/или температуре ввиду наблюдаемого интенсивного поглощения водорода в области до 250°С. Катализаторы с содержанием  $Pt \le 0.1$  мас. % были испытаны при температуре 70°С и давлении 0.5 МПа (рис. 26). На образце 0.1% Pt/CZ выход БС составил 97% и оставался таким же высоким при использовании катализатора с содержанием платины 0.05%. Катализатор 0.025% Pt/CZ также проявил активность в данных условиях и выход БС составил 70%.

Мироненко и соавторы исследовали монометаллические Pd- и Ru-содержащие катализаторы в схожих условиях — при температуре 40°С и давлении 0.5 МПа в реакции жидкофазного гидрирования бензальдегида [1]. Через 1 ч проведения реакции на катализаторе с содержанием палладия 1.5% была достигнута полная конверсия субстрата; однако, селективность образования БС была лишь 42% ввиду преимущественного образования толуола. Селективность образования БС на Ru-содержащем образце (1.5 мас. %) составила 44%, однако конверсия БА была более чем в 2 раза ниже по сравнению с нанесенным палладиевым образцом.

Также этой группой авторов были исследованы низкопроцентные палладийсодержащие катализаторы [13]. В присутствии образца с содержанием металла 0.3% при температуре 60°С и давлении 0.5 МПа конверсия бензальдегида составила 48%; при этом БС был единственным продуктом реакции.

Необходимо отметить, что как при комнатной температуре и атмосферном давлении, так и при температуре 70°С и давлении 0.5 МПа катализаторы, нанесенные на смешанные церий-циркониевые носители, оказались гораздо более активны, чем образцы на базе индивидуального CeO<sub>2</sub>. Этот эффект был описан нашей группой ранее: добавление оксида циркония не только способствует интенсификации спилловера водорода, но и может создавать дополнительные дефекты центры для селективной адсорбции карбонильной группы.

В настоящей работе показано, что платиносодержащие катализаторы на базе смешаного церий-циркониевого носителя позволяют получить бензиловый спирт в ходе реакции гидрирования бензальдегида со 100% селективностью. При этом образцы с содержанием Pt 1–0.5 мас. % проявляют высокую активность уже при комнатной температуре и атмосферном давлении, а катализаторы, содержащие ультранизкие количества Pt от 0.025 до 0.1 мас. %, показали высокую активность в гидрировании бензальдегида при температуре 70°С и давлении 0.5 МПа.

Работа была выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 17-73-20282. Авторы благодарят И.В. Мишина за проведение РФА-исследований носителя.

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Mironenko R.M., Belskaya O.B., Gulyaeva T.I. et al. // Catal. Today. 2017. V. 279. P. 2.
- Perret N., Cárdenas-Lizana F., Keane M.A. // Catal. Commun. 2011. V. 16. P. 159.
- 3. Bhanushali J.T., Kainthla I., Keri R.S. et al. // ChemistrySelect. 2016. V. 1. P. 3839.
- 4. Feng Y., Zeng A. // Catalysts. 2020. V. 10. P. 623.
- 5. Братус И.Н. Химия душистых веществ. М.: Агропроимздат, 1992. 57 с.
- Wang X., Rinaldi R. // Energy Environ. Sci. 2012. V. 5. P. 8244.

- 7. *Proto A., Cucciniello R., Genga A. et al.* // Catal. Commun. 2015. V. 68. P. 41.
- Li X., Zheng W., Pan H. et al. // J. Catal. 2013. V. 300. P. 9.
- Kirichenko O.A., Graham G.W., Chun W. et al. // Stud. Surf. Sci. Catal. 1998. V. 118. P. 411.
- 10. *Redina E.A., Vikanova K.V., Kapustin G.I. et al.* // European J. Org. Chem. 2019. V. 26. P. 4159.
- 11. Vikanova K., Redina E., Kapustin G. et al. // Ceram. Int. 2020. V. 46. P. 13980.
- 12. Ozawa M., Misaki M., Iwakawa M. et al. // Catal. Today. 2019. V. 332. P. 251.
- 13. Belskaya O.B., Mironenko R.M., Likholobov V.A. // Theor. Exp. Chem. 2013. V. 48. P. 381.

# = ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ ——

УДК 544.353

# ОБЪЕМНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ДИ-(2-ЭТИЛГЕКСИЛ)ФОСФОРНАЯ КИСЛОТА–ДИ-(2-ЭТИЛГЕКСИЛ)ФОСФАТ САМАРИЯ (ЕВРОПИЯ, ГАДОЛИНИЯ)–ОРГАНИЧЕСКИЙ РАЗБАВИТЕЛЬ

© 2022 г. И. И. Бабаян<sup>а</sup>, С. В. Курдакова<sup>а</sup>, Н. А. Коваленко<sup>а,\*</sup>, И. А. Успенская<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

\*e-mail: Kovalenko@td.chem.msu.ru Поступила в редакцию 10.07.2021 г. После доработки 10.07.2021 г. Принята к публикации 12.07.2021 г.

Синтезированы и охарактеризованы комплексы, образованные ди-(2-этилгексил)фосфорной кислотой и лантаноидами (Sm, Eu, Gd). Измерены плотности растворов Д2ЭГФК-ди-(2-этилгексил)фосфат самария (европия, гадолиния) – *н*-гептан (толуол, циклогексан, *н*-гексан), образующих органическую фазу в процессах экстракции редкоземельных элементов (РЗЭ). Показано, что модель Редлиха–Кистера позволяет описывать объемные свойства систем Д2ЭГФК-ди-(2-этилгексил)фосфат РЗЭ – органический разбавитель на основании данных о бинарных подсистемах Д2ЭГФК – органический разбавитель и плотности жидкого ди-(2-этилгексил)фосфата РЗЭ.

*Ключевые слова:* плотность, ди-(2-этилгексил)фосфат лантаноида, ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота, растворитель, модель Редлиха–Кистера **DOI:** 10.31857/S0044453722010046

Редкоземельные элементы (РЗЭ) находят широкое применение как в традиционных (катализ, нефтехимия, металлургия), так и в высокотехнологичных (оборонная промышленность, электроника, гибридные автомобили) областях промышленности. При разделении РЗЭ часто используют жидкофазную экстракцию, а в качестве перспективного экстрагента – ди-(2-этилгексил)фосфорную кислоту (Д2ЭГФК) [1]. Для снижения вязкости органической фазы в таких экстракционных процессах применяют органические разбавители, которые вместе с Д2ЭГФК и ди-(2-этилгексил)фосфатными комплексами лантаноидов LnA<sub>3</sub> (Ln – лантаноид, А – кислотный остаток Д2ЭГФК) являются составляющими органической фазы [2].

Плотности бинарных растворов, состоящих из Д2ЭГФК и органических разбавителей, представляющих интерес для экстракционных процессов, представлены во многих литературных источниках (табл. 1).

Необходимо отметить, что в литературе большинство данных представлено при температуре выше 25°С (298.15 К). Плотности в системах с Д2ЭГФК, полученные в этих работах, значительно отличаются даже для индивидуальных веществ. Например, при сопоставлении данных работ [3, 7] по системе Д2ЭГФК—гептан, плотности чистого гептана отличаются на 0.05 г/мл, а плотности чистой Д2ЭГФК — на 0.001 г/мл при температуре 303.15 К. Отличия могут быть связаны с использованием реактивов Д2ЭГФК и разбавителей с различным количеством и природой примесей.

Таблица 1. Плотности растворов бинарных систем Д2ЭГФК-разбавитель, представленные в литературе

Разбавитель	Источ-	Диапазоны			
1 doodbirtonb	ник	<i>T</i> , °C ( <i>T</i> , K)	ρ, г/мл		
Керосин	[3]	30-60 (303.15-333.15)	0.74-0.97		
	[4]	30-70 (303.15-343.15)	0.7-0.95		
Толуол	[5]	30-45 (303.15-318.15)	0.84-1.00		
	[6]	30 (303.15)	0.85-0.96		
н-гексан	[7]	30 (303.15)	0.65-0.96		
Циклогексан	[7]	30 (303.15)	0.76-0.96		
о-ксилол	[5]	30-45 (303.15-318.15)	0.86-1.02		
	[8]	25 (298.15)	0.88-0.98		
н-гептан	[3]	30-60 (303.15 - 333.15)	0.64-0.97		
	[7]	30 (303.15)	0.64-0.96		
н-додекан	[9]	25-70 (298.15-343.15)	0.71-0.77		

Так, в работе [5] содержание кислоты производства Fluka Chemie AG составляло 95 мас. %, а в работе [6] – 98 мас. % (производитель Spectrum).

В большинстве приведенных в литературе работ аппроксимацию экспериментальных избыточных мольных объемов проводили с использованием полиномов Редлиха—Кистера. По величинам избыточного мольного объема авторы обычно делают выводы о превалирующем типе межмолекулярных взаимодействий и об отклонении от идеального поведения исследуемых растворов. Так, например, из рассчитанных избыточных величин в работе [7] был сделан вывод о том, что взаимодействияД2ЭГФК с углеродной цепью*н*-алканов сильнее, чем с неполярными ароматическими или циклическими соединениями.

Несмотря на то, что наличие ди-(2-этилгексил)фосфата РЗЭ существенно влияет на свойства органической фазы, такие системы изучены намного меньше, чем бинарные. По-видимому, единственной на данный момент такой работой является исследование [10], в котором представлены измерения плотностей в системах Д2ЭГФК –  $LnA_3$  (Ln = Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy) – *о*-ксилол и проведено описание экспериментальных избыточных объемов полиномом Редлиха–Кистера.

Таким образом, целью настоящей работы является построение моделей, которые позволяют описывать и предсказывать объемные свойства систем, образованных ди-(2-этилгексил)фосфорной кислотой, ди-(2-этилгексил)фосфатами лантаноидов и органическими разбавителями (*н*-гептаном, толуолом, *н*-гексаном, циклогексаном и *о*-ксилолом). В данной работе получены недостающие экспериментальные данные о плотности органических растворов и проведена параметризация наиболее перспективных моделей для описания и прогноза плотности жидкости в исследуемых системах.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали Д2ЭГФК (Acros Organics,  $\geq$ 97.00 мас. %) и органические разбавители – толуол, циклогексан (Компонент реактив,  $\geq$ 99.80 мас. %), *н*-гептан, *н*-гексан (Экос-1,  $\geq$ 99.20 мас. %). Исходными реагентами для синтеза ди-(2-этилгексил)фосфатов лантаноидов являлись оксид самария (Ganzhou Jin Chengyuan New Material Co., Ltd.,  $\geq$  99.95 мас. %), нитраты гадолиния и европия (ЛАНХИТ,  $\geq$ 99.90 мас. %), ацетон (Экос-1,  $\geq$ 99.85 мас. %).

Нитрат самария синтезировали растворением навесок оксида  $Sm_2O_3$  в концентрированной азотной кислоте (Компонент реактив,  $\geq$ 70 мас. %) и дистиллированной воде. Дистиллированную воду получали на лабораторной дистилляционной установке марки ДЭ – 4 – 02 – "ЭМО". Ди-

(2-этилгексил)фосфаты лантаноидов (LnA<sub>3</sub>) синтезировали по методике [11]. Синтезированные образцы LnA<sub>3</sub> идентифицировали методами термогравиметрии, поглощения в инфракрасном диапазоне и порошковой рентгеновской дифракции, элементного анализа.

Термогравиметрические измерения проводили на приборе NETZSCH TG 209 F1 в интервале температур 30.0–800.0°С (303.15–1073.15 K) в потоке осушенного воздуха (скоростью 20 мл/мин). Инструментальная ошибка при измерении температуры составляла не более  $0.2^{\circ}$ С. Погрешность измерения потери массы не превышала 0.5% (определено с использованием стандарта CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O).

Полученные термогравиметрические кривые для синтезированных комплексов аналогичны приведенным в работе [10, 12]. Потери массы не наблюдалось до температуры разложения синтезированных образцов – ди(2-этилгексил)фосфатов лантаноидов (240–260°С/513.15–533.15 К). Потеря массы составляла 65.20 мас. % для комплекса с самарием, 63.30 мас. % – с европием, 64.53 мас. % – с гадолинием. По данным порошковой рентгеновской дифракции образцы разлагались с образованием Ln(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. На основании полученных результатов считали, что образцы не содержат воду и разбавитель, который использовался для синтеза соединений.

Инфракрасные спектры образцов регистрировали в режиме нарушенного полного внутреннего отражения (ИК-НПВО) в области 400–4000 см<sup>-1</sup> на ИК-спектрометре Bruker ALPHA (алмазная приставка). Образцы предварительно измельчали для обеспечения удовлетворительного контакта изучаемых образцов с измерительной поверхностью (элементом НПВО), а затем использовали микропресс, предусмотренный конструкцией прибора. Спектры регистрировали 24 раза с последующим усреднением.

Инфракрасные спектры синтезированных в настоящей работе комплексов ди-(2-этилгек-

**Таблица 2.** Содержание элементов в синтезированных комплексах

Элемент	Sm	nA <sub>3</sub>	EuA <sub>3</sub>		GdA <sub>3</sub>	
Shemenn	Ι	II	Ι	II	Ι	II
С, мас. %	51.49	51.72	51.42	51.65	51.23	51.41
Н, мас. %	9.10	9.22	9.38	9.21	9.09	9.17
Р, мас. %	7.91	8.34	8.71	8.32	8.06	8.29
Ln, мас. %	13.51	13.49	13.64	13.61	13.86	14.02

Примечание. Содержание элементов указано из экспериментальных данных элементного анализа (I) и рассчитанных (II) из предполагаемой формулы  $LnA_3$  (Ln = Sm, Eu, Gd, A = =  $C_{16}H_{34}PO_4$ ).

# ОБЪЕМНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ

	I I I I I I I	3 F1 -	1	I I	1 71		
x (SmA <sub>3</sub> )	<i>х</i> (Д2ЭГФК)	ρ, г/мл	x (SmA <sub>3</sub> )	х (Д2ЭГФК)	ρ, г/мл		
	SmA <sub>3</sub> -Д2ЭГФК- <i>н</i> -гептан						
		T = 29	98.15 K				
0.00174	0.0318	0.7050	0.00438	0.3066	0.8336		
0.00000	0.0727	0.7237	0.00000	0.5575	0.8952		
0.00114	0.0726	0.7265	0.00410	0.5483	0.8974		
0.00315	0.0725	0.7323	0.01115	0.5447	0.9041		
0.00548	0.0723	0.7379	0.01682	0.5436	0.9089		
0.00000	0.1691	0.7722	0.02368	0.5411	0.9154		
0.00515	0.1683	0.7824	0.03937	0.5321	0.9279		
0.00000	0.3079	0.8270					
		SmA <sub>3</sub> -Д2ЭI	ФК-толуол				
		T = 29	98.15 K				
0.00000	0.0619	0.8808	0.00272	0.2975	0.9275		
0.00095	0.0619	0.8828	0.00602	0.2966	0.9314		
0.00292	0.0618	0.8868	0.00875	0.2957	0.9344		
0.00501	0.0616	0.8911	0.01186	0.2948	0.9382		
0.00000	0.2984	0.9243	0.01648	0.2934	0.9428		
		SmA <sub>3</sub> -Д2ЭГФІ	К-циклогексан				
0.00000	0.0407	T = 29	98.15 K	0.0707	0.0756		
0.00000	0.0607	0.8050	0.00000	0.2/0/	0.8756		
0.00096	0.0606	0.8078	0.01117	0.26//	0.8924		
0.002//	0.0605	0.8129	0.01409	0.2669	0.8961		
0.00461	0.0604		<b>Т</b>				
		$SmA_3 - Д2910$	ФК <i>—н</i> -гексан				
0.00592	0.28428	I = 20	0.01163	0 28294	0.8447		
0.00372	0.28492	0.8300	0.01105	0.20274	0.0447		
$\frac{1}{x(EuA_2)}$	т (Л2ЭГФК)	0.5405	$x(E_{11}A_{2})$	х (Л2ЭГ <b>Ф</b> К)	0 г/мл		
	х (Д201ФК)		5V	л (д201 ФК)	p, 1/ MJ1		
		$EuA_3 - J_2 = 291$	РК <i>—н</i> -гептан 08 15 К				
0.00000	0.0757	0 7260	0.00648	0 3301	0.8436		
0.00332	0.0754	0.7344	0.01019	0.3289	0.8481		
0.00000	0.3323	0.8338	0.01293	0.3280	0.8516		
0.00327	0.3312	0.8397	0.01686	0.3266	0.8565		
0.0002/	0.0012	ЕџА2-Л2ЭГ	ΦΚ-τοπνοπ	0.0200			
	T = 298.15  K						
0.00000	0.0668	0.8821	0.00933	0.1576	0.9179		
0.00098	0.0667	0.8842	0.00000	0.3069	0.9248		
0.00286	0.0666	0.8879	0.00291	0.3060	0.9286		
0.00542	0.0664	0.8927	0.00583	0.3051	0.9318		
0.00000	0.1590	0.9028	0.00946	0.3040	0.9359		
0.00228	0.1587	0.9063	0.01246	0.3031	0.9394		
0.00448	0.1583	0.9098	0.01606	0.3020	0.9434		
0.00726	0.1579	0.9140					
-		1	1	[	I		

Таблица 3. Плотности растворов в системах LnA<sub>3</sub> – Д2ЭГФК – разбавитель при разных температурах

x (EuA <sub>3</sub> )	<i>х</i> (Д2ЭГФК)	ρ, г/мл	x (EuA <sub>3</sub> )	<i>х</i> (Д2ЭГФК)	ρ, г/мл			
		ЕиА3-ДЗЭГФИ	К–циклогексан					
T = 298.15  K								
0.00000	0.0656	0.8079	0.00238	0.2748	0.8807			
0.00098	0.0655	0.8104	0.00423	0.2743	0.8835			
0.00259	0.0654	0.8142	0.01475	0.2714	0.8970			
0.00420	0.0653	0.8188						
		ЕиА3-Д2ЭГС	ФК <i>—н</i> -гексан					
		T = 28	38.15 K					
0.00000	0.0620	0.7110	0.00470	0.0617	0.7247			
0.00090	0.0620	0.7139	0.00592	0.2869	0.8375			
0.00270	0.0618	0.7194						
x (GdA <sub>3</sub> )	х (Д2ЭГФК)	ρ, г/мл	x (GdA <sub>3</sub> )	х (Д2ЭГФК)	ρ, г/мл			
		GdA <sub>3</sub> -Д2ЭГо	ФК <i>–н</i> -гептан					
		T = 28	38.15 K		1			
0.00000	0.0731	0.7325	0.00319	0.3152	0.8424			
0.00106	0.0730	0.7353	0.00989	0.3131	0.8525			
0.00327	0.0728	0.7411	0.01312	0.3121	0.8572			
0.00547	0.0727	0.7467	0.01690	0.3109	0.8626			
0.00000	0.3162	0.8374						
		GdA <sub>3</sub> -Д2ЭГФ	ФК <i>–н</i> -гептан					
		T = 29	98.15 K		1			
0.00106	0.0730	0.7277	0.01312	0.3121	0.8474			
0.00989	0.3131	0.8443	0.01690	0.3109	0.8535			
	$GdA_3$ –Д2ЭГ $\Phi$ K–толуол							
0.00000	0.0770	T = 29	98.15 K	0.0000	0.02(7			
0.00000	0.0669	0.8823	0.00308	0.2903	0.9267			
0.00095	0.0661	0.8841	0.00601	0.3044	0.9321			
0.00288	0.0680	0.8881	0.00896	0.2935	0.9343			
0.00482	0.0658	0.8919	0.01226	0.2941	0.9372			
0.00000	0.3028	0.9246	0.01885	0.2885	0.9448			
		GdA <sub>3</sub> -Д2ЭГФГ	К—циклогексан					
0.00000	0.0609	I = 25	0.13 K	0.2787	0.8824			
0.00083	0.0009	0.8054	0.00273	0.2787	0.8824			
0.00085	0.0600	0.8080	0.00887	0.2777	0.8907			
0.00200	0.0603	0.8115	0.01550	0.2794	0.9008			
0.00447	0.0003	Сал поэр						
		T = 28	$\Psi K - n - 1 C K C a H$					
0.00000	0.0625	0.7109	0.00272	0.2847	0.8301			
0.00101	0.0620	0.7140	0.00600	0.2847	0.8357			
0.00254	0.0626	0.7192	0.00909	0.2862	0.8418			
0.00476	0.0640	0.7258	0.01200	0.2813	0.8452			

# Таблица 3. Окончание

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 96 № 1 2022

сил) $\phi$ ос $\phi$ атов лантаноидов идентичны ранее полученным NdA<sub>3</sub> [13, 14], YtA<sub>3</sub> [14], SmA<sub>3</sub>, EuA<sub>3</sub>, GdA<sub>3</sub> [10].

Колебаниям углеводородных связей соответствуют полосы поглощения в диапазоне 3000–2800 см<sup>-1</sup>; к деформационным колебаниям алкильных радикалов относятся полосы 920–1070, 727, 769, 1380, 1462 см<sup>-1</sup>. Дублет в диапазоне 1166–1183 см<sup>-1</sup> отвечает антисимметричным валентным колебаниям фосфатной группы, симметричным – при 1095 см<sup>-1</sup>. В синтезированных образцах не содержалась вода, поскольку отсутствовали полосы поглощения в области выше 3000 см<sup>-1</sup>.

Дифрактограммы образцов ди-(2-этилгексил)фосфатов РЗЭ получали с помощью камеры Гинье Huber (геометрия съемки на прохождение, Ge-монохроматор, Cu Kα1-излучение, интервал съемки 20 2 – 26°, шаг 0.01°).

Полученные в данной работе дифрактограммы синтезируемых образцов идентичны представленным в литературе NdA<sub>3</sub> [12, 13, 15, 16], PrA<sub>3</sub> [2, 16], ErA<sub>3</sub> [2, 16]. Наиболее интенсивный сигнал наблюдался при значении 2 $\theta$ , равным 6°.

При проведении элементного анализа синтезированных комплексов содержание РЗЭ в исследуемых образцах определяли рентгенофлуоресцентным методом; после разделения продуктов сжигания на одной абсорбционной колонке и определения детектором по теплопроводности с помощью анализатора Elementar vario MICRO сиbе находили содержание углерода и водорода; методом спектрофотометрии в виде синего молибденового комплекса устанавливали содержание фосфора.

Результаты элементного анализа синтезируемых комплексов приведены в табл. 2.

Таким образом, совокупность проведенных независимых методов идентификации синтезированных образцов подтвердила, что вещества являются ди-(2-этилгексил)фосфатами лантаноидов.

#### Приготовление растворов

Для приготовления исследуемых растворов использовали два способа. Для систем, содержащих *н*-гексан, первоначально растворяли точные навески ди-(2-этилгексил)фосфата РЗЭ в известной массе Д2ЭГФК. Для взвешивания реактивов использовали весы Sartorius ( $\pm 1 \times 10^{-4}$  г). После перемешивания к этой смеси прибавляли точное количество разбавителя. Данная методика применялась, чтобы избежать изменения состава смеси во время перемешивания, ввиду высокой летучести разбавителя. При увеличении порядкового номера РЗЭ время, которое требуется на растворение ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 96 № 1 2022

в Д2ЭГФК, увеличивается, поэтому при работе с ди-(2-этилгексил)фосфатом гадолиния со всеми растворителями применяли тот же подход. В остальных случаях сначала готовили смесь Д2ЭГФК и разбавителя, а после растворяли в ней ди-(2-этилгексил)фосфат РЗЭ. Последний вариант приготовления растворов позволял исследовать сечения трехкомпонентной системы с постоянным соотношением Д2ЭГФК : разбавитель.

#### Определение плотности растворов

Плотности исследуемых растворов измеряли при 25°С (298.15 K) и 15°С (288.15 K) с помощью плотномера ВИП-2МР со встроенным термостатом (ООО "Термэкс", абсолютная ошибка измерения плотности не превышала 0.0001 г/мл). Точность поддержания температуры встроенного в плотномер термостата составляла  $\pm 0.05$  °С. Калибровку прибора проводили по воздуху, дистиллированной воде и раствору со стандартизированной плотностью (эталонный материал ВНИ-ИМ 03.02.002-20/06 (РЭП-2)).

Принцип работы данного прибора основан на измерении периода резонансных колебаний в измерительной ячейке, в которой находится исследуемый раствор. Плотность раствора связана с периодом резонансных колебаний соотношением:

$$\rho = At^2 + B,\tag{1}$$

где t (мс) — период резонансных колебаний,  $\rho$  (г/мл) — плотность раствора, A и B — калибровочные константы.

С учетом зависимости наблюдаемых значений плотности от вязкости образца, расширенную неопределенность значения плотности оценили в  $5 \times 10^{-4}$  г/мл (доверительная вероятность 95%).

Составы и экспериментально определенные плотности анализируемых растворов приведены в табл. 3.

#### МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Для построения модели плотности исследуемых растворов использовали выражение (полином Редлиха–Кистера):

$$V^{\rm E} = \sum_{i=1}^{N} \sum_{j>1}^{N} \left( x_i x_j \sum_{i=0}^{N} (x_i - x_j)^{\nu} l_{ij}^{\nu} \right),$$
(2)

где  $V^{E}$  – избыточный объем раствора, N – номер компонента,  $l_{ij}$  – бинарные варьируемые параметры. В свою очередь избыточный объем связан с плотностью раствора соотношением (3):

$$V^{\rm E} = \frac{\sum_{i}^{N} M_i x_i}{\rho} - \left(\sum_{i}^{N} \frac{M_i x_i}{\rho_i^0}\right),\tag{3}$$

LnA <sub>3</sub>	$\rho$ (LnA <sub>3</sub> ),	Разбавитель	<i>Т</i> , К	Количество	MAD $\times$ 10 <sup>4</sup> ,	$AAD \times 10^4$ ,
	Г/ МЛ			ТОЧСК	Г/МЛ	Г/МЛ
SmA <sub>3</sub>	$1.1448\pm0.003$	н-гептан	298.15	15	7.67	3.68
		толуол		10	5.60	2.54
		циклогексан		9	3.89	1.86
		о-ксилол		14	4.49	1.35
	$1.185\pm0.05$	н-гексан	288.15	3	5.88	4.38
EuA <sub>3</sub>	$1.1427\pm0.003$	н-гептан	298.15	8	8.01	5.68
		толуол		15	8.08	2.23
		циклогексан		7	7.86	3.73
		о-ксилол		22	3.01	1.31
	$1.216\pm0.06$	н-гексан	288.15	5	7.59	4.78
GdA <sub>3</sub>	$1.1464\pm0.004$	н-гептан	298.15	4	9.98	6.98
		Толуол		10	10.1	2.48
		циклогексан		7	9.15	3.39
		о-ксилол		12	5.08	1.34
	$1.1765\pm0.009$	н-гептан	288.15	9	9.12	4.07
		н-гексан		8	6.27	2.77

Таблица 4. Оцененные плотности жидких ди-(2-этилгексил)фосфатов РЗЭ и их отклонения от экспериментальных значений

где Mi и  $\rho_i^0$  — молярная масса и плотности чистого компонента *i* соответственно; N — номер компонента,  $x_i$  — мольная доля *i*-го компонента;  $\rho$  и  $V^E$  — плотность и мольный избыточный объем раствора.

Расчет параметров модели осуществляли с помощью метода наименьших квадратов, минимизируя суммы квадратов разности отклонений между экспериментальными и рассчитанными с помощью модели величинами. В общем виде такую сумму можно представить как:

$$OF(\mathbf{l}, \boldsymbol{\rho}) = \sum (\boldsymbol{\rho}_{exp} - \boldsymbol{\rho}_{calc}(\mathbf{l}))^2, \qquad (4)$$

где **l** — вектор оптимизируемых параметров модели,  $\rho$  — значения плотности.

В дополнение к найденным параметрам рассчитывали их доверительные интервалы для 95% вероятности по следующим формулам:

$$J = \left(\frac{\partial OF(\mathbf{I}, P_i)}{\partial l_j}\right)_{\forall k \neq j \ l_k = l_{k,0}},\tag{5}$$

$$C_{ij} = (J^T J)^{-1},$$
 (6)

$$\Delta l_{j} = t_{0.05,v} \sqrt{C_{ij} s_{R}^{2}},$$
(7)

где J – якобиан целевой функции,  $l_{k,0}$  – оптимизированные параметры модели,  $t_{0.05,v}$  – коэффициент Стьюдента для v степеней свободы и доверительной вероятности 95%,  $C_{ij}$  – элементы ковариационной матрицы,  $s_R^2$  – остаточная дисперсия.

Метод наименьших квадратов был реализован в виде функции lsqnonlin из MATLAB Optimization Toolbox. Данная функция использует метод доверительных областей (trust-region method) для минимизации суммы квадратов отклонений.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При моделировании плотности тройных систем {Д2ЭГФК (1) + разбавитель (2) + LnA<sub>3</sub> (3)} в формуле (3) для расчета необходима плотность жидкого ди-(2-этилгексил)фосфата РЗЭ ( $\rho_3^0$ ), в настоящей работе она выбрана в качестве оптимизируемого параметра модели, аналогично работе [10]. Также было установлено, что для описания объемных свойств исследуемых тройных систем достаточно тех параметров  $l_{ij}$  (2), которые относятся только к бинарной системе Д2ЭГФК + разбавитель. Таким образом, при расчете избыточных мольных объемов системы {Д2ЭГФК (1) + разбавитель (2) + LnA<sub>3</sub> (3)} экспериментальные данные аппроксимировали полиномом Редлиха–Кистера:

$$V^{\rm E} = x_1 x_2 (l_{12}^0 + l_{12}^1 (x_1 - x_2)), \tag{8}$$

Примечание. Плотности при разных температурах моделировали отдельно. МАD – максимальное абсолютное отклонение, AAD – среднее абсолютное отклонение.



**Рис. 1.** Экспериментальные (символы) и рассчитанные значения плотности в системах Д2ЭГФК-ди-(2-этилгексил)фосфат самария (европия) – толуол. На линиях одного цвета отношение мольной доли Д2ЭГФК к доле растворителя постоянно:  $x(Д2ЭГФК) : x(толуол) = 0.066 (1); \dots x(Д2ЭГФК) : x(толуол) = 0.425 (2); \dots x(Д2ЭГФК) :$  $x(толуол) = 0.072 (3); \dots x(Д2ЭГФК) : x(толуол) = 0.189 (4); \dots x(Д2ЭГФК) : x(толуол) = 0.443(5). Пунктирными$ линиями показана экстраполяция за пределы изученных значений переменных.

где  $x_1$ ,  $x_2$  – мольные доли компонентов,  $l_{12}^0$ ,  $l_{12}^1$  – оптимизируемые параметры. Параметры  $l_{12}^0$ ,  $l_{12}^1$  для систем Д2ЭГФК (1) – разбавитель (2) определены ранее [8, 17, 18].

Для увеличения набора данных, используемых для оптимизации, а также улучшения описания и получения устойчивых к смене растворителя значений плотностей жидких комплексов проведена оптимизация по результатам экспериментов при 298.15 К данных настоящей работы и экспериментальных данных в системах Д2ЭГФК-ди-(2этилгексил)фосфат самария (европия, гадолиния)-*о*-ксилол работы [10]. В качестве целевой функции при поиске параметров модели использовали абсолютную ошибку целевой функции (4).

В табл. 4 приведены параметры для тройных систем, содержащих *н*-гептан, толуол, циклогексан или *о*-ксилол в качестве разбавителей, при 298.15 К и для систем, содержащих *н*-гексан, при 288.15 К. Согласно полученным результатам, увеличение температуры на 10 К приводит к значительному уменьшению плотности жидких ди-(2этилгексил)фосфатов РЗЭ (табл. 4). Необходимо отметить, что сравнение полученных значений плотностей жидких комплексов настоящей работы при 298.15 К с данными, приведенными в работе [10] показывает, что величины согласуются в пределах заявленного доверительного интервала.

Отклонение рассчитанных значений от экспериментально определенных плотностей показано в табл. 4.

Удовлетворительное описание плотностей (рис. 1, табл. 4) получили с использованием полу-

ченных раннее параметров взаимодействия Д2ЭГФК—разбавитель и значений плотности жидкого комплекса РЗЭ, зависящего от температуры, но являющегося постоянным для каждого ди-(2-этилгексил)фосфата РЗЭ во всех разбавителях. Максимальное среднее абсолютное отклонение составило 6.98 × 10<sup>-4</sup> г/мл для системы GdA<sub>3</sub> – *н*-гептан – Д2ЭГФК.

В качестве примера на рис. 1 приведены данные для растворов Д2ЭГФК-ди-(2-этилгексил)фосфат самария (европия) – толуол.

Разности экспериментально определенных плотностей и рассчитанных значений для всех составов показаны на рис. 2.

Значение параметра, описывающего плотность комплекса в жидком состоянии, не зависит от разбавителя и состава раствора; данный подход можно считать предсказательным, так как он позволяет оценивать с хорошей точностью плотности растворов в промышленных объектах, где предполагается использование смешанного растворителя (например, керосина). Предложенный подход не требует изучения объемных свойств комплексов РЗЭ в растворах различного состава, т.к. для предсказания плотности тройного раствора необходимо знать только плотности в бинарной системе Д2ЭГФК-разбавитель, а также плотности жидких ди-(2-этилгексил)фосфатов лантаноидов, которые определены в данной работе для соединений самария, европия и гадолиния.

Таким образом, в ходе данной работы синтезированы и охарактеризованы комплексы, образованные ди-(2-этилгексил)фосфорной кислотой и лантаноидами (Sm, Eu, Gd). Экспериментально



**Рис. 2.** Разность между рассчитанными и определенными экспериментально плотностями в тройных системах системах Д2ЭГФК-ди-(2-этилгексил)фосфат РЗЭ-разбавитель: SmA<sub>3</sub> (a), EuA<sub>3</sub> (б), GdA<sub>3</sub> (в). Растворы, содержащие толуол, обозначены звездами, гептан – красными ромбами, циклогексан – квадратами, *о*-ксилол – треугольниками.

измерены плотности растворов и получен набор параметров моделей, позволяющих описывать объемные свойства систем Д2ЭГФК-ди-(2-этилгексил)фосфат самария (европия, гадолиния) – н-гептан (толуол, циклогексан, н-гексан). Показано, что полиномы Редлиха-Кистера с параметрами, полученными из описания бинарных систем, позволяют воспроизводить измеренные значения плотности растворов в системах Д2ЭГФК-ди-(2-этилгексил)фосфат РЗЭ-органический разбавитель (н-гептан, толуол, циклогексан, *н*-гексан) с точностью не хуже 0.001 г/мл. Полученные в работе модели обладают прогнозирующими свойствами по отношению к системам большей размерности: корректные зависимости плотности от состава в системах Д2ЭГФК-ли-(2этилгексил)фосфат РЗЭ-органический разбавитель могут быть оценены на основании информации о бинарных подсистемах Д2ЭГФК-органический разбавитель и плотности ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида в жидком состоянии.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 20-33-70269), а также частично в рамках темы "Химическая термодинамика и теоретическое материаловедение" (№ ЦИТИС – 121031300039-1).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Xie F. // Minerals Engineering. 2014. № 56. P. 10.

- Harada T., Smutz M., Bautista R. // J. Chem. Eng. Data. 1972. № 2. P. 203.
- 3. *Srirachat W.* // Fluid Phase Equilib. 2017. V. 434. P. 117.
- 4. *Koekemoer L.R. et al.* // J. Chem. Eng. Data 2005. V. 50. № 2. P. 587.
- 5. Swain N. et al. // J. Mol. Liq. 2001. V. 94. № 3. P. 233.
- *Dalai B. et al.* // J. Chem. Thermodyn. 2016. V. 93. P. 143.
- 7. *Dalai B. et al.* // Biointerface Research in Applied Chemistry. 2020. № 10. P. 5323.
- 8. *Kurdakova S., Kovalenko N., Uspenskaya I. //* Moscow University Chemistry Bulletin. 2016. V. 71. № 3. P. 147.
- *Rout A., Mishra S., Ramanathan N*// J. Mol. Liq. 2020. V. 313. № 1.
- Kurdakova S. et al. // J. Chem. Eng. Data. 2018. V. 63. № 10. P. 3839.
- 11. Трифонов Ю.И. // Радиохимия. 1985. № 4. С. 422.
- 12. *Milanova M., Todorovsky D.* // Termochim. Acta. 1994. V. 243. № 1. P. 27.
- Трифонов Ю., Легин Е., Суглобов Д. // Радиохимия. 1987. Т. 6. № 2. С. 750.
- 14. Спиряков В. // Радиохимия. 1972. Т. 14. № 4. Р. 574.
- 15. Bozukov L., Milanova M., Todorovsky D. // Crystal Research and Technology. 1995. V. 30. № 7. P. 985.
- Tasaki-Handa Y. // J. of Colloid and Interface Science. 2014. V. 413. P. 65.
- 17. Grigorash D.Yu., Kurdakova S.V., Kovalenko N.A. et al. // J. Chem. Thermodynamics. 2021. In press.
- Biswas R.K., Banu R.A., Islam M.N. // Hydrometallurgy. 2003. V. 69. P. 157.

# \_\_\_\_\_ ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ \_\_\_\_\_ РАСТВОРОВ

УДК 544.353.2+528.563+544.018.4

# ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА СОЛЬВАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЕРХЛОРАТА ЛИТИЯ С СУЛЬФОЛАНОМ МЕТОДОМ ВАКУУМНОЙ ГРАВИМЕТРИИ

© 2022 г. Е. В. Карасева<sup>*a*,\*</sup>, А. А. Саввина<sup>*a*,\*\*</sup>, Е. В. Кузьмина<sup>*a*</sup>, С. Э. Мочалов<sup>*a*</sup>, В. С. Колосницын<sup>*a*</sup>

<sup>а</sup> Уфимский Институт химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН, Уфа, Россия

\*e-mail: karaseva@anrb.ru \*\*e-mail: asavvina@gmail.com Поступила в редакцию 08.05.2021 г. После доработки 02.06.2021 г. Принята к публикации 04.06.2021 г.

Методом автоматизированной вакуумной гравиметрии в режиме изотермического испарения растворителя изучено влияние температуры (40, 50, 60 и 70°С) на состав образующихся сольватных комплексов перхлората лития с сульфоланом. Обнаружено, что состав сольватных комплексов перхлората лития с сульфоланом определяется температурой их образования. Увеличение температуры приводит к уменьшению количества молекул сульфолана, входящих в состав сольватного комплекса – при 40°С образуется тетрасольват перхлората лития с сульфоланом, а при 50, 60 и 70°С – дисольваты. Состав сольватных комплексов перхлората лития с сульфоланом также подтвержден методом термогравиметрии. Предположено, что различия в составе сольватных комплексов, существующих в системе "перхлорат лития сульфолан" при различных температурах, обусловлены различиями в их строении.

*Ключевые слова:* сольватные комплексы литиевых солей, перхлорат лития, сульфолан, автоматизированная вакуумная гравиметрия, электролит, литий-серные аккумуляторы **DOI:** 10.31857/S0044453722010150

Сольватные комплексы литиевых солей с апротонными диполярными растворителями (АДР), находящиеся в жидкофазном состоянии при нормальных условиях, относят к новому типу электролитных систем - сольватным ионным жидкостям (СИЖ) [1-6]. Сольватные ионные жидкости обладают высокой электрохимической устойчивостью, что позволяет их использовать в аккумуляторах с положительными электродами на основе высокопотенциальных активных материалов. Предполагается, что применение СИЖ в качестве электролитов в литий-ионных и литиевых аккумуляторах [7–9] позволит существенно улучшить их эксплуатационные свойства, в частности, увеличить удельную энергию, длительность циклирования и повысить безопасность [10].

В отличие от концентрированных растворов литиевых солей в АДР [11–13], в сольватных ионных жидкостях отсутствует свободный растворитель. Все молекулы растворителя связаны в сольватных оболочках центральных атомов литиевых солей [14]. Высокая химическая и электрохимическая стабильность СИЖ обусловлена уменьшением реакционной способности молекул растворителей, поскольку их функциональные центры (электронодонорные группы) связаны с ионом лития [15]. Основными требованиями к свойствам электролитных систем, предназначенных для применения в электрохимических накопителях электрической энергии (электрохимических аккумуляторах), являются высокая электропроводность, химическая и электрохимическая устойчивость [16].

Свойства электролитных систем на основе сольватных комплексов литиевых солей с АДР определяются их составом, природой растворителей и солей [17, 18]. Химическая и электрохимическая устойчивость сольватных комплексов зависит в основном от свойств компонентов, а электропроводность — от состава. Наибольшей электропроводностью будут обладать сольватные комплексы литиевых солей, у которых ацидолиганд размещен во внешней координационной сфере.

Состав и строение сольватных комплексов литиевых солей определяются конкурентными взаимодействиями нейтральных и кислотных лигандов с ионом лития. Для вытеснения ацидолигандов во внешнюю координационную сферу иона лития их сольватирующие свойства должны быть ниже, чем нейтральных лигандов. Поэтому для получения сольватных ионных жидкостей, обладающих высокой электропроводностью, используют литиевые соли с объемными анионами (ацидолигандами), обладающими низкими донорными свойствами, такие как перхлорат лития (LiClO<sub>4</sub>), гексафторфосфат лития (LiPF<sub>6</sub>), трифторметансульфонилимид лития (LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), а в качестве нейтральных лигандов – АДР, обладающие хорошей сольватирующей способностью по отношению к иону лития и высокой электрохимической устойчивостью.

В качестве перспективного класса растворителей для применения в электролитных системах энергоемких литий-ионных и литиевых аккумуляторов большой интерес вызывают сульфоны и, в частности, сульфолан. Он обладает высокой термической, химической и электрохимической стабильностью, высокой диэлектрической проницаемостью, хорошо растворяет литиевые соли, обеспечивая высокую степень их электролитической диссоциации [19–21].

Поскольку в системе "растворитель–соль" могут существовать сольватные комплексы различного состава, для получения электролитов с желаемым набором электрохимических свойств важно определить состав сольватов и условия их образования [22–24].

Удобным методом определения состава сольватов, существующих в системе "растворитель соль", является метод вакуумной гравиметрии. Гравиметрические методы широко используются в аналитической химии и физико-химических исследованиях свойств различных веществ и материалов. Например, широко используемым является метод термогравиметрического анализа, основанный на измерении изменения веса веществ при их нагреве [25, 26]. Для проведения термогравиметрического анализа промышленностью выпускается множество высокоточных автоматизированных приборов.

Метод вакуумной гравиметрии, как правило, применяется для определения содержания летучих компонентов в различных веществах [27]. На практике метод вакуумной гравиметрии реализуется периодическим взвешиванием веществ после их выдержки в вакууме при определенной температуре. Такой способ реализации метода вакуумной гравиметрии трудоемок и не всегда позволяет получать результаты с желаемой точностью.

Для повышения информативности, производительности и точности метода вакуумной гравиметрии нами был разработан и изготовлен автоматический прибор, который мы назвали "Вакуумный гравиметрический анализатор". Преимущество разработанного нами прибора состоит в том, что он позволяет регистрировать при испарении растворителя в вакууме в непрерывном режиме кривую потери массы исследуемого объекта, по форме которой можно судить о составе соединений, образующихся в системе "растворитель—соль" при испарении растворителя из растворов солей.

Целью настоящей работы была оценка возможности применения метода автоматизированной вакуумной гравиметрии для определения состава сольватных комплексов, образующихся в системе "перхлорат лития—сульфолан" при различных температурах.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тетраметиленсульфон (сульфолан,  $t_{кип} = 285 - 287^{\circ}$ С [19], 99%, Sigma-Aldrich) осушали выдержкой над свежепрокаленными молекулярными ситами (цеолитами) 4 Å и очищали двойной вакуумной перегонкой. Перхлорат лития получали путем нейтрализации гидроксида лития ("х.ч.", ГОСТ 8595-83) хлорной кислотой ("х.ч.", ТУ 6-09-2878-84). Очистку соли осуществляли перекристаллизацией из водного раствора с последующей осушкой в вакуумном шкафу при температуре 100°С в присутствии молекулярных сит (цеолитов) 4 Å.

Для исследований объемно-весовым методом был приготовлен 1М раствор LiClO<sub>4</sub> в сульфолане. Все работы проводили в перчаточном боксе в атмосфере сухого воздуха (содержание воды в атмосфере бокса было 10–20 ppm). Содержание воды в приготовленном электролитном растворе, определенное методом кулонометрического титрования с помощью титратора Titroline<sup>®</sup>7500 KF trace (SI Analytics, Германия) в среде реактива Фишера, составило 41 ± 8 ppm. Приготовленный электролитный раствор хранили в герметичных стеклянных пузырьках в перчаточном боксе в атмосфере сухого воздуха при комнатной температуре ( $\approx 23 \pm 2^{\circ}$ С).

Изучение состава сольватных комплексов перхлората лития в сульфолане (LiClO<sub>4</sub> · *n*Solv) проводили методом вакуумной гравиметрии с помощью вакуумного гравиметрического анализатора<sup>1</sup>. Принципиальное устройство и фото автоматизированного вакуумного гравиметрического анализатора представлено на рис. 1.

Испарение свободного растворителя из 1М раствора LiClO<sub>4</sub> в сульфолане проводили при температурах 40, 50, 60 и 70°С в режиме динамического вакуума (производительность вакуумно-го насоса составляла 51 л/мин, остаточное давление в вакуумной камере было 0.13 Па).

Определение состава сольватных комплексов осуществляли следующим образом. В перчаточном боксе в тигель объемом 2.2 см<sup>3</sup> (диаметр

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Прибор был разработан и изготовлен в рамках выполнения проекта РФФИ № 14-29-04032 "Разработка новых электродных материалов на основе комплексных соединений полисульфидов лития для аккумуляторов с высокой плотностью энергии", 2014—2016 гг. (рук. проф. Колосницын В.С.).



**Рис. 1.** Схема и фото вакуумного гравиметрического анализатора: *1* – вакуумный насос, *2* – система осушки атмосферного воздуха, *3* – манометр, *4* – термостатируемые весы, *5* – стеклянный купол прибора, *6* – управляющий компьютер, *7* – цифровой терморегулятор.

3.5 см, высота стенки 0.23 см, площадь испарения ≈9.6 см<sup>2</sup>). изготовленный из нержавеюшей стали. с помощью шприца вносили 1.5 мл 1М раствора LiClO₄ в сульфолане и взвешивали с точностью ±0.0001 г. Тигель со взвешенным раствором электролита переносили в эксикаторе, заполненным молекулярными ситами (цеолитами) 4 Å, и устанавливали на термостатируемые весы вакуумного термогравиметрического анализатора. С помощью цифрового терморегулятора устанавливали заданную температуру, в течение 30 мин термостатировали весы и платформу для взвешивания с установленным тиглем с исследуемым раствором при заданной температуре и в условиях динамического вакуума регистрировали кривую потери массы электролита. Интервал времени измерения массы анализируемого вещества составлял 80 с. Процесс проводился в режиме вакуумного изотермического испарения свободного растворителя при различных температурах. Эксперимент проводили до достижения постоянной массы образца (обычно время испарения сульфолана составляло 70-80 часов). Для оценки воспроизводимости эксперимент при каждой температуре проводили 2 раза.

О составе сольватного комплекса судили по пересечению касательных в точке перегиба на кривых потери массы. Сольватное число образующихся сольватных комплексов (LiClO<sub>4</sub> · *n*Solv) рассчитывали из кривой потери массы, согласно уравнению:

$$n = \left(\frac{m(\text{oct.}) - m(\text{LiClO}_4)}{M(\text{Solv})}\right) / \left(\frac{m(\text{LiClO}_4)}{M(\text{LiClO}_4)}\right), \quad (1)$$

где: n — сольватное число комплексов LiClO<sub>4</sub> · nSolv; m(ост.) — масса раствора после удаления избыточного растворителя в точке перегиба, г;  $m(\text{LiClO}_4)$  — масса перхлората лития, содержащегося в пробе, рассчитанная из состава и массы исходного раствора, г; M(Solv) — молекулярная мас-

са сульфолана, г/моль; *М*(LiClO<sub>4</sub>) — молекулярная масса перхлората лития, г/моль.

Состав сольватных комплексов и их термическую устойчивость исследовали методом термогравиметрии с помощью модернизированного дериватографа марки MOM-1000 (Q-Derivatograph system F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey, Венгрия). Измерения проводили в атмосфере воздуха в закрытом платиновом тигле. Скорость нагрева исследуемых образцов составляла 5 К/мин, масса навески была 100 мг, чувствительность весов — 100 мг, термопары — платино-платинородиевые.

# ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Поскольку прибор снабжен функцией автоматической регистрации массы исследуемого образца, то результатом проведения экспериментов были кривые потери массы 1М раствора LiClO<sub>4</sub> в сульфолане (рис. 2).

Кривые потери массы исследуемого раствора, полученные при различных температурах, схожи между собой по форме. Первоначально, в течение 5—10 часов, наблюдается резкое уменьшение массы растворов, затем масса растворов практически не изменяется, либо изменяется с очень малой скоростью. Температура испарения растворителя влияет на наклон начального участка уменьшения массы исследуемого раствора, по которому может быть оценена скорость удаления растворителя из исследуемого раствора. Так, при 40°С быстрое уменьшение массы исследуемого раствора до ее стабилизации происходит в течение примерно первых 10-ти часов, а при 50, 60 и 70°С – в течение первых 4—6-ти часов.

Температура испарения растворителя влияет и на состав образующихся сольватов перхлората лития с сульфоланом. При температуре 40°С образуется тетрасольват, а при 50, 60 и 70°С – дисольваты перхлората лития с сульфоланом.


**Рис. 2.** Кривые потери массы и изменения мольного отношения растворитель : соль (сольватное число, *n*) 1М растворов LiClO<sub>4</sub> в сульфолане, полученные при вакуумном изотермическом испарении растворителя при различных температурах. Температура испарения растворителя представлена в легенде.

Интересно отметить, что при 40°С после точки перегиба на кривой потери массы наблюдается небольшой наклон, указывающий на продолжение испарения растворителя. Вероятно, в тетрасольвате перхлората лития из-за слабого межмолекулярного взаимодействия между катионом лития и молекулами растворителя, при длительном вакуумировании даже при низкой температуре происходит удаление растворителя из сольватной сферы.

Состав сольватных комплексов перхлората лития с сульфоланом, полученных испарением избыточного растворителя, был также подтвержден методом термогравиметрии. О составе сольватов судили по величине зольности исследованных веществ. Для правильной интерпретации термограмм сольватных комплексов перхлората лития с сульфоланом были также получены термограммы перхлората лития и сульфолана. Результаты термогравиметрических исследований представлены на рис. 3, возможные схемы термической деструкции изученных веществ представлены в табл. 1.

Термическое разложение *перхлората лития* осуществляется в 2 стадии – на первой стадии (в диапазоне 420–450°С) перхлорат лития разла-

гается с образованием хлорида лития [28]. Образовавшийся хлорид лития ( $t_{nn} = 610^{\circ}$ C [29]) плавится с небольшим эндо-эффектом при температуре 578°C. При дальнейшем нагреве происходит медленное испарение хлорида лития.

Потеря массы *сульфолана* при его нагреве происходит в одну стадию. Однако можно предположить, что первоначально, при нагреве примерно до 250°С, происходит испарение сульфолана, а при более высоких температурах — его разложение, сопровождающееся эндо-эффектом, наблюдаемым на кривой дифференциального термического анализа.

Кривые потери массы *сольватных комплексов перхлората лития с сульфоланом* имеют сложную форму. Потеря массы обоих сольватных комплексов сопровождалась одним эндо- и двумя экзо-эффектами. Эндо-эффект мы относим к термическому разложению сульфолана, а экзо-эффекты — к разложению перхлората лития и образованию сульфата лития.

Расчеты показывают, что при нагреве сольватных комплексов в условиях термогравиметрического анализа сначала происходит испарение сульфолана, а затем — химическое взаимодей-

Таблица 1. Возможные схемы термической деструкции перхлората лития, сульфолана и сольватных комплексов перхлората лития с сульфоланом

Исследуемое	<u> Иравнение реакции</u>	Зольность, %		
вещество	s pathenne peakijin	расчет	эксперимент	
LiClO <sub>4</sub>	$\text{LiClO}_4 = \text{LiCl} + 2\text{O}_2^{\uparrow}$	39.8	37.0	
Сульфолан	$C_4H_8SO_2 = SO_2\uparrow + C_4H_8\uparrow$	0	0	
LiClO <sub>4</sub> · 4Сульфолан	$LiClO_4 \cdot 4C_4H_8SO_2 = 0.5Li_2SO_4 + летучие продукты$	9.4	12.3	
LiClO <sub>4</sub> $\cdot$ 4Сульфолан	$LiClO_4 \cdot 2C_4H_8SO_2 = 0.5Li_2SO_4 + летучие продукты$	15.9	15.3	



**Рис. 3.** Термограммы перхлората лития (а), сульфолана (б) и сольватных комплексов перхлората лития с сульфоланом: LiClO<sub>4</sub> · 4Сульфолан (в), LiClO<sub>4</sub> · 4Сульфолан (г). Условия: модернизированный дериватограф MOM-1000, закрытый платиновый тигель, скорость нагрева 5 К/мин.

ствие перхлората лития с оставшимся сульфоланом, приводящее к образованию сульфата лития. Образование сульфата лития было подтверждено нами проведением качественной реакции на сульфат-ионы с раствором хлорида бария. Качественная реакция на хлорид-ионы с раствором нитрата серебра показала их отсутствие в продуктах термодеструкции сольватных комплексов.

Сравнение кривых потери массы сульфолана и сольватных комплексов перхлората лития с сульфоланом показало, что испарение сульфолана из его сольватных комплексов с перхлоратом лития начинается при более высоких температурах, чем индивидуального сульфолана. Кроме того, чем меньше сульфолана находится в составе сольватных комплексов, тем выше температура начала его испарения.

На примере системы "сульфолан-перхлорат лития" оценена возможность использования ме-

тода автоматизированной вакуумной гравиметрии для исследования состава сольватных комплексов, образующихся в системе "растворитель—соль". Показано, что метод изотермической вакуумной гравиметрии является информативным и удобным методом для исследований состава сольватных комплексов, существующих в системе "растворитель—соль".

Обнаружено, что температура вакуумного испарения растворителя влияет на состав образующихся сольватных комплексов. Так, при испарении растворителя из 1М раствора перхлората лития в сульфолане при 40°С образуется тетрасольват, а при более высоких температурах дисольват. Предположено, что различия в составе образующихся сольватных комплексов перхлората лития с сульфоланом обусловлены различиями в их строении. Результаты термогравиметрических исследований подтвердили состав сольватных комплексов, установленный методом вакуумной гравиметрии. Показано, что термическое разложение индивидуального перхлората лития и сольватных комплексов перхлората лития происходит различным образом. Термическое разложение перхлората лития происходит с образованием хлорида лития, а сольватных комплексов перхлората лития с сульфоланом — с образованием сульфата лития.

Авторы выражают благодарность н.с. лаборатории электрохимии УфИХ УФИЦ РАН, к.х.н. Шеиной Л.В. за регистрацию термограмм объектов исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (совместный проект с Государственным фондом естественных наук Китая, NSFC), проект RSF-NSFC № 21-43-00006 "Ион-сольватные комплексы полисульфидов лития и их электрохимическое поведение в литий-серных аккумуляторах".

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Kawazoe T., Hashimoto K., Kitazawa Y. et al. // Electrochim. Acta. 2017. V. 235. P. 287. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.03.125
- Armand M., Endres, F., MacFarlane D.R. et al. // Nat. Mater. 2009. V. 8. P. 621. https://doi.org/10.1038/NMAT2448
- 3. Ueno K., Yoshida K., Tsuchiya M. et al. // J. Phys. Chem. B. 2012. V. 116. № 36. P. 11323. https://doi.org/10.1021/jp307378j
- Plechkova N.V., Seddon K.R. // Chem. Soc. Rev. 2008. V. 37. P. 123. https://doi.org/10.1039/b006677j
- Galiński M., Lewandowski A., Stępniak I. // Electrochim. Acta. 2006. V. 51. № 26. P. 5567. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.03.016
- 6. *Kido R., Ueno K., Iwata K. et al.* // Ibid. 2015. V. 175. P. 5. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.01.067
- Yoshida K., Tsuchiya M., Tachikawa N. et al. // J. Electrochem. Soc. 2012. V. 159. № 7. P. A1005. https://doi.org/10.1149/2.050207jes
- Tachikawa N., Yamauchi K., Takashima E. et al. // Chem. Commun. 2011. V. 47. № 28. P. 8157. https://doi.org/10.1039/c1cc12415c
- Tamura T., Yoshida K., Hachida T. et al. // Chem. Lett. 2010. V. 39. № 7. P. 753. https://doi.org/10.1246/cl.2010.753
- Black J.J., Dolan A., Harper J.B., and Aldous L. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2018. V. 20. P. 16558. https://doi.org/10.1039/C8CP02527D
- Yamada Y., Yamada A. // J. Electrochem. Soc. 2015.
   V. 162. № 14. P. A2406. https://doi.org/10.1149/2.0041514jes

- 12. *Jeong S.-K., Inaba M., Iriyama Y. et al.* // Electrochem. Solid-State Lett. 2003. V. 6. № 1. P. A13. https://doi.org/10.1149/1.1526781
- 13. Jeong S.-K., Inaba M., Iriyama Y. et al. // J. Power Sources. 2008. V. 175. № 1. P. 540. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.08.065
- Dokko K., Tachikawa N., Yamauchi K. et al. // J. Electrochem. Soc. 2013. V. 160. № 8. P. A1304. https://doi.org/10.1149/2.111308jes
- 15. *De Vos N., Maton C., Stevens C.V.* // ChemElectro-Chem. 2014. V. 1. № 8. P. 1258. https://doi.org/10.1002/celc.201402086
- Yoshida K., Nakamura M., Kazue Y. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133. P. 13121. https://doi.org/10.1021/ja203983r
- Тулибаева Г.З., Шестаков А.Ф., Волков В.И., Ярмоленко О.В. // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 4. С. 625. https://doi.org/10.7868/S0044453718040180
- Tretyakov D.O., Prisiazhnyi V.D., Gafurov M.M. et al. // J. Chem. Eng. Data. 2010. V. 55. № 5. P. 1958–1964. https://doi.org/10.1021/je9009249
- Гайле А.А., Сомов В.Е., Варшавский О.М., Семенов Л.В. Сульфолан: свойства и применение в качестве селективного растворителя. СПб.: Химиздат, 1998. 144 с.
- 20. Колосницын В.С., Шеина Л.В., Мочалов С.Э. // Электрохимия. 2008. Т. 44. № 5. С. 620.
- 21. *Xuan X., Wang J., Lu J. et al.* // Spectrochimica Acta Part A. 2001. V. 57. № 8. P. 1555. https://doi.org/10.1016/s1386-1425(00)00486-8
- Tang S., Baker G.A., Zhao H. // Chem. Soc. Rev. 2012.
   V. 41. № 10. P. 4030. https://doi.org/10.1039/c2cs15362a
- 23. *Egorova K.S., Gordeev E.G., Ananikov V.P.* // Chem. Rev. 2017. V. 117. № 10. P. 7132. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00562
- 24. Neale A.R., Murphy S., Goodrich P. et al. // ChemPhysChem. 2017. https://doi.org/10.1002/cphc.201700246
- Комплексный термический анализ: учебное пособие / В.И. Альмяшев [и др.] / Под ред. В.В. Гусарова. СПб.: Лема, 2017. 193 с.
- 26. Saadatkhah N., Garcia A.C., Ackermann S. et al. // The Can. J. Chem. Eng. 2020. V. 98. P. 34. https://doi.org/10.1002/cjce.23673
- Vičar M., Krajíček Z., Pražák D. et al. // Measurement Science and Technology. 2018. V. 29. № 9. P. 095011. https://doi.org/10.1088/1361-6501/aad1e2
- 28. *Aurbach D.* Nonaqueous electrochemistry. New York: Marsel Dekker, Ink., 1999. 602 p.
- Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. Химические свойства неорганических веществ: Учеб. пособие для вузов. 3-е изд., испр. / Под ред. Р.А. Лидина. М.: Химия, 2000. С. 17.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 96 № 1 2022

# = ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ =

УДК 544.35

# ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ L-МЕТИОНИНА С ПИКОЛИНОВОЙ И НИКОТИНОВОЙ КИСЛОТАМИ МЕТОДАМИ ДЕНСИМЕТРИИ И КВАНТОВОЙ ХИМИИ

© 2022 г. Е. Ю. Тюнина<sup>*a*,\*</sup>, Г. Н. Тарасова<sup>*a*</sup>, В. В. Дунаева<sup>*b*</sup>

<sup>а</sup> Институт химии растворов им. Г.А. Крестова, Российская академия наук, Иваново, 153045 Россия <sup>b</sup> Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, 153000 Россия

> \*e-mail: tey@isc-ras.ru Поступила в редакцию 21.04.2021 г. После доработки 25.06.2021 г. Принята к публикации 25.06.2021 г.

Исследованы особенности взаимодействия L-метионина (Met) с пиколиновой (PA) и никотиновой (NA) кислотами в водном буферном растворе (pH 7.4) методами денсиметрии и компьютерного моделирования. Впервые получены экспериментальные значения плотности систем Met–буфер, PA– буфер и Met–PA–буфер при T = 288.15, 298.15, 303.15, 308.15 и 313.15 К. Определены кажущиеся мольные объемы ( $V_{\omega}$ ) изомеров пиридинкарбоновой кислоты и их предельные кажущиеся мольные

объемы при бесконечном разбавлении ( $V_{\phi}^0$ ) в растворах, содержащих аминокислоту (с фиксированной концентрацией 0.0125 моль кг<sup>-1</sup>). Показано, что экстремальный характер концентрационных зависимостей кажущихся мольных объемов свидетельствует о структурно-укрепляющем действии РА и NA на растворы, содержащие аминокислоту (Met), при этом наблюдается некоторое смещение

максимумов с ростом температуры. Вычислены значения производных  $(\partial V_{\phi}^0/\partial T)_p$  и  $(\partial^2 V_{\phi}^0/\partial T^2)_p$ , а также парциальные мольные объемы переноса изомеров из буфера в буферные растворы аминокислоты. Полученные результаты обсуждаются на основе использования модели Гэрни. Квантово-химическое моделирование комплексов Met с PA и NA выполнено в пакете программ Gaussian\_03 методом теории функционала плотности B3LYP в комбинации с корреляционно-согласованным базисом сс-pVTZ.

*Ключевые слова:* L-метионин, пиколиновая кислота, никотиновая кислота, комплексы, буферный раствор, плотность, кажущийся молярный объем, метод DFT, молекулярная структура, энергетические характеристики

**DOI:** 10.31857/S0044453722010253

В последние годы большое внимание исследователей привлекают взаимодействия между белками и фармакологически активными веществами, которые лежат в основе процессов их переноса в организме человека, а также важны при разработке новых биотехнологий по производству инновационных лекарственных форм [1-5]. Как известно, биологическая активность лекарственных средств в большой степени зависит от способности образовывать комплексы с белками плазмы крови, структурными единицами которых являются различные аминокислотные и пептидные фрагменты. Особое значение имеет выявление характера взаимодействия между компонентами белков и прекурсорами лекарственных веществ в условиях физиологических значений pH 7.2-7.4.

Анализ имеющихся литературных данных [2, 6–8] показал, что до сих пор актуально изучение объемных свойств водных растворов аминокислот, содержащих фармакологически активные вещества, при изменении температуры и концентрации. До сих пор практически отсутствуют данные о стехиометрии образуемых молекулярных комплексов, а также о влиянии структуры реагентов на характер их взаимодействия. Для решения поставленных задач все более широкое применение находят методы моделирования структуры и динамических свойств различных биомолекул [9–11].

В данной работе мы использовали в качестве объектов исследования L-метионин (L-2-амино-4-(метилтио) бутановая кислота) и два изомера пиридинкарбоновой кислоты: пиколиновая (пиридин-2-карбоновая) кислота и никотиновая (пиридин-3-карбоновая) кислота. L-Метионин (Met) является серосодержащей аминокислотой, присутствующей во многих белках и ферментах [12, 13]. Благодаря наличию серы, Мет обеспечивает эластичность кожи [14], действует как липотропный фактор, эффективен для предотвращения повреждения печени [15], а также может способствовать лечению болезни Паркинсона [16]. Являясь одним из источников метильных групп, Met участвует в биохимических реакциях переноса метильной группы [17]. Метионин как незаменимая аминокислота играет роль в синтезе цистеина, карнитина, таурина, фосфатидилхолина и других фосфолипидов [18]. Пиридинкарбоновые кислоты и их производные представляют собой семейство N-гетероциклических молекул. которые используются в качестве пищевых добавок и активных противоопухолевых, антибактериальных агентов в лекарственных средствах и для снижения уровня холестерина [19–22]. Пиколиновая кислота также обладает широким спектром нейропротекторных и иммунологических эффектов в организме [23, 24], действует как хелатирующий агент таких элементов, как хром, цинк, марганец, медь, железо и молибден в организме человека [25, 26].

В последние годы наблюдается рост публикаций, посвященных исследованию поведения изомеров пиридинкарбоновой кислоты и их молекулярных взаимодействий с различными веществами в жидких средах [27–29]. В предыдущей работе [29] методом калориметрии определены термодинамические характеристики взаимодействия метионина (Met) с никотиновой кислотой (NA) в буферном растворе при T = 298.15 K; показано образование слабого молекулярного комплекса состава 1:1, в стабилизацию которого основной вклад вносит энтальпийная составляющая свободной энергии Гиббса комплексообразования. Целью данного исследования является использование методов денсиметрии и квантовой химии для определения параметров взаимодействия Met с РА и NA. На основании полученных результатов будут сделаны выводы об образовании комплексов между аминокислотой и лигандами (PA, NA), о влиянии положения карбоксильной группы по отношению к атому азота в пиридиновом кольце на объемные свойства, а также будет проведен NBO-анализ (на уровне теории B3LYP/cc-pVTZ) и определены геометрические и энергетические характеристики комплеков Met с указанными лигандами.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали L-метионин (Sigma, CAS 63-68-3), никотиновую кислоту (Sigma-Aldrich, CAS 59-67-6) и пиколиновую кислоту (Aldrich, CAS 98-98-6). Содержание основного вещества составляло >98%. Аминокислоту сушили в вакуумном шкафу при 343 К, а РА (NA) – при 356.15 К в течение 48 ч непосредственно перед использованием. Исследования проводили в водных буферных растворах (pH 7.4), содержащих фосфат натрия одноосновный (0.04165 М) и фосфат натрия двухосновный (0.20492 М), что приближает среду к условиям реальных биологических систем. Значения pH растворов фиксировали цифровым pH-метром Mettler Toledo (модель Five-Easy). Все растворы приготовлены весовым методом, используя весы Sartorius-ME215S (с точностью взвешивания 1 × 10<sup>-5</sup> г).

Измерения плотности исследуемых растворов (Met-буфер, РА-буфер, Met-РА-буфер), выполнены на высокоточном цифровом вибрационном денсиметре (модель DMA-5000M, Anton Рааг, Австрия) при температурах 288.15, 298.15, 303.15, 303.15 и 313.15 К. Два встроенных платиновых термометра Pt100 в сочетании с элементами Пельтье обеспечивали термостатирование образца внутри ячейки с погрешностью  $5 \times 10^{-3}$  К. Перед каждым измерением проводили калибровку по воздуху и бидистиллированной воде при атмосферном давлении. Концентрацию пиколиновой кислоты в буферном растворе варьировали в интервале (0.0035-0.0327) моль кг<sup>-1</sup> при фиксированной концентрации аминокислоты (0.0125 ±  $\pm 0.0002$  моль кг<sup>-1</sup>). Стандартная погрешность измерения плотности растворов не превышала  $\pm 6 \times$  $\times 10^{-3}$  кг м<sup>-3</sup>. Экспериментальные данные по плотности буферных растворов никотиновой кислоты, содержащих L-метионин ( $m_{\text{Met}} = 0.0125 \pm$  $\pm 0.0002$  моль кг<sup>-1</sup>), были заимствованы из работы [29].

Компьютерное моделирование исследуемых объектов (комплексов Met...PA и Met...NA) выполнено методом DFT/B3LYP с использованием корреляционно-согласованного базиса ссрVTZ, реализованным в пакете квантово-химических программ Gaussian03 [30]. Структура и энергии комплексов были рассчитаны без учета эффектов гидратации. Для всех молекулярных структур проведена оптимизация геометрического строения. Для подтверждения того, что все оптимизированные структуры являются минимумами на поверхности потенциальной энергии, был проведен анализ нормальных колебаний; мнимых частот не обнаружено. В рамках NBO-анализа распределения электронной плотности в молекулах определены геометрические и энергетические параметры водородных связей в исследуемых комплексах.

# ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В зависимости от pH среды аминокислота (Met), пиколиновая (PA) и никотиновая (NA)

кислоты могут находиться в различных ионных состояниях. Эффективность связывания Меt с пиридинкарбоновыми кислотами зависит, прежде всего, от ионного состояния реагентов в растворе. Как известно [12], карбоксильная (СООН) и амино-( $NH_2$ )-группы основной цепи всех аминокислот и боковые цепи некоторых из них подвергаются диссоциации и протонированию при растворении в водных растворах. Метионин, имеющий серосодержащую боковую цепь ( $-CH_2CH_2SCH_3$ ), при растворении в водных растворах участвует в следующих кислотно-основных равновесиях [31–34]:

$$H_2X^+ \leftrightarrow H^+ + HX^{\pm},$$
 (1)

$$HX^{\pm} \leftrightarrow H^{+} + X^{-}, \qquad (2)$$

где  $H_2X^+$  соответствует ионной частице  $NH_3^+CH(CH_2CH_2SCH_3)COOH$ ,  $HX^\pm$  –  $NH_3^+CH(CH_2CH_2SCH_3)COO^-$ ,  $X^-$  –  $NH_2CH(CH_2CH_2SCH_3)COO^-$ . Пиколиновая кислота, так же как NA, является двухосновной и диссоциирует в водных растворах в зависимости от pH по двум ступеням. Для пиколиновой кислоты характерны кислотно-основные равновесия: [33, 35, 36]:

$$\mathrm{HA}^{\pm} \leftrightarrow \mathrm{A}^{-} + \mathrm{H}^{+}, \qquad (3)$$

$$\mathrm{HA}^{\pm} + \mathrm{H}^{+} \leftrightarrow \mathrm{H}_{2}\mathrm{A}^{+}.$$
 (4)

На рис. 1 представлены диаграммы равновесий в водном растворе L-метионина и пиколиновой кислоты, построенные на основании расчетов равновесного состава их растворов при различных значениях рН с использованием программы RRSU [37]. Как видно из полученных диаграмм, в условиях выбранной буферной среды (pH 7.4) Met находится в цвиттер-ионной форме (рис. 1a), а PA – в форме аниона (A<sup>-</sup>) (рис. 1б). Ранее [38] было показано, что в водных растворах с pH 7.4 NA существует как анион. Таким образом, при обсуждении движущих сил процесса образования комплекса между Met и PA (NA) следует рассматривать цвиттер-ионы аминокислоты и анионы пиридинкарбоновой кислоты в качестве их доминирующих форм, присутствующих в водном буферном растворе (рН 7.4).

Объемные свойства. Кажущийся мольный объем растворенного вещества ( $V_{\varphi}$ ) вычислен с использованием экспериментальных значений плотности по уравнению:

$$V_{0} = 1000(\rho_{0} - \rho)/\rho\rho_{0}m + M/\rho, \qquad (5)$$

где  $\rho_0$  и  $\rho$  — плотности растворителя и раствора (г см<sup>-3</sup>), *m* — моляльная концентрация растворенного вещества (моль кг<sup>-1</sup>), *M* — его молекулярная масса. Растворителем в бинарных системах (Metбуфер) и (РА–буфер) является водный буферный раствор (рН 7.4), а в тройной системе (РА–Меt–буфер) – буферный раствор аминокислоты (Меt) (с фиксированной концентрацией 0.0125 моль кг<sup>-1</sup>). Экспериментальные значения плотности указанных растворов приведены в табл. 1, 2.

Анализ полученных данных показал, что концентрационные зависимости кажущихся мольных объемов Met и PA в буферном растворе близки к линейным и могут быть выражены уравнением:

$$V_{\rm o} = V_{\rm o}^0 + A_{\rm l}m,\tag{6}$$

а изотермы  $V_{\phi}$  для тройной системы (PA–Met– буфер) аппроксимируются полиномом второй степени:

$$V_{\varphi} = V_{\varphi}^{0} + B_{1}m + B_{2}m^{2}$$
(7)

во всем изученном диапазоне параметров (*m*, *T*).

Здесь  $V_{\phi}^{0}$  – предельное значение кажущегося молярного объема, равное парциальному молярному объему при бесконечном разбавлении,  $A_1, B_1$ ,  $B_{2}$  — постоянные коэффициенты. Как видно из рис. 2, концентрационные зависимости кажущихся мольных объемов РА в тройной системе (PA-Met-буфер) носят нелинейный характер в отличие от линейной зависимости  $V_{\phi} = f(m)$  в случае бинарных систем (рис. 3). Полученные результаты свидетельствуют о связывании растворенных веществ в комплекс [39-42]. Максимальные значения  $V_{\phi}$  при температурах от 288.15 до 313.15 К приходятся на концентрацию пиколиновой кислоты m = 0.0125 моль кг<sup>-1</sup>, которая соответствует молярному соотношению Met к PA как ~1:1. С ростом температуры наблюдается некоторое смещение максимумов в сторону меньших концентраций пиколиновой кислоты, что указывает на влияние температуры на стехиометрию образуемого комплекса. Аналогичное изменение объемных свойств наблюдалось и для растворов никотиновой кислоты в смеси (Met – буфер) [29].

Значения парциальных мольных объемов при бесконечном разбавлении,  $V_{\phi}^{0}$ , представленные в табл. 3 для бинарных растворов Met и PA в буфере и для тройных систем (PA–Met–буфер) и (NA–Met–буфер), положительны и увеличиваются с

ростом температуры. Величина параметра  $V_{\phi}^{0}$  пиколиновой кислоты в трехкомпонентном растворе, содержащем добавки Met, превышает его значения для двухкомпонентной системы PA—вода. Полученные данные указывают на присутствие взаимодействий между цвитттер-ионами аминокислоты и анионной формой PA, которое сопровождается дегидратацией молекул растворенных веществ, дающей положительный вклад в изменение объемных свойств растворов. Аналогичные результаты были получены ранее для буферных



**Рис. 1.** Диаграммы долевого распределения ионных форм L-метионина (а) и пиколиновой кислоты (б) в зависимости от pH водного раствора (*T* = 298.15 K, *I* = 0.0).

растворов никотиновой кислоты (NA) с метионином [29]. Изменения парциального мольного объема ( $\Delta_{tr}V_{\phi}^{0}$ ) при переносе PA из буфера в буферный раствор Меt вычислены по соотношению:

$$\Delta_{\rm tr} V_{\phi}^0 = V_{\phi}^0 ({\rm PA-Met-fy} {\rm dep}) - V_{\phi}^0 ({\rm PA-fy} {\rm dep}). (8)$$

Величины  $\Delta_{tr}V_{\phi}^{0}$  чувствительны к сольватационным эффектам и могут быть интерпретированы на основе модели перекрывания гидратных сфер Гэрни [43, 44], согласно которой положительные значения  $\Delta_{tr}V_{\phi}^{0} > 0$  отражают взаимодействия, обусловленные электростатическими силами, водородными связями и др. Взаимодействие между неполярными фрагментами молекул (за счет гидрофобных сил) сопровождается понижением объема ( $\Delta_{tr}V_{\phi}^0 < 0$ ). Положительные изменения объема  $\Delta_{tr}V_{\phi}^0$  характерны как для РА, так и для NA [29], что свидетельствует о доминировании взаимодействий первого типа в буферных растворах РА и NA в присутствии Met. Таким образом, можно говорить, что комплексы Met с РА и NA образованы за счет цвиттер-ион-анионных взаимодействий и водородных связей, что согласуется с литературными данными для других аминокислот [45, 46].

Температурные зависимости парциальных мольных объемов  $V_{\phi}^{0}$  пиридинкарбоновых кислот (PA, NA) в буферных растворах Met описываются уравнением:

$$V_{\phi}^{0} = \alpha + \beta T + \gamma T^{2}, \qquad (9)$$

<i>м</i> мол ит <sup>-1</sup>	288.15 K	298.15 K	303.15 K	308.15 K	313.15 K					
$m_{\rm Met}$ , моль кг	Система: Met – буфер; р, кг м <sup>-3</sup>									
0	1030.625	1027.927	1026.212	1024.377	1022.332					
0.0039	1030.782	1028.083	1026.367	1024.531	1022.486					
0.0077	1030.936	1028.235	1026.518	1024.681	1022.635					
0.0102	1031.032	1028.330	1026.613	1024.776	1022.729					
0.0125	1031.125	1028.422	1026.704	1024.866	1022.820					
0.0169	1031.303	1028.598	1026.879	1025.040	1022.993					
0.0198	1031.416	1028.710	1026.991	1025.151	1023.104					
0.0218	1031.496	1028.792	1027.072	1025.232	1023.184					
0.0241	1031.588	1028.881	1027.160	1025.320	1023.272					
0.0307	1031.852	1029.142	1027.420	1025.579	1023.530					
$m_{\rm PA}$ , моль кг <sup>-1</sup>		Систе	ма: РА – буфер; р,	кг м <sup>-3</sup>						
0.0034	1030.678	1027.979	1026.262	1024.426	1022.379					
0.0069	1030.731	1028.030	1026.311	1024.474	1022.426					
0.0101	1030.775	1028.073	1026.354	1024.514	1022.465					
0.0123	1030.805	1028.103	1026.381	1024.542	1022.491					
0.0170	1030.871	1028.168	1026.443	1024.602	1022.550					
0.0201	1030.911	1028.208	1026.482	1024.641	1022.586					
0.0250	1030.975	1028.272	1026.545	1024.699	1022.645					
0.0301	1031.041	1028.332	1026.600	1024.754	1022.698					

Таблица 1. Плотность (ρ) водных буферных растворов L-метионина (Met) и пиколиновой кислоты (PA) при разных концентрациях и температурах

Примечание. Погрешность экспериментальных значений  $\rho \pm 6 \times 10^{-3}$  кг м<sup>-3</sup>.

Таблица 2. Плотность (ρ) водных буферных растворов, содержащих пиколиновую кислоту (PA) и L-метионин (Met), при разных концентрациях и температурах

	288.15 K	298.15 K	303.15 K	308.15 K	313.15 K				
m, MOJIE KI <sup>V</sup>	Система: РА-Меt-буфер; р, кг м <sup>-3</sup>								
0	1031.125	1028.422	1026.704	1024.866	1022.820				
0.0035	1031.177	1028.472	1026.753	1024.915	1022.860				
0.0068	1031.224	1028.519	1026.799	1024.959	1022.912				
0.0105	1031.276	1028.569	1026.848	1025.009	1022.961				
0.0125	1031.302	1028.595	1026.873	1025.035	1022.987				
0.0175	1031.375	1028.666	1026.942	1025.104	1023.056				
0.0208	1031.423	1028.716	1026.991	1025.152	1023.102				
0.0221	1031.442	1028.735	1027.010	1025.170	1023.119				
0.0249	1031.488	1028.779	1027.056	1025.216	1023.161				
0.0309	1031.585	1028.884	1027.157	1025.311	1023.247				
0.0327	1031.616	1028.916	1027.192	1025.342	1023.273				

Обозначения: m – моляльная концентрация пиколиновой кислоты (PA),  $m_{\text{Met}} = (0.0125 \pm 0.0002)$  моль кг<sup>-1</sup>. Погрешность экспериментальных значений  $\rho \pm 6 \times 10^{-3}$  кг м<sup>-3</sup>



**Рис. 2.** Концентрационные зависимости кажущихся мольных объемов пиколиновой кислоты ( $V_{\varphi}$ ) в водном буферном растворе L-метионина при температурах: 288.15 (*1*), 298.15 (*2*), 303.15 (*3*), 308.15 (*4*), 313.15 K (*5*);  $m_{\text{Met}} = 0.0125 \pm 0.002$  моль кг<sup>-1</sup>.

где  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$  – константы, T – температура. Значения ( $\partial V_{\phi}^{0}/\partial T$ )<sub>*p*</sub> и ( $\partial^{2}V_{\phi}^{0}/\partial T^{2}$ )<sub>*p*</sub> были получены путем дифференцирования уравнения (9). В табл. 3 приведены значения первой производной парциального мольного объема по температуре при по-

**Таблица 3.** Предельные кажущиеся молярные объемы растворенных веществ  $(V_{\phi}^{0})$  и значения производной  $(\partial V_{\phi}^{0}/\partial T)_{p}$  в водных буферных растворах при разных температурах

<i>T</i> , K	$V_{\varphi}^0 \times 10^6$ ,	$V_{\varphi}^0 \times 10^6$ ,	$(\partial V_{\varphi}^0/\partial T)_p \times 10^6,$
	м <sup>3</sup> моль <sup>-1</sup>	м <sup>3</sup> моль <sup>-1</sup>	м <sup>3</sup> моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>
	Met-буфер	NA-Met	—буфер [29]
288.15	$107.09\pm0.02$	$107.84\pm0.22$	$0.172\pm0.06$
298.15	$107.64\pm0.01$	$109.67\pm0.14$	$0.214\pm0.04$
303.15	$107.97\pm0.02$	$110.83\pm0.21$	$0.236\pm0.06$
308.15	$108.31\pm0.01$	$112.35\pm0.14$	$0.257\pm0.12$
313.15	$108.57\pm0.02$	$113.38\pm0.10$	$0.278\pm0.15$
	РА-буфер	PA-M	let—буфер
288.15	$104.75\pm0.05$	$105.32\pm0.06$	$0.037\pm0.01$
298.15	$105.46\pm0.05$	$105.87\pm0.07$	$0.073\pm0.03$
303.15	$106.08\pm0.06$	$106.28\pm0.07$	$0.091\pm0.04$
308.15	$106.64\pm0.05$	$106.78\pm0.05$	$0.109\pm0.05$
313.15	$107.26\pm0.05$	$107.38\pm0.05$	$0.127\pm0.06$

Примечание.  $(\partial V_{\phi}^0 / \partial T)_p$  вычислены по соотношению:  $(\partial V_{\phi}^0 / \partial T)_p = \beta + 2T\gamma$ , где  $\beta$  и  $\gamma$  – константы из (9),  $m_{\text{Met}} = 0.0125$  моль кг<sup>-1</sup>.

стоянном давлении для исследуемых тройных растворов  $(\partial V_{\varphi}^{0}/\partial T)_{p}$ , положительные значения которых указывают на высвобождение электрострикционно сжатой воды из гидратных сфер цвитттер-ионов Met и анионов PA/NA в раствор в процессе их связывания в комплекс, что сопровождается увеличением объема системы.

Влияние растворенного вещества на структуру растворителя может быть оценено с использованием уравнения Хеплера [47]:

$$(\partial C_p^0 / \partial T)_p = -T (\partial^2 V_{\phi}^0 / \partial T^2)_p.$$
(10)

Если значения второй производной  $(\partial^2 V_{\phi}^0 / \partial T^2)_p$ отрицательны, то имеет место структуро-разрушающий эффект растворенного вещества, тогда как положительные значения указывают на его способность укреплять структуру растворителя [47]. Во всех исследуемых растворах параметр  $(\partial^2 V_{\phi}^0 / \partial T^2)_p$  имеет положительные значения: 0.00026 см<sup>6</sup> моль<sup>-2</sup> К<sup>-2</sup> для Меt в буфере, 0.00208 см<sup>6</sup> моль<sup>-2</sup>  $K^{-2}$  для PA в буфере, 0.00360 см<sup>6</sup> моль<sup>-2</sup>  $K^{-2}$ для РА в смеси Met с буфером и 0.00422 см<sup>6</sup> моль<sup>-2</sup> К<sup>−2</sup> для NA в смеси Met с буфером. Следовательно, растворение указанных веществ в буфере или в буферном растворе, содержащем Met, приводит к стабилизации структуры растворителя. Следует отметить, что величина  $(\partial^2 V_{\phi}^0 / \partial T^2)_p$  для NA боль-ше, чем для PA. По-видимому, больший эффект на структуру растворителя оказывает никотиновая кислота, чем ее изомер (РА). При этом буферные системы с PA/NA и Met более структурирова-



**Рис. 3.** Концентрационные зависимости кажущихся мольных объемов ( $V_{\phi}$ ) пиколиновой кислоты (a) и L-метионина (б) в водном буферном растворе при температурах: 288.15 (1), 298.15 (2), 303.15 (3), 308.15 (4), 313.15 K (5).

ны, чем буферные растворы пиколиновой и никотиновой кислот.

Результаты квантово-химического исследования. В представленной работе проведено теоретическое исследование взаимодействия пиколиновой и никотиновой кислот с L-метионином (Met). Квантово-химические расчеты выполнены в пакете программ Gaussian03 [30] методом теории функционала плотности DFT/B3LYP в комбинации с корреляционно-согласованным базисом сс-pVTZ. Соотношение компонентов принималось равным 1:1 для комплексов пиридинкарбоновая кислота — метионин, образуемых в газовой фазе. В этом случае, в отличие от водных растворов, пиридинкарбоновые кислоты присутствуют в молекулярной форме. Следует отметить, что в задачи данной работы не входило выполнение полного теоретического расчета структуры и колебательных характеристик всех конформеров аминокислоты, пиколиновой и никотиновой кислот. Здесь представлены некоторые результаты с использованием метода DFT/B3LYP/cc-pVTZ, чтобы помочь в визуализации и интерпретации экспериментальных данных.

Подобно всем аминокислотам, молекула метионина имеет множество вращательных степеней свободы и, как следствие, большое количество конформеров, близких по энергиям. Результаты исследования конформационного многообразия метионина приведены ранее в работах [48, 49] и были использованы при построении комплекса. Вследствие широкого изучения структуры молекул пиридинкарбоновых кислот, исходная геометрия для РА и NA взята из работ [50, 51]. После



**Рис. 4.** Оптимизированные конфигурации комплексов, образованных молекулами метионина с пиколиновой (а) и никотиновой (б) кислотами в газовой фазе (Gaussian\_03/B3LYP/cc-pVTZ).

этого выполнено построение комплексов метионин—пиридинкарбоновая кислота, проведена оптимизация их геометрии на более высоком уровне теории B3LYP/cc-pVTZ, получены энергии и частоты колебаний, сделан NBO-анализ природы и прочности водородных связей. Структуры наиболее устойчивых конформеров образуемых комплексов приведены на рис. 4. Показано, что между молекулами компонентов комплекса возникают водородные связи.

В рамках NBO-анализа образование H-связи объясняется переносом парциальных отрицательных зарядов (или электронной плотности) от неподеленной пары атома донора (азота или кислорода) на разрыхляющую орбиталь акцептора (связи H–N, H–O) [52, 53]. Величина переноса заряда ( $q_{\rm cr}$ ) должна быть выше 0.01е [52]. Среди геометрических критериев водородной связи одним из основных является расстояние между донором и акцептором, которое должно быть менее 2.5 Å [53].

Установлено, что в образование водородной связи между исследуемыми молекулами вовлекаются две орбитали, соответствующие неподеленным электронным парам атома кислорода карбонильного фрагмента (С=О) метионина, и разрыхорбитали ОН-связи в молекулах ляюшие пиридинкарбоновых кислот. NBO-анализ распределения электронной плотности показал, что геометрические параметры, приведенные в табл. 4. соответствуют промежуточному типу водородной связи, преимущественно электростатического характера [53]. Рассчитаны значения энергии перекрывания (*E*[LP(донор)–BD\*(акцептор)]) и величины перенесенного заряда  $q_{\rm cr}$  с каждой из двух орбиталей кислорода (донора) на разрыхляющую орбиталь связи H–O (акцептора). Значения q<sub>ст</sub> переноса заряда между донором и акцептором. указанные в скобках в табл. 5, в основном удовлетворяют энергетическому критерию образования водородной связи [52]. Таким образом, полученные геометрические и энергетические параметры Н-связи подтверждают наличие достаточно сильной межмолекулярной водородной связи, которая вносит вклад в стабилизацию структуры исследуемых комплексов.

Вместе с тем, существует вероятность образования второй водородной связи между неподе-

Таблица 4. Геометрические параметры водородной связи в комплексах метионина с пиридинкарбоновыми кислотами

Система	<i>r</i> (O…H <sub>0</sub> ), Å	<i>r(</i> O…H <sub>N</sub> ), Å	<i>r</i> (O…O), Å	<i>r</i> (N⋯O), Å	∠(ОН…О), град	∠(NH…O), град
Met-NA	1.741	2.153	2.723	3.103	171.3	155.1
Met-PA	1.762	2.142	2.743	3.098	171.6	156.1

Система	E[LP1(O)-BD*(OH)], кДж/моль $(q_{\rm cr})$	E[LP2(O)-BD*(OH)], кДж/моль $(q_{\rm ct})$	E[LP1(O)-BD*(NH)], кДж/моль $(q_{ct})$	E[LP2(O)-BD*(NH)], кДж/моль $(q_{cr})$	<i>Е</i> <sup>вз</sup> , кДж/моль
Met-NA	30.64 (0.010)	49.15 (0.027)	5.77 (0.002)	5.52 (0.003)	-50.5
Met-PA	28.42 (0.009)	44.08 (0.025)	6.19 (0.002)	5.94 (0.003)	-47.6

Таблица 5. Энергетические параметры взаимодействия метионина с пиридинкарбоновыми кислотами

ленной электронной парой кислорода карбонильного фрагмента (C=O) молекулы пиридинкарбоновой кислоты (донора) и аминогруппой (NH<sub>2</sub>) метионина (акцептора), тем более, что геометрические параметры благоприятствуют этому (табл. 4). Однако энергетический критерий не подтверждает образования достаточно прочной водородной связи (табл. 5). В таком случае, можно говорить лишь о слабой водородной связи между указанными атомами [53].

Изменение энергии взаимодействия ( $\Delta E^{B3}$ ) в процессе образования комплексов Met...РА и Met...NA рассчитывали по уравнению

$$\Delta E^{\rm B3} = E_{\rm Met...PA/NA} - E_{\rm Met} - E_{\rm PA/NA}, \qquad (11)$$

где  $E_{\text{Met...PA/NA}}$  — значение полной энергии оптимизированной структуры комплекса,  $E_{\text{Met}}$  и *E*<sub>РА/NA</sub> – энергии молекул аминокислоты и изомеров (PA, NA), соответственно, полученные путем "single point" вычислений их геометрии в комплексе для газовой фазы. Как видно из табл. 4, энергия взаимодействия более отрицательна для комплекса Met...NA, чем для комплекса Met...PA. По-видимому, это связано с расположением карбоксильной группы и атома азота в пиридиновом кольце. Распределение электронной плотности молекулы изменяется в зависимости от "орто" (в молекуле РА) или "мета" (в молекуле NA) положения карбоксильной группы в ароматическом кольце относительно атома азота [54, 55]. Более удаленное "мета"-положение СООН группы в молекуле NA по сравнению с "орто"-положением в молекуле РА в меньшей степени ограничивает степень миграции электронов кольца к -СООН группе [20, 55]. Кроме того, в молекуле РА возможно образование дополнительной внутримолекулярной водородной связи между атомом азота пиридинового кольца и водородом Н-О фрагмента в карбоксильной группе (типа хелатной формы) [20], что ограничивает возможность взаимодействия РА с аминокислотой через Нсвязи. Следовательно, образование комплекса Met...NA энергетически более выгодно, чем Met...PA.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами денсиметрии исследованы молекулярные взаимодействия в водных буферных растворах, содержащих метионин и пиридинкарбоновую кислоту (PA, NA) при разных температурах. Определены кажущиеся ( $V_{\varphi}$ ) и парциальные

 $(V_{0}^{0})$  молярные объемы, а также предельные кажу-

щиеся молярные объемы переноса ( $\Delta_{tr}V_{\phi}^{0}$ ) пиридинкарбоновых кислот из буфера в буферный раствор, содержащий аминокислоту. Показано, что нелинейный характер концентрационных зависимостей  $V_{\phi} = f(m)$  в тройных системах (PA– Met–буфер) и (NA–Met–буфер) свидетельствует об образовании молекулярного комплекса со стехиометрией Met к PA/NA как ~1 : 1. Полученные

положительные значения параметров  $(\partial V_{\phi}^0/\partial T)_p$ ,  $(\partial^2 V_{\phi}^0/\partial T^2)_p \, u \, \Delta_{tr} V_{\phi}^0$  свидетельствуют о существенном вкладе электростатических, сольватационных эффектов и водородных связей во взаимодействие между растворенными веществами. Показано, что NA оказывает больший структурноукрепляющий эффект на растворитель, чем ее изомер PA. Буферные растворы, содержащие PA/NA и Met, более структурированы, чем рас-

творы пиколиновой и никотиновой кислот в буфере. Таким образом, добавление пиридинкарбоновой кислоты вызывает уменьшение склонности молекул Met к агрегации с PA и увеличение к агрегации с NA в буферных растворах.

Методом квантовой химии (DFT/B3LYP/ccpVTZ) проведено моделирование комплексов метионина с молекулами пиколиновой и никотиновой кислот. Определены строение и энергии образования двух комплексов Met...PA и Met...NA в газовой фазе. Образование комплекса Met...NA энергетически более выгодно, чем Met...PA. Показано, что более стабильный комплекс характеризуется наличием прочной межмолекулярной водородной связи.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Правительства Ивановской области РФ в рамках научного проекта № 18-43-370018. Измерения плотности выполнены на оборудовании центра коллективного пользования "Верхневолжский региональный центр физикохимических исследований" ИХР РАН (http://www.isc-ras.ru/ru/struktura/ckp).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Nain A.K., Pal R., Droliya P. // J. Chem. Thermodynamics. 2016. V. 95. P. 77.
- 2. Zhang J., Zhu C., Ma Y. // Ibid. 2017. V. 111. P. 52.
- Lianga P., Zhengb J., Daia Sh. et al. // J. Control. Release. 2017. V. 260. P. 22.
- Ahmad I., Anwar Z., Ali S.A. et al. // J. Photochem. Photobiol. B: Biology. 2016. V. 157. P. 113.
- Koch-Weser J., Sellers E.M. // N. Engl. J. Med. 1976. V. 294. P. 311.
- Kumar A., Rani R., Saini B., Bamezai R.K. // J. Solution Chem. 2017. V. 46. P. 931.
- Patyar P., Kaur G., Kaur T. // J. Solution Chem. 2018. V. 47. P. 2039.
- 8. EI-Dossoki F.I. // Ibid. 2015. V. 44. P. 264.
- Landaeta V.R., Barrera Y., Del Carpio E. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2018. V. 474. P. 297.
- 10. Заводинский В.Г., Гниденко А.А., Давыдова В.Н. // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. 2003. № 2. С. 11.
- 11. Zhang Y., Yang J., Fan H., Li Ch. // J. Mol. Struct.: Theochem. 2010. V. 951. Iss. 1–3. P. 21.
- 12. Тюкавкина Н.А., Бауков Ю.И., Зурабян С.Э. Биоорганическая химия. М.: Просвещение, 2010. 416 с.
- Brosnan J.T., Brosnan M.E. // J. Nutr. 2006. V. 136. P. 1636S.
- 14. Sharma S., Gomes J. // Eng. Life Sci. 2001. V. 1. P. 69.
- Vale J.A., Meredith T.J., Goulding R. // Arch. Intern. Med. 1981. V. 141. P. 394.
- Meininger V., Flamier A., Phan T. et al. // Rev. Neurol. 1982. V. 138. P. 297.
- 17. *Campbell J.W., Goldstein L.* (Eds.). Nitrogen Metabolism and Environment. London: Academic Press, 1972.
- Ziemer S.P., Woolley E.M. // J. Chem. Thermodynamics. 2007. V. 39. P. 493
- Świderski G., Kalinowska M., Wojtulewski S., Lewandowski W. // Spectrochim. Acta. Part A: Mol. Biomol. Spectrosc. 2006. V. 64. P. 24.
- Miyagawa M., Alai N., Nakata M. // J. Mol. Structure. 2015. V. 1086. P. 1.
- Wettergren Y., Carlsson G., Odin E., Gustavsson B. // Cancer. 2012. V. 6. P. 2935.
- Fernandez-Pol J.A., Klos D.J., Hamilton P.D. // Anticancer Res. 2001. V. 21. P. 3773.
- 23. *Grant R.S., Coggan S.E., Smythe G.A.* // Int. J. Tryptophan Res. 2009. V. 2. P. 71.
- Datta D., Uslu H., Kumar S. // Chem. Eng. Res. Design. 2015. V. 95. P. 105.
- 25. Evans G.W., Johnson E.C. // J. Nutr. 1981. V. 111. P. 68.
- 26. Broadhurst C.L., Domenico P. // Diabetes Technol. Ther. 2006. V. 8. P. 677.
- Sarkar K., Roy M.N. // Indian J. Adv. Chem. Sci. 2018.
   V. 6. P. 96.
- Świderski G., Kalinowska M., Wilczewska A.Z. et al. // Polyhedron. 2018. V. 150. P. 97.
- Tyunina E.Yu., Smirnov V.I., Tarasova G.N. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2020. V. 94. P. 2238.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 96 № 1 2022

- Frisch M.J., Truck G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.15.SDD, Gaussian 03, Revision B.03.
- Лыткин А.И., Черников В.В., Крутова О.Н. и др. // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 5. С. 717.
- 32. Ashton L.A., Bullock J. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1. 1982. V. 78. P. 1177.
- Lytkin A.I., Badelin V.G., Krutova O.N. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2019. V. 89. P. 2235.
- 34. Sharma V.K., Zinger A., Millero F.J., De Stefano C. // Biophys. Chem. 2003. V. 105. P. 79.
- Gonçalves E.M., Joseph A., Conceição A.C.L., Minas da Piedade M.E. // J. Chem. Eng. Data. 2011. V. 56. P. 2964.
- Liang Y., Noda L.K., Sala O. // J. Mol. Struct. 2000. V. 554. P. 271.
- Бородин В.А., Васильев В.П., Козловский Е.В. Математические задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1985. С. 219.
- Badeline V.G., Tyunina E.Y., Mezhevoi I.N., Tarasova G.N. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2013. V. 87. P. 1306.
- Tyunina E.Yu., Badelin V.G. // J. Solution Chem. 2016.
   V. 45. P. 475.
- 40. *Terekhova I.V., De Lisi R., Lazzara G. et al.* // J. Therm. Anal. Cal. 2008. V. 92. P. 285.
- 41. Zielenkiewicz W., Pietraszkiewicz O., Wszelaka-Rylic M. et al. // J. Solution Chem. 1998. V. 27. P. 121.
- 42. Tyunina E.Yu., Badelin V.G., Mezhevoi I.N. // J. Chem. Thermodynamics. 2019. V. 131. P. 40.
- 43. *Franks F.* Water: A comprehensive treatise. V. 3. New York: Plenum Press., 1973.
- 44. *Gurney R.W.* Ionic processes in solution. New York: McGraw Hill, 1953.
- 45. *Tyunina E.Yu., Badelin V.G., Mezhevoi I.N., Tarasova G.N.* // J. Mol. Liq. 2015. V. 211. P. 494.
- 46. *Tyunina E.Yu., Badelin V.G., Mezhevoi I.N.* // J. Solution Chem. 2017. V. 46. P. 249.
- 47. Hepler L.G. // Can. J. Chem. 1969. V. 47. P. 4613.
- 48. Тюнина В.В., Жабанов Ю.А., Гиричева Н.И. // Тез. докл. VII Всерос. шк.-конф. молодых ученых "Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем" (Крестовские чтения). 12–16 ноября 2012. Иваново: ИХР. 2012. С. 3.
- 49. Tyunina V.V., Krasnov A.V., Tyunina E.Yu. et al. // J. Chem. Thermodynamics. 2019. V. 135. P. 287.
- Singh P., Yadav T.K., Karabacak M. et al. // Spectrochim. Acta A: Molec. Biomolec. Spectrosc. 2012. V. 96. P. 163.
- 51. Vogt N., Marochkin I.I., Rykov A.N. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2018. V. 20. P. 9787.
- Grabowski S.J. // Annu. Rep. Prog. Chem. 2006. V. 102. P. 131.
- Цирельсон В.Г. Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2010. 496 с.
- Koczoń P., Dobrowolski J.Cz., Lewandowski W., Mazurek A.P. // J. Mol. Structure. 2003. V. 655. P. 89.
- Stephenson H.P., Sponer H. // J. Am. Chem. Soc. 1957. V. 79. P. 2050.

# СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 536.912+544.6.018.4+544.353.2

# ИССЛЕДОВАНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И СТРОЕНИЯ 1М РАСТВОРА LiClo<sub>4</sub> В СУЛЬФОЛАНЕ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

© 2022 г. Е. В. Кузьмина<sup>*a*,\*</sup>, Е. В. Карасева<sup>*a*</sup>, В. С. Колосницын<sup>*a*</sup>

<sup>а</sup> Уфимский Институт химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН, 450054, Уфа, Россия

\*e-mail: kuzmina@anrb.ru Поступила в редакцию 29.04.2021 г. После доработки 10.07.2021 г. Принята к публикации 16.07.2021 г.

Оценено влияние силового поля, парциальных зарядов атомов сульфолана и аниона перхлората, а также степени учета заряда противоионов на результаты моделирования физико-химических свойств 1 М раствора LiClO<sub>4</sub> в сульфолане методом молекулярной динамики (MД). При моделировании использованы силовые поля Opslaa, Amber (GAFF), Charmm и Gromos. Наилучшая корреляция между рассчитанными и измеренными физико-химическими свойствами раствора получена при применении силового поля Opslaa, использовании парциальных зарядов, рассчитанных методом B3LYP/aug-cc-pVTZ, и 80%-ном учете зарядов противоионов. Рассчитано координационное число катиона лития по сульфолану: 5.3 при 100%-ном учете зарядов ионов и 4.7 при 80%-ном учете. Показано, что сульфолан координируется с катионом лития одним атомом кислорода сульфоновой группы.

*Ключевые слова*: молекулярная динамика, сульфолан, перхлорат лития, функция радиального распределения, сольват, сольватная оболочка

DOI: 10.31857/S0044453722010174

Развитие современных энергоемких накопителей энергии требует создания электролитных систем с высокой электропроводностью, электрохимической устойчивостью в широком диапазоне электродных потенциалов, находящихся в жидкофазном состоянии как при низких, так и при высоких температурах, дешевых, доступных, безопасных для природы и человека. Разработка новых электролитных систем, обладающих всем комплексом необходимых физико-химических и электрохимических свойств, требует проведения подробных и всесторонних экспериментальных исследований. Однако не всегда результаты экспериментальных исследований оправдывают надежды исследователей – зачастую изученные электролитные системы не отвечают необходимым требованиям. Во многих случаях предварительные теоретические исследования служат важным компонентом поисковых исследований, позволяющим прогнозировать наиболее важные физико-химические свойства электролитных систем, судить об их строении и структурных свойствах, устанавливать взаимосвязи структура свойство.

Для описания физико-химических и структурных свойств растворителей и электролитных систем литиевых и литий-ионных аккумуляторов широко используется метод молекулярной динамики (МД) [1]. Анализ опубликованных данных показывает, что метод МД преимущественно используется для описания строения электролитных растворов, а расчетные величины физикохимических свойств растворов применяют в качестве критерия корректности описания их структурных свойств. Как правило, методом МД рассчитывают плотность [2–7], вязкость [6, 7], электропроводность [3] электролитных растворов, коэффициенты самодиффузии их компонентов [2–7] и числа переноса ионов [5, 6].

Методами МД наиболее подробно изучены растворы электролитов, применяемых в литий-ионных аккумуляторах, — растворы литиевых солей в карбонатных растворителях и/или их смесях [2, 8, 9]. Например, в работе [2] подробно описывается строение сольватов катиона лития в растворах гексафторфосфата лития в этиленкарбонате (ЭК), этилметилкарбонате (ЭМК) и их смеси ЭК/ЭМК (3/7). Несколько меньшее внимание уделено изучению свойств растворов литиевых солей в смеси диоксолана и диметоксиэтана, используемых в качестве электролитов для литий-серных аккумуляторов (например, [6]).

Один из перспективных растворителей для электролитов литий-ионных и литий-серных аккумуляторов – сульфолан (SL). Сульфолан обладает высокой диэлектрической проницаемостью, химической и электрохимической устойчивостью, хорошо растворяет и ионизирует электролитные соли, нетоксичен, пожаро-взрывобезопасен [1, 10-12]. Несмотря на перспективность применения сульфолана в качестве растворителя для электролитных растворов перспективных актеоретическим кумуляторов, исследованиям структуры и физико-химических свойств растворов литиевых солей в сульфолане уделено значительно меньшее внимание [3, 13–15].

Цель настоящей работы — исследование возможности моделирования методами МД физикохимических свойств растворов литиевых солей в апротонных диполярных растворителях и строения сольватных комплексов, влияние параметров моделирования на расчетные значения диэлектрической проницаемости, плотности, вязкости, коэффициентов самодиффузии компонентов раствора и выбор наиболее оптимальных параметров моделирования. В качестве модельного объекта был выбран 1 М раствор LiClO<sub>4</sub> в сульфолане.

### КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

### Моделирование растворов перхлората лития в сульфолане методом классической молекулярной динамики

Моделирование растворов перхлората лития в сульфолане методом классической молекулярной динамики проводили в программном пакете Gromacs version 2019.1 [16]; использовали силовые поля, входящие в программный пакет GRO-MACS: Amber (GAFF) [17, 18], Oplsaa [19], Gromos [20] и Charmm [21].

Недостающие параметры (длины связей, валентные и тетраэдрические углы, заряды) для молекул сульфолана и аниона перхлората рассчитывали в программном пакете Gaussian 09 [22] методом B3LYP/ aug-cc-pVTZ. Выходные файлы с оптимизированным строением молекул или ионов преобразовывали в файлы, поддерживаемые программой Gromacs, с помощью интернет сервисов [23–29]. Парциальные заряды на атомных центрах молекул и анионов рассчитывали методами Маллекена и Мерц–Коллмана. Также парциальные заряды атомных единиц молекул сульфолана брали из [23, 30, 31].

Константы, описывающие силовые поля, рассчитывали с помощью интернет-сервисов [23– 29]. Параметры силовых полей приведены во вспомогательном материале.

Подготовку системы к МД проводили согласно процедуре, описанной в [32]. В бокс размером  $50 \text{ Å} \times 50 \text{ Å} \times 50 \text{ Å}$  с периодическими граничными условиями помещали заданное количество ионов фоновой соли и/или молекул растворителя. Соотношение ионов фоновой соли и молекул растворителя было 1/10 для моделирования 1 М раствора LiClO<sub>4</sub> в сульфолане. После минимизации энергии с критериями сходимости 1000 кДж/моль проводили уравновешивание системы следующим образом. Первоначально уравновешивали систему в изобарно-изотермическом ансамбле (*NPT*) в течение 400 пс при 200 атм и 303 K, затем 20 нс при 1 атм и 303 K.

Для расчета плотности системы выполняли симуляцию в *NPT*-ансамбле для сбора данных 20 нс при 1 атм и 303 К. Для расчета вязкости, коэффициентов самодиффузии, электропроводности выполняли симуляцию в изохорно-изотермическом (*NVT*) ансамбле в течение 10–40 нс.

Время интегрирования составляло 1 фс. Постоянную температуру (T = 303 K) поддерживали термостатом Нозе-Хувера [33, 34] с параметром  $\tau = 0.2$  пс. Давление поддерживали постоянным (1 атм) баростатом Берендсен [35] с параметром  $\tau = 0.2$  пс.

В начальный момент времени атомам придавали случайные (по величине и направлению) скорости, нормированные таким образом, чтобы кинетическая энергия системы соответствовала заданной температуре. Для каждого объекта выполняли несколько последовательных моделирований для подсчета данных и оценки погрешностей. В последовательных моделированиях результаты — статистически независимы и нормально распределены. Погрешность расчета плотности не превышала 0.5%, а электропроводности, коэффициентов диффузии и вязкости — 15%.

Размеры молекул сульфола и аниона перхлората лития рассчитывали в программном пакете Chemcraft version 1.8. Диаметр частиц рассчитывали как диаметр столкновения частиц (collision diameter). Объекты моделирования представлены на рис. 1.

### Анализ данных. Расчет физико-химических свойств растворов

Коэффициенты диффузии рассчитывали с использованием соотношения Эйнштейна [36] из среднеквадратичного смещения атомов из набора начальных положений с помощью пакетов моделирования, реализованных в GROMACS.

Электропроводность рассчитывали двумя методами — из автокорреляционной функции тока (соотношение вращательного и поступательного дипольного момента системы) с помощью аппроксимации Эйнштейна–Гельфанда и по уравнению Нернст–Эйнштейна [3, 37].

**Вязкость** рассчитывали из корреляционной функции поперечного тока с использованием по-



Рис. 1. Объекты моделирования: молекула сульфолана (а), анион перхлората (б) и катион лития (в).

лей поперечного импульса (автокорреляционная функция поперечного тока) с помощью пакетов моделирования, реализованных в GROMACS. Всего учитывали 16 автокорреляционных функций поперечного тока, соответствующих различным *k*-векторам, что дает 16 значений  $\eta$ . Значения  $\eta$  соответствуют  $\eta(k) = \eta_{\infty}(1 - ak^2)$ , что дает сдвиговую вязкость  $\eta_{\infty}$  при k = 0.

Диэлектрическую проницаемость рассчитывали из автокорреляционной функции полного дипольного момента системы.

Координационное число молекул типа *i* в первичной сольватной оболочке, окружающей одиночную частицу *j*, рассчитывали интегрированием радиальной функции распределения с помощью пакетов моделирования, реализованных в GROMACS.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### Выбор силового поля для моделирования растворов литиевых солей на примере 1 М раствора LiClO<sub>4</sub> в сульфолане

Хорошо известно, что параметры силовых полей оказывают существенное влияние на результаты расчетов физико-химических свойств жидкостей. Парциальные заряды атомных центров молекулы сульфолана, используемые при моделировании методом МД в различных силовых полях, представлены в табл. 1S вспомогательных материалов.

Расчеты физико-химических свойств сульфолана, выполненные с применением различных силовых полей, показали, что ни одно из полей не позволяет одновременно рассчитать близкие к экспериментальным значения диэлектрической проницаемости, плотности и вязкости (табл. 1). Рассчитанное значение диэлектрической проницаемости сульфолана наиболее близко к экспериментально определенному при применении силовых полей Amber и Opslaa, плотности – Oplsaa, а вязкости – Gromos и Charmm.

В табл. 2 суммированы усредненные данные рассчитанных значений физико-химических свойств 1 М раствора перхлората лития в сульфолане с применением силовых полей, входящих в пакет GROMACS. Наиболее близки к измеренным рассчитанные величины плотности и вязкости 1 М раствора LiClO<sub>4</sub> в сульфолане при использовании силовых полей Gromos и Amber (табл. 2). При использовании силовых полей Opslaa и Charm рассчитанные величины плотности и вязкости отличаются не более, чем на 30% от измеренных. Также близки к измеренным (меньше

Таблица 1. Влияние силового поля на результаты расчетов физико-химических свойств сульфолана при 303 К методом молекулярной динамики

Силовое поле	ε	<i>d</i> , г/мл	η, мПа с
Эксперимент	43.26	1.27	10.28
Gromos	11.6	1.41	9.8
Oplsaa	46.6	1.275	18
Amber	40.4	1.29	20
Charmm	5.1	1.12	9.6

Обозначения:  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость, d – плотность,  $\eta$  – вязкость.

Силовое поле	$\sigma \times 10^3$ ,	$Ommetamma^{-1} cmmetamma^{-1}$		$D \times 10^{6},  \text{cm}^{2}/\text{c}$	m	1 - /	
	Ι	II	Li <sup>+</sup>	$ClO_4^-$	SL	<b>п</b> , мпа с	<i>u</i> , 1/MJI
Эксперим. [28]	2.54		0.426	0.426 n/a		30	1.314
Gromos	0.006	0.002	0.001	0.002	0.008	25	1.310
Oplsaa	1.23	1.61	0.106	0.323	0.340	39	1.343
Amber	0.015	0.560	0.03	0.05	0.07	29	1.311
Charmm	0.55	0.47	0.0252	0.0753	0.060	23	1.294

**Таблица 2.** Влияние силового поля на результаты расчетов физико-химических свойств 1 М раствора LiClO<sub>4</sub> в сульфолане при 303 К (методы: I – Эйнштейна–Гельфанда, II – Нернста–Эйнштейна)

Обозначения:  $\sigma$  – удельная электропроводность, D – коэффициент самодиффузии,  $\eta$  – вязкость, d – плотность.

в 2–3 раза) значения электропроводности и коэффициентов диффузии, рассчитанные при использовании силового поля Opslaa. Таким образом, наилучшие результаты моделирования физико-химических свойств 1 М раствора LiClO<sub>4</sub> в сульфолане методом МД достигаются при применении силового поля Opslaa.

### Структура сольватных оболочек катиона лития

Функция радиального распределения (ФРР) описывает статистически усредненные структурные свойства сольватов в растворах электролитов. ФРР подразумевает двумерное распределение вероятностей нахождения частицы (молекул растворителя, ионов или отдельных их атомов) на расстоянии r от эталонной частицы. Положение первого максимума функции радиального распределения атомов молекул растворителя и противоионов вокруг катионов лития соответствует расстоянию между катионом лития и его первой сольватной оболочкой.

Выбор силового поля при моделировании 1 М раствора перхлората лития в сульфолане оказывает существенное влияние на форму ФРР (рис. 2a). Так, например, положение первого пика (и его высота) на кривой ФРР, описывающей распределение атомов кислорода молекул сульфолана вокруг катионов лития, изменяются следующим образом: Amber — 0.198 нм (45), Opslaa — 0.192 нм (42), Charmm — 0.146 нм (15) и Gromos — 0.414 нм (2.8).

Известно, что первая сольватная оболочка катиона лития обычно располагается на расстоянии 1.7—2.1 нм [2]. Расчетные величины расстояния между катионом лития и атомами кислорода сульфолана при использовании силовых полей Amber и Opslaa соответствуют этому диапазону. Расстояние между катионом лития и атомами кислорода молекул сульфолана, рассчитанное с применением силового поля Gromos, составляет



**Рис. 2.** Влияние силового поля на функции радиального распределения атомов кислорода, входящих в молекулы сульфолана (а) и аниона перхлората (б), вокруг катиона  $\text{Li}^+$  в 1M LiClO<sub>4</sub> в сульфолане; *1* – Amber, *2* – Opslaa, *3* – Charmm, *4* – Gromos.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 96 № 1 2022

Атом 1*		2** 3 [25]		4 [27]	
Cl	+1.032	+0.880	+0.816	+2.3143	
0104	-0.508	-0.470	-0.454	-0.6528	

Таблица 3. Парциальные заряды (усл. ед.) на атомных центрах аниона перхлората

\* Рассчитаны в этой работе в программном продукте Gauss09 методом Мерц-Коллмана.

\*\* Рассчитаны в этой работе в программном продукте Gauss09 методом Маллекена.

0.41 нм, что существенно больше расстояния между катионом лития и его первичной сольватной оболочкой. В случае применения силового поля Charmm рассчитанное расстояние между катионом Li<sup>+</sup> и атомами кислорода сульфолана меньше расстояния до первой сольватной оболочки катиона лития и составляет 0.146 нм.

Выбор силового поля также оказывает влияние на форму кривых ФРР, описывающих распределение атомов кислорода, входящих в состав аниона  $ClO_4^-$ , вокруг катиона лития Li<sup>+</sup> (рис. 26). Положение первого пика на кривой ФРР Li-ClO<sub>4</sub>, рассчитанной на основе результатов моделирования МД в силовых полях Gromos и Charmm, существенно отличается от положения аналогичных пиков, рассчитанных в силовых полях Opslaa и Amber, и выходит за диапазон размещения первой сольватной оболочки катиона лития. Положения первых пиков и их высоты кри-ΦΡΡ вых  $Li - O(ClO_{4})$ составляют при использовании силового поля Amber - 0.202 нм (15), Opslaa – 0.238 нм (2.7), Charmm – 0.144 нм (7.7) и Gromos – 0.412 нм (7.5).

Существенное отличие форм и положений максимумов кривых функций радиального распределения Li–O(SL) и Li–O(ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>), рассчитанных на основе результатов моделирования МД в силовых полях Gromos и Charm, указывает на некорректное описание взаимодействий катионов лития с анионами перхлората и молекулами сульфолана. На основе анализа рассчитанных величин физико-химических свойств сульфолана и 1 М раствора LiClO<sub>4</sub> в сульфолане, а также функций радиального распределения вокруг катиона лития атомов кислорода сульфолана и аниона перхлората для дальнейшей работы нами было выбрано силовое поле Opslaa.

# Влияние распределения зарядов на атомных центрах компонентов раствора на физикохимические свойства 1 М раствора LiClO<sub>4</sub> в сульфолане

Характер распределения зарядов на атомных центрах растворителей и анионов неизбежно будет влиять на рассчитанные значения физико-химических свойств электролитных систем. Поэтому нами было изучено влияние величин парциальных зарядов атомных центров молекул сульфолана и анионов перхлората на результаты расчетов физико-химических свойств 1M раствора LiClO<sub>4</sub> в сульфолане. Использованные в расчетах величины зарядов атомных центров перхлоратного аниона и сульфолана приведены в табл. 3 и 4.

Следует отметить, что свойства сульфолана, рассчитанные в работах [3, 29, 31] с применением зарядов атомных центров, представленных в табл. 4, очень хорошо совпадали с измеренными величинами. Однако наши исследования показали, что при моделировании свойств 1 М раствора LiClO<sub>4</sub> в сульфолане значения зарядов атомных центров сульфолана оказывают более сильное влияние на результаты расчетов (табл. 5). Независимо от используемых величин зарядов атомных центров расчетные величины плотности 1 М раствора LiClO<sub>4</sub> в сульфолане близки между собой (разброс значений не превышает 4%) и близки к экспериментально измеренным (табл. 5). Однако при расчете транспортных свойств (вязкости, электропроводности и коэффициентов самодиффузии) разброс рассчитанных значений достигает 350-400%.

Наиболее близки к измеренным величинам физико-химических свойств 1 М раствора LiClO<sub>4</sub> в сульфолане (табл. 5) рассчитанные с зарядами

Атом	1 [2, 23]	2*	3 [3]	4 [29]	5 [31]	6 [27]
S	+0.8412	+0.942	+1.1744	+1.560	+1.067020	+1.3007
O1, O2	-0.5093	-0.554	-0.5711	-0.780	-0.562630	-0.5649
C1, C4	-0.1759	-0.175	-0.4274	-0.120	-0.324400	-0.5095
C2, C3	-0.0400	-0.032	-0.1517	-0.120	-0.135542	-0.1572
H1, H2, H7, H8	+0.0138	+0.045	+0.1134	+0.060	+0.102144	+0.1135
H3, H4, H5 H6	+0.0485	+0.100	+0.1680	+0.060	+0.142387	+0.1749

Таблица 4. Парциальные заряды (усл. ед.) на атомных центрах молекулы сульфолана

\* Рассчитаны в этой работе в программном продукте Gauss09 методом Маллекена.

Распределе	ение заряда	$\sigma \times 10^3$ , C	$M^{-1} c M^{-1}$	$D  imes 10^6$ , см <sup>2</sup> /с				
$ClO_4^-$	SL	Ι	II	Li <sup>+</sup>	$ClO_4^-$	SL	<i>d</i> , г/мл	η, мПа с
Экспери	мент [30]	2.	54	0.426	n/a	0.509	1.314	30
1	1	0.10	0.18	0.042	0.075	0.075	1.304	3
	2	0.29	0.14	0.011	0.027	0.017	1.299	6
	3	0.56	0.34	0.035	0.058	0.102	1.306	9
	4	0.53	0.67	0.048	0.132	0.208	1.342	4
	5	0.23	0.74	0.062	0.138	0.050	1.308	5
	6	0.12	0.59	0.024	0.156	0.273	1.165	4
2	1	0.02	0.18	0.023	0.027	0.163	1.295	14
	2	0.02	0.01	0.015	0.026	0.029	1.311	3
	3	0.16	0.06	0.011	0.021	0.057	1.300	3
	4	1.23	1.61	0.106	0.343	0.350	1.343	39
	5	0.17	0.16	0.010	0.033	0.039	1.309	19
	6	0.14	0.26	0.036	0.044	0.320	1.18	6
3	1	0.33	0.42	0.048	0.068	0.1065	1.323	16
	2	0.34	0.24	0.017	0.47	0.059	1.311	9
	3	0.45	0.23	0.015	0.048	0.121	1.308	15
	4	0.54	0.48	0.040	0.091	0.130	1.344	11
	5	0.18	0.13	0.008	0.027	0.033	1.307	55
	6	0.16	0.14	0.016	0.029	0.260	1.161	5
4	1	2.37	7.30	0.268	1.770	1.330	1.221	10
	2	0.214	0.070	0.036	0.166	0.136	1.295	32
	3	0.325	0.540	0.014	0.135	0.065	1.304	11
	4	0.358	1.390	0.065	0.318	0.191	1.288	4
	5	0.106	0.065	0.020	0.158	0.077	1.299	20
	6	0.216	0.121	0.032	0.332	0.149	1.178	7

**Таблица 5.** Физико-химические свойства 1 М раствора LiClO<sub>4</sub> в сульфолане (методы: I – Эйнштейна–Гельфанда, II – Нернста–Эйнштейна)

на атомных центрах перхлората (представленными в колонке 2 табл. 3) и сульфолана (колонка 4 табл. 4). Для дальнейших расчетов использовали эти заряды на атомных центрах сульфолана и аниона перхлората.

В неполяризуемых силовых полях переоцениваются межионные взаимодействия [38–40]. Это приводит к занижению расчетных величин электропроводности и коэффициентов самодиффузии. Для нивелирования данного эффекта заряды катионов и анионов растворенных солей уменьшают обычно на 10–30% [38–40]. С целью более точного описания свойств и строения 1 М раствора перхлората лития в сульфолане нами было выполнено моделирование растворов методом МД с применением указанного подхода – заряды катиона лития и аниона перхлората были уменьшены до 70, 80 и 90%. Уменьшение зарядов катиона и аниона привело к увеличению расчетных величин электропроводности и коэффициентов самодиффузии (табл. 6). Рассчитанная электропроводность 1 М раствора LiClO<sub>4</sub> в сульфолане и коэффициент самодиффузии катиона лития стали сопоставимы с измеренными величинами. Однако рассчитанный коэффициент самодиффузии сульфолана стал в 4–5 раз выше измеренного.

Электропроводность растворов перхлората лития в сульфолане, рассчитанная по уравнению Эйнштейна—Гельфанда, ниже рассчитанной по уравнению Нернста—Эйнштейна. Это может быть объяснено тем, что уравнение Эйнштейна— Гельфанда учитывает все взаимодействия: анион—анион, анион—катион и катион—катион, в то время как уравнение Нернста—Эйнштейна учитывает только самодиффузию ионов [37].

Таблица 6. Влияние учета величин заряда катиона лития и аниона перхлората на расчетные величины физикохимических свойств 1 М раствора LiClO<sub>4</sub> в сульфолане (методы: I – Эйнштейна–Гельфанда, II – Нернста–Эйнштейна)

Заряд, %	$\sigma \times 10^3$ , Ом <sup>-1</sup> см <sup>-1</sup>			$D \times 10^{6},  \mathrm{cm}^{2}/\mathrm{c}$	η,	d p/pro	
	Ι	II	Li <sup>+</sup>	$ClO_4^-$	SL	мПа с	<i>а</i> , т/мл
Эксперимент [30]	2.54		0.426	n/a	0.509	30	1.314
100	1.23	1.61	0.11	0.34	0.35	39	1.343
90	2.48	7.66	0.72	1.33	2.35	26	1.324
80	2.24	7.65	0.57	1.49	2.24	18	1.321
70	1.20	11.06	1.04	1.99	2.58	12	1.316

Независимо от доли учета зарядов катиона лития и аниона перхлората коэффициенты самодиффузии компонентов 1 М раствора LiClO<sub>4</sub> в сульфолане уменьшаются в ряду  $D_{\rm SL} > D_{\rm ClO_4} > D_{\rm Li}$ .

Согласно уравнению Стокса—Эйнштейна, коэффициент диффузии частицы обратно пропорционален ее радиусу и вязкости раствора. Диаметр сольватного катиона лития больше диаметра сульфолана и аниона перхлората. Таким образом, тот факт, что коэффициент самодиффузии катиона лития меньше коэффициента диффузии сульфолана, указывает на то, что катион лития в 1 М растворе перхлората лития в сульфолане переносится в сольватированном виде.

# Строение 1 М раствора перхлората лития в сульфолане (структура сольватных оболочек катиона лития)

Для более детального исследования строения раствора перхлората лития в сульфолане были построены функции радиального распределения атомов кислорода и серы сульфолана и атомов кислорода и хлора перхлоратного аниона вокруг катиона лития.

Учет заряда катиона лития и аниона перхлората не оказывает влияния на форму функций радиального распределения атомов кислорода и серы сульфолана вокруг катиона лития (рис. 3), поэтому ФРР показаны только для 100%-ного учета заряда. На ФРР атомов кислорода сульфолана вокруг катиона лития наблюдаются два пика (рис. 3): первый узкий четкий при 0.19 нм и второй уширенный при 0.41 нм. Расстояние между положениями максимумов пиков (0.22 нм) сопоставимо с расстоянием между атомами кислорода в молекуле сульфолана (0.256 нм). Это указывает на то, что второй нечеткий уширенный пик на кривой ФРР Li–O(SL) обусловлен вторым атомом кислорода той же молекулы сульфолана. Поскольку молекула сульфолана может ориентироваться под разными углами по отношению к катиону лития, второй пик – уширенный с нечетким максимумом.

На кривой ФРР Li–S(SL) наблюдается только один узкий максимум при 0.33 нм, положение которого смещено относительно положения максимума ФРР Li–O на 0.14 нм, что сопоставимо с длиной связи S–O (0.148 нм). Это подтверждает то, что катион лития взаимодействует лишь с одним атомом кислорода сульфолана, а второй атом кисло-



Рис. 3. Функция радиального распределения атомов О и S сульфолана (а) и ее интеграл (б).

в 1 М растворе LiClO <sub>4</sub> в сульфолане							
Заряд ионов, %	01	02	O (BCe)	S			
100	2.67	2.67	5.34	5.35			
90	2.37	2.37	4.74	4.67			
80	2.34	2.34	4.68	4.71			
70	2.14	2.14	4.28	4.27			

**Таблица 7.** Координационное число катиона лития, рассчитанное по атомам кислорода и серы сульфолана в 1 M растворе LiClO<sub>4</sub> в сульфолане

рода не участвует в сольватации катиона лития и обращен в противоположную от него сторону.

ФРР второго атома кислорода сульфолана вокруг катиона лития полностью совпадает с ФРР первого атома кислорода сульфолана (рис. 3). Это указывает на одинаковую вероятность сольватации катиона лития первым или вторым атомом кислорода сульфолана, что подтверждается равнозначностью рассчитанных координационных чисел катиона лития по атомам кислорода (табл. 7). Координационное число катиона лития по каждому атому кислорода составило 2.67 при 100%ном учете зарядов ионов (табл. 7). Общее координационное число катиона лития по обоим атомам кислорода составляет 5.34, а координационное число Li<sup>+</sup> по атомам серы — 5.35. Таким образом, наиболее вероятное расстояние Li—O в районе 0.2 нм совместно с координационным числом, равным 5.3, свидетельствует об образовании достаточно структурированной первой сольватной оболочки катиона Li<sup>+</sup> в растворе перхлората в сульфолане. Рассчитанные величины координационного числа лития согласуются с литературными данными. Обычно координационное число катиона лития в электролите изменяется в диапазоне 4—5 [41]. Уменьшение доли заряда ионов привело к снижению рассчитанных координационных чисел катиона лития по атомам кислорода и серы сульфолана (табл. 7).

Формы ФРР различных атомов кислорода перхлоратного аниона различны (рис. 4): отличаются высоты пиков, максимумы которых расположены на расстояниях 0.21 и 0.46 нм от Li<sup>+</sup>, а высота третьего пика ФРР (при 0.76 нм) примерно одинакова для всех атомов кислорода перхлоратного аниона. На кривой ФРР атома хлора вокруг катиона лития находятся два пика, максимумы которых расположены при 0.36 и 0.66 нм. Это может указывать на то, что перхлоратный анион мо-



**Рис. 4.** Радиальные функции распределения атомов кислорода и хлора перхлоратного аниона вокруг катиона лития в 1 М растворе LiClO<sub>4</sub> в сульфолане (а, в) и их интегралы (б, г).

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 96 № 1 2022

Заряд ионов,%	01	02	O3	O4	O(BCe)	Cl
100	0.001	0.002	0.002	0.001	0.006	0.164
90	0	0.005	0.004	0.001	0.01	0.110
80	0	0	0	0	0	0
70	0	0	0	0	0	0

Таблица 8. Координационное число катиона лития по аниону перхлората в 1 М растворе LiClO<sub>4</sub> в сульфолане

жет входить как в первую, так и во вторую сольватные оболочки катиона лития.

Учет зарядов ионов оказывает существенное влияние на формы ФРР атомов кислорода и хлора аниона перхлората вокруг катиона лития (рис. 4). Соотношение высот первого пика с высотами второго и третьего на кривых ФРР  $O(ClO_4^-)-Li$ уменьшается с уменьшением доли заряда ионов в растворе. В случае 70 и 80% от зарядов ионов на кривой функции радиального распределения первый и второй пики практически исчезают. Аналогичным образом исчезает первый пик на кривой ФРР  $Cl(ClO_4^-)-Li$ . С уменьшением доли заряда ионов взаимодействие катиона лития и аниона перхлората лития ослабевает.

На кривых интеграла функций радиального распределения  $O(ClO_4^-)$ —Li отсутствуют плато (рис. 4). Это указывает на то, что расположение перхлората в первой сольватной оболочке катиона лития не структурировано в отличие от молекул сульфолана.

Уменьшение доли зарядов ионов привело к снижению рассчитанных координационных чисел катиона лития по атомам кислорода и хлора аниона перхлората (табл. 8).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Оценено влияние силового поля на результаты моделирования физико-химических свойств 1 М раствора LiClO<sub>4</sub> в сульфолане методом молекулярной динамики. Моделирование свойств 1 М раствора LiClO<sub>4</sub> в сульфолане выполнено с применением силовых полей Opslaa, Amber (GAFF), Charmm и Gromos. Наилучшие результаты расчетов получены при применении силового поля Opslaa.

Показано существенное влияние парциальных зарядов атомов сульфолана и аниона перхлората, а также степени учета заряда противоионов

(Li<sup>+</sup> и ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>) на результаты моделирования свойств растворов 1 М LiClO<sub>4</sub> в сульфолане. Наилучшая корреляция между рассчитанными и измеренными физико-химическими свойствами раствора была получена при использовании парциальных зарядов, рассчитанных методом B3LYP/ aug-cc-pVTZ, и 80%-ном учете зарядов противоионов. Рассчитаны координационные числа катиона лития в 1 М LiClO<sub>4</sub> в сульфолане. Координационное число катиона лития составило 5.3 при 100%-ном учете зарядов ионов и 4.7 при 80%-ном учете. Показано, что сульфолан координируется с катионом лития одним атомом кислорода сульфоновой группы.

Квантово-химические расчеты выполнены на оборудовании ЦКП "Химия" УфИХ РАН и РЦКП "Агидель" УФИЦ РАН.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (совместный проект с Государственным фондом естественных наук Китая, NSFC), проект RSF-NSFC №21-43-00006 "Ион-сольватные комплексы полисульфидов лития и их электрохимическое поведение в литий-серных аккумуляторах".

Настоящая статья не содержит каких-либо исследований с использованием животных и людей в качестве объектов.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Electrolytes for Lithium and Lithium-Ion Batteries / Ed. by T. R. Jow, K. Xu, O. Borodin, M. Ue. Modern Aspects of Electrochemistry, Springer, 2014. P. 476. https://doi.org/10.1007/978-1-4939-0302-3
- Ong M.T., Verners O., Draeger E.W. et al. // J. Phys. Chem. B. 2015. V. 119. I. 4. P. 1535. https://doi.org/10.1021/jp508184f
- Kumar G., Kartha T.R., Mallik B.S. // J. Phys. Chem. C. 2018. V. 122. I. 46. P. 26315. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b06581
- Nakanishi A., Ueno K., Watanabe D. et al. // J. Phys. Chem. C. 2019. V. 123. P. 14229. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b02625
- Shim Y. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2018. V. 20. 28649. https://doi.org/10.1039/c8cp05190a
- Park C., Kanduč M., Chudoba R. et al. // J. Power Sources. 2018. V. 373. P. 70. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.10.081
- Yamaguchi T., Yamada H., Fujiwara T. et al. // J. Mol. Liq. 2020. V. 312. 113288. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113288
- Lim J., Lee K.-K., Liang C. et al. // J. Phys. Chem. B. 2019. V. 123. P. 6651. https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.9b02026
- Boyer M.J., Vilc *iauskas L., Hwang G.S.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2016. V. 18. 27868. https://doi.org/10.1039/c6cp05140e
- Karaseva E.V., Kuzmina E.V., Kolosnitsyn D.V. et al. // Electrochim. Acta. 2019. V. 296. P. 1102. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.11.019

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 96 № 1 2022

95

- 11. Sheina L.V., Kuz'mina E.V., Karaseva E.V. et al. // Russ. J. App. Chem. 2018. V. 91. I. 9. P. 1427.
- 12. Borchardt L., Oschatz M., Kaskel S. // Chem. Eur. J. 2016. V. 22. P. 7324. https://doi.org/10.1002/chem.201600040
- 13. Alvarado J., Schroeder M.A., Zhang M. et al. // Materials Today. 2018. V. 21. P. 341. https://doi.org/10.1016/j.mattod.2018.02.005
- 14. Lourenço T.C., Zhang Y., Costa L.T. et al. // J. Chem. Phys. 2018. V. 148. 193834. https://doi.org/10.1063/1.5016276
- 15. Mukherii S., Avula N.V.S., Balasubramanian S. // ACS Omega. 2020. V. 5. P. 28285. https://doi.org/10.1021/acsomega.0c04243
- 16. van der Spoel D., Lindahl E., Hess B. et al. // J. Comput. Chem. 2005. V. 26. I. 16. P. 1701. https://doi.org/10.1002/jcc.20291
- 17. Cornell W.D., Cieplak P., Bayly C.I. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1995. V. 117. P. 5179. https://doi.org/10.1021/ja00124a002
- 18. Wang J., Wolf R.M., Caldwell J.W. et al. // J. Comput. Chem. 2004. V. 25. I. 9. P. 11157. https://doi.org/10.1002/jcc.20035
- 19. Jorgensen W.L., Tirado-Rives J. // J. Am. Chem. Soc. 1988, V. 110, P. 1657. https://doi.org/10.1021/ja00214a001
- 20. Schmid N., Eichenberger A.P., Choutko A. et al. // Eur. Biophys J. 2011. V. 40. I. 7. P. 843. https://doi.org/10.1007/s00249-011-0700-9
- 21. Bjelkmar P., Larsson P., Cuendet M.A. et al. // J. Chem. Theory Comput. 2010. V. 6. I. 2. P. 459. https://doi.org/10.1021/ct900549r
- 22. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Petersson G.A., Nakatsuji H., Li X., Caricato M., Marenich A., Bloino J., Janesko B.G., Gomperts R., Mennucci B., Hratchian H.P., Ortiz J.V., Izmaylov A.F., Sonnenberg J.L., Williams-Young D., Ding F., Lipparini F., Egidi F., Goings J., Peng B., Petrone A., Henderson T., Ranasinghe D., Zakrzewski V.G., Gao J., Rega N., Zheng, Liang W., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Throssell K., Montgomery Jr. J.A., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Keith T., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Millam J.M., Klene M., Adamo C., Cammi R., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Farkas O., Foresman J.B., Fox D.J., Gaussian 09, Revision C, Gaussian, Inc.,

- 23. Malde A.K., Zuo L., Breeze M. et al. // J. Chem. Theory Comput. 2011. V. 7. P. 4026. https://doi.org/10.1021/ct200196m
- 24. http://www.swissparam.ch / Zoete V., Cuendet M.A., Grosdidier A. et al. SwissParam, a Fast Force Field Generation Tool For Small Organic Molecules, to be submitted.
- 25. Jorgensen W.L., Tirado-Rives J. // PNAS. 2005. V. 102. P. 6665. https://doi.org/10.1073/pnas.0408037102
- 26. Dodda L.S., Vilseck J.Z., Tirado-Rives. J. et al. // J. Phys. Chem. B. 2017. V. 121. I. 15. P. 3864. https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.7b00272
- 27. Dodda L.S., Cabeza de Vaca I., Tirado-Rives J. et al. // Nucleic Acids Research. 2017. V. 45. I. W1. P. W331.
- 28. URL: http://erg.biophys.msu.ru/wordpress/archives/32
- 29. Malde A.K., Zuo L., Breeze M. et al. // J. Chem. Theory Comput. 2011. V. 7. P. 4026. https://doi.org/10.1021/ct200196m
- 30. Dokko K., Watanabe D., Ugata Y. et. al. // J. Phys. Chem. B. 2018. V. 122. I. 47. P. 10736. https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.8b09439
- 31. Mukherji S., Avula N.V.S., Balasubramanian S. // ACS Omega, 2020, V. 5, P. 28285. https://doi.org/10.1021/acsomega.0c04243
- 32. Yamaguchi T., Yamada H., Fujiwara T. et al. // J. Mol. Lig. 2020. V. 312. 113288. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113288
- 33. Nose S. // Mol. Phys. 1984. V. 52. P. 255. https://doi.org/10.1080/00268978400101201
- 34. Hoover W.G. // Phys. Rev. A. 1985. V. 31. P. 1695. https://doi.org/10.1103/PhysRevA.31.1695
- 35. Berendsen H.J.C., Postma J.P.M., van Gunsteren W.F. et al. // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. I. 8. P. 3684. https://doi.org/10.1063/1.448118
- 36. Allen M.P., Tildesley D.J. Computer Simulations of Liquids. Oxford: Oxford Science Publications, 1987.
- 37. France-Lanord A., Grossman J.C. // Phys. Rev. Lett. 2019. V. 122. 136001. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.122.136001
- 38. Leontyev I., Stuchebrukhov A. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2011. V. 13. P. 2613. https://doi.org/10.1039/c0cp01971b
- 39. Self J., Fong K.D., Persson K.A. // ACS Energy Lett. 2019. V. 4. P. 2843. https://doi.org/10.1021/acsenergylett.9b02118
- 40. Liu H., Maginn E. // J. Chem. Phys. 2011. V. 135. P. 124507. https://doi.org/10.1063/1.3643124
- 41. Kameda Y., Umebayashi Y., Takeuchi M. et al. // J. Phys. Chem. B. 2007. V. 111. P. 6104. https://doi.org/10.1021/jp072597b

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 96 **№** 1 2022

# \_ ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ \_\_\_\_ И НАНОМАТЕРИАЛОВ \_\_\_\_

УДК 533.92

# ДОЛЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ АТОМОВ В НАНОЧАСТИЦАХ И КРИТИЧЕСКИЕ ЗАРОДЫШИ НОВОЙ ФАЗЫ

© 2022 г. Ю. Д. Гамбург<sup>а,\*</sup>

<sup>а</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

\*e-mail: gamb@list.ru

Поступила в редакцию 30.05.2021 г. После доработки 01.07.2021 г. Принята к публикации 19.07.2021 г.

Определена доля поверхностных атомов в нанокластерах. Она существенно отличается от обычно принимаемой величины, причем в кластерах размером до 200–300 атомов имеет место зависимость числа поверхностных атомов от их общего числа, близкая к степенной, но с показателем степени не 2/3, а около 0.8. На основе полученной новой формулы определено число атомов в критических зародышах новой фазы в зависимости от пересыщения (перенапряжения). Это число в несколько раз меньше по сравнению с вычисляемым традиционным способом. При этом установлено существование максимального пересыщения, выше которого нуклеация не имеет места.

DOI: 10.31857/S0044453722010101

# введение

Обычно полагают, что величина площади поверхности наночастиц пропорциональна их объему в степени 2/3 [1], а именно приблизительно

$$S \approx 5V^{2/3}$$

причем коэффициент несколько зависит от формы частицы: при сферической форме он составляет 4.836, а для икосаэдра 5.15. Отсюда делается вывод, что количество атомов, находящихся на поверхности наночастицы (например, металла или конденсированного инертного газа) можно оценить как

$$n_{\rm s} \approx 5n_0^{2/3}.\tag{1}$$

Однако это справедливо только для очень крупных частиц, у которых относительная толщина поверхностного слоя атомов является исчезающе малой. Фактически речь идет о частицах, содержащих более 10<sup>6</sup> единиц, то есть таких, которые уже не являются наночастицами.

При меньших размерах кластеров необходимо учесть конечную величину отношения D/d, где D – линейный размер кластера, а d – диаметр атома. В этом случае отношение  $n_s/n_0$  можно найти как отношение объема поверхностного слоя атомов  $V_s$  ко всему объему кластера  $V_0$  (в предположении, что плотность заполнения постоянна по всему объему).

Предложение о том, чтобы считать поверхность кластера пропорциональной количеству поверхностных атомов, также имеется в [1].

### МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Сферические кластеры

В случае сферического кластера

$$V_0 = \pi D^3/6,$$
  

$$V_{\rm S} = \pi/6[D^3 - (D - 2d)^3] =$$
  

$$= \pi/6(6D^2d - 12Dd^2 + 8d^3),$$

откуда

$$n_{\rm s}/n_0 = V_{\rm s}/V_0 = 6d/D - 12(d/D)^2 + 8(d/D)^3.$$
 (2)

С другой стороны, если кластер состоит из  $n_0$  атомов, то их собственный суммарный объем  $n_0(\pi d^3/6)$  можно представить себе как  $k(\pi D^3/6)$ , где k – коэффициент заполнения объема кластера атомами. Итак,

$$k(\pi D^3/6) = n_0(\pi d^3/6),$$

то есть  $d/D = (k/n_0)^{1/3}$ . Подстановка этого соотношения в (2) дает

 $n_{\rm s}/n_0 = 6(k/n_0)^{1/3} - 12(k/n_0)^{2/3} + 8(k/n_0),$ 

или

$$n_{\rm s} = 6k^{1/3}n_0^{2/3} - 12k^{2/3}n_0^{1/3} + 8k. \tag{3}$$

Принимая  $k = \pi/6$  (таково соотношение объемов сферы и описанного куба), имеем

$$n_{\rm s} = 6(\pi/6)^{1/3} n_0^{2/3} - 12(\pi/6)^{2/3} n_0^{1/3} + 4\pi/3, \qquad (4)$$

или

$$n_{\rm s} \approx 4.836 n_0^{2/3} - 7.795 n_0^{1/3} + 4\pi/3.$$
 (4a)

При  $n_0 \to \infty$  эта формула переходит в обычное для сферы предельное выражение  $n_s = 4.836 n_0^{2/3}$ .

### Магические кластеры

При  $n_0$  от единиц до десятков тысяч формула (4) дает величины, близкие к вычисленным для кластеров, образуемых присоединением атомов к плотноупакованным оболочкам, то есть к "магическим" кластерам, хотя и несколько более высокие. Магические кластеры получаются добавлением слоев ("оболочек) к простейшему объекту, состоящему из 13 частиц (двенадцать вокруг одной центральной).

Эта конфигурация соответствует первым двум "оболочкам" из сферических частиц; центральный атом считается первой оболочкой.

Всевозможные виды плотноупакованных кластеров (и не только плотноупакованных) рассмотрены, например, в [2, 3]. Наиболее общее соотношение между количеством частиц в кластере  $n_0$  и числом завершенных оболочек *K* имеет вид

$$n_0 = (10/3)K^3 - 5K^2 + (11/3)K - 1,$$
 (5)

что дает следующий набор чисел: 1, 13, 55, 147, 309, 561, 923, 1415, 2057, 2869 и т.д. Данные числа получили название структурных "магических" чисел. Столько атомов содержат стабильные кластеры, являющиеся энергетически наиболее выгодными, что подтверждается как результатами моделирования, так и экспериментом. Соответствующие числа атомов во внешних оболочках *n*<sub>s</sub> равны 12, 42, 92, 162, 252, 362 и т. д., что описывается формулой

$$n_{\rm s} = 10K^2 - 20K + 12. \tag{6}$$

Эти соотношения мы назвали наиболее общими, так как они справедливы для кластеров различных типов: в виде икосаэдра, усеченного додекаэдра, а также кубоктаэдра с треугольными гранями. В таких кластерах число поверхностных атомов лишь на несколько процентов меньше, чем дает расчет по формуле (4). Это можно показать с помощью аппроксимации, довольно точно соответствующей формуле (5), а именно

$$n_0 \approx (10/3)(K - 1/2)^3.$$
 (7)

Укажем также приближенное выражение для относительного числа атомов в *K*-й оболочке:

$$n_{\rm s}/n_0 \approx 3/K - 2.25/K^2$$
. (8)

(Данные приближения публикуются, видимо, впервые).

Из (7) непосредственно следует, что  $K = (3n_0/10)^{1/3} + 1/2$ , следовательно,  $K^2 = 0.448n_0^{2/3} + 0.669n_0^{1/3} + 0.25$ . Подстановка этих значений в (6) дает искомую формулу, выражающую число атомов в наружной оболочке через общее число атомов в магическом кластере:

$$n_{\rm s(Maruq)} = 4.48 \ln_0^{2/3} - 6.694 n_0^{1/3} + 4.5.$$
 (9)

Сравнение этой формулы с такой же формулой для сферического кластера (4а) показывает, что в магическом кластере, как и было отмечено выше, число поверхностных атомов несколько меньше. Но не следует забывать, что это относится к кластерам особо упорядоченным и в некотором смысле завершенным, поэтому (4) отражает более общий случай.

Поскольку уравнение (4) не всегда является удобным, можно воспользоваться двумя его аппроксимациями:

$$n_{\rm s} \approx 1.8 n_0^{0.8}$$
, или  $\ln n_{\rm s} \approx 0.59 + 0.8 \ln n_0$ ; (10)  
при 200 <  $n_0$  < 50000

$$n_{\rm s} \approx 2.7 n_0^{0.72}$$
, или  $\ln n_{\rm s} \approx 1 + 0.72 \ln n_0$ . (11)

Очевидно, что оба последних выражения (10) и (11) далеки от обычного  $\ln n_{\rm s} \approx 1.6 + (2/3) \ln n_0$ , которое получается из (1). Аналогичные аппроксимации уравнения (9) отличаются только немного уменьшенными коэффициентами.

#### Критические зародыши новой фазы

Переходим теперь к определению величины кластера, находящегося в равновесии с пересышенной фазой. Примером может служить металлический кластер, находящийся при некотором перенапряжении в случае электрохимической кристаллизации, либо кластер из атомов конденсирующегося инертного газа или паров ртути. В соответствии с классической теорией нуклеации, необходимо найти такой размер кластера, при котором проходит через экстремум величина  $\Delta G = n_0 \Delta \mu - n_S \sigma S_0$ . Здесь  $\Delta \mu$  – изменение химического потенциала в пересчете на один атом всего объема,  $\sigma$  – удельная поверхностная энергия,  $S_0$  – площадь поверхности в пересчете на один поверхностный атом. Подставляя сюда n<sub>s</sub> из (4a), получаем

$$\Delta G = n_0 \Delta \mu - (4.836 n_0^{2/3} - 7.795 n_0^{1/3} + 4\pi/3) \sigma S_0, (12)$$

и, дифференцируя по  $n_0$ , получаем для количества атомов  $n^*$  в критическом зародыше

$$3.224(n^*)^{-1/3} - 2.599(n^*)^{-2/3} = \Delta \mu / \sigma S_0, \quad (12a)$$

что представляет собой квадратное уравнение относительно  $(n^*)^{-1/3}$ . Точное его решение с учетом (4) и в пересчете на  $n^*$  имеет следующий вид:

$$n^* = 4\pi A^3/3,$$
 (13)

где  $A = 1/[1 - (1 - \Delta \mu / \sigma S_0)^{0.5}].$ 

Таково количество атомов в критическом зародыше, соответствующем изменению химического потенциала  $\Delta \mu$ . Можно видеть, что (13) теряет смысл при  $\Delta \mu > \sigma S_0$ , т. е. при столь высоких пересыщениях критические зародыши не существуют. Здесь важно, что если величина  $\sigma S_0$  относительно постоянна для данной системы (слабо зависит от температуры и поверхностного электрического заряда), то  $\Delta \mu$  можно произвольно изменять в широких пределах.

Представляет интерес сравнить эту новую формулу для классической теории нуклеации с традиционной. Очевидно, что при  $\Delta \mu \ll \sigma S_0$ , выражение в квадратных скобках переходит в  $\Delta \mu / (2\sigma S_0)$ ,  $A^3 = 8(\sigma S_0 / \Delta \mu)^3$ , а вся формула в целом — в обычную формулу [4]

$$n^* = (32\pi/3)(\sigma S_0/\Delta \mu)^3.$$
 (14)

Заметим, что вид этой формулы совпадает с (13), если положить  $A = \sigma S_0/(2\Delta\mu)$ . Другими словами, (13) является обобщением (14) на случай конечной величины D/d. При этом (14) в отличие от (13) не накладывает никаких ограничений на величину  $\Delta\mu$ . Формулу (14) чаще записывают не для числа атомов в кластере, а для радиуса кластера:  $r = 2\sigma v/\Delta\mu$ , где v - объем, приходящийся на атом.

Интересно отметить, что аналогичный расчет количества атомов в критическом зародыше, выполненный на основе формулы (9) для магического кластера, приводит к совершенно такой же формуле (13), но с коэффициентом 10/3 вместо  $4\pi/3$ .

# ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Если при малых  $\Delta \mu$  формулы дают одинаковый результат, то при более высоких пересыщениях новая формула (13) дает существенно меньшие количества атомов в критическом зародыше, чем (14). Для сравнения в табл. 1 приведены величины  $n^*$ , вычисленные по (14) и согласно (13).

При расчетах необходимо учитывать, что  $\Delta \mu = kT \ln S$  (где *S* – пересыщение), а в случае электрокристаллизации  $\Delta \mu = ne\eta$  (*e* – заряд электрона, *n* – количество электронов, переносимых в элементарном акте,  $\eta$  – катодное перенапряжение).

**Таблица 1.** Числа атомов в критических зародышах при различных соотношениях  $\Delta \mu / \sigma S_0$ , вычисленные по формулам (14) и (13)

$\Delta \mu / \sigma S_0$	0.30	0.40	0.50	0.60	0.70	0.80	0.90	0.95
<i>n</i> * по (14)	1241	523	268	155	98	65	46	39
<i>n</i> * по (13)	961	365	167	84	45	25	13	9

Начало быстрой конденсации пара ртути, например [5], соответствует  $\Delta \mu \approx kT \ln S \approx 4.5 \times 10^{-20} \text{ Дж}, \sigma S_0 \approx 5 \times 10^{-20} \text{ Дж},$  что дает  $\Delta \mu / \sigma S_0 \approx 20.9$ .

Нуклеация при электрокристаллизации металлов также наблюдается при  $\Delta\mu/\sigma S_0$  несколько меньшей единицы. Так, в случае серебра (при комнатной температуре)  $\Delta\mu/\sigma S_0 = 1$  соответствует перенапряжению процесса в 0.38 В. Фактически резкое ускорение нуклеации наблюдается уже примерно при 0.2 В [6].

### Размерный эффект

Представляет интерес возможность учета в данной модели того факта, что при малых размерах кластера его удельная поверхностная энергия снижается. Такой размерный эффект изучался, например, Жуховицким [7]. Этот фактор можно учесть с помощью соотношения

$$\sigma = \sigma_0 (1 - k/n_0^{1/3}), \tag{15}$$

которое является вариантом формулы Толмена [8]  $\sigma = \sigma_0/(1 + 2\delta/R)$ .

При k = 1 формула (15) дает уменьшение удельной поверхностной энергии у кластера из 27 атомов на 1/3 по сравнению с плоской поверхностью. Умножив (12) на это выражение и продифференцировав, получаем вместо (12а)

$$3.224(n^*)^{-1/3} - (1.612k + + 2.599)(n^*)^{-2/3} \approx \Delta \mu / \sigma S_0,$$
(126)

что в конечном результате приводит к тому же уравнению (13), но с измененными коэффициентами. При k = 1 его можно записать как

$$n^* \approx 18A^3, \tag{13a}$$

где  $A = 1/[1 - (1 - 1.62\Delta\mu/\sigma S_0)^{0.5}].$ 

Можно видеть, что величина *А* изменилась, то есть учет снижения поверхностной энергии приводит к ограничению величины  $\Delta \mu$  при максимальном пересыщении (перенапряжении) до примерно  $0.62\sigma S_0$  в случае k = 1. При этом количество атомов *n*\* в кластере, соответствующем некоторому заданному перенапряжению, также уменьшается в несколько раз. Действительно, при перенапряжении, равном  $0.62\sigma S_0$  формула

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 96 № 1 2022

(13а) дает 18 атомов в кластере, а не 72, как (14). Реальная величина k, как мы полагаем, несколько меньше единицы и поэтому учет снижения поверхностной энергии снижает предельную величину пересыщения (как и число атомов в критическом кластере) в меньшей степени, чем это имеет место в нашем расчете.

В данной работе обсуждается энергия критического зародыша и число атомов в нем. Скорость нуклеации, однако, непосредственно зависит от этих величин, так как она, как известно, определяется резким экстремумом энергии кластера вблизи критического размера. Приведенная выше таблица 1 показывает, что резкого ускорения нуклеации следует ожидать при пересыщениях, соответствующих  $\Delta \mu / \sigma S_0$  более 0.7, когда число атомов в критическом зародыше становится менее 50. Понятие поверхностной энергии в этом случае несколько меняет свой физический смысл, переходя в энергию ненасыщенных связей, но мало изменяет свою величину, выраженную в  $\square \mathbf{x} / \mathbf{M}^2$ .

Примеры расчетов скорости нуклеации с учетом размерной зависимости удельной поверхностной энергии и других обсуждаемых здесь факторов имеются, например, в [7].

#### Характер зависимости числа атомов в зародыше от пересыщения

Формула (13) содержит в себе зависимость энергии критического зародыша от пересыщения, и, следовательно (косвенно) и зависимость скорости нуклеации от условий процесса. Но более удобно рассмотреть, какие изменения она вносит по сравнению с конвенциональной формулой, с помощью одной из приведенных выше аппроксимаций.

Так, при количестве молекул в кластере от 300 до 10<sup>5</sup> более точной является формула

$$n_{\rm s}\approx 2.7n^{0.72},$$

которая справедлива для кластеров правильной формы (с минимальной поверхностью). В случае неправильной формы численный коэффициент несколько возрастает, но показатель степени остается близким к 0.72.

Суммарное изменение энергии при гомогенном образовании такого кластера составляет

$$\Delta G = n_0 \Delta \mu - 2.7 n_0^{0.72} \sigma s,$$

где  $\sigma$  – удельная поверхностная энергия, *s* – площадь поверхности, приходящаяся на одну частицу, а  $\Delta \mu$  – изменение химического потенциала при фазовом переходе.

Зависимость этой энергии от числа n<sub>0</sub> проходит через максимум при некотором  $n_0 = n^*$ , кото-

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 96 2022 **№** 1

рое и представляет собой количество частии в критическом кластере, который может продолжить свой рост.

Продифференцировав, как и ранее, указанную зависимость по n<sub>0</sub> и приравняв производную нулю, получаем

$$n^* \approx 10.74 (\sigma s / \Delta \mu)^{3.5/}$$
. (16)

Подставив эту величину в формулу для энергии, получаем для критического кластера

$$\Delta G = 4.18(\sigma s)^{3.57} / (\Delta \mu)^{2.57}.$$
 (17)

Отсюда следует, что при образовании кристаллических зародышей, которые обычно содержат сравнительно небольшое количество атомов (молекул), обычно применяемая формула  $n^* =$  $= 33.5(\sigma_s)^3/(\Delta \mu)^3$  должна быть заменена на (16), а формула для энергии  $\Delta G = 16.75 (\sigma s)^3 / (\Delta \mu)^2$ на (17).

Это, в частности, означает, что обычно принимаемая квадратичная зависимость энергии трехмерного зародыша от пересыщения является слишком слабой. и в действительности должна наблюдаться зависимость в степени не менее 2.5. При этом суммарная избыточная энергия критического кластера составляет не стандартную 1/3 от поверхностной энергии, а лишь 0.28.

#### Гетерогенная нуклеация

Очевидно, что сходные коррективы следует внести и при рассмотрении гетерогенной нуклеации, когда кластер содержит  $\Phi n^*$  атомов (молекул), где  $\Phi$  (0 <  $\Phi$  < 1) определяется энергией адгезии к основе. Тогда при  $\Phi = 0.5$ , что соответствует полусферическому кластеру, количество атомов, контактирующих с плоской подложкой,

составляет примерно  $1.1n_0^{0.72}$ , а количество атомов на остальной (примерно сферической) поверхно-

сти равно  $2.2n_0^{0.72}$ , где  $n_0$  опять-таки общее количество атомов (молекул) в кластере. Тогда энергия адгезии составит  $\sigma$  (при  $\Phi = 0.5$  энергия адгезии равна удельной поверхностной энергии на сферической поверхности), а суммарная поверх-

ностная энергия будет равна  $3.3n_0^{0.72}\sigma s$ . Формула (17) при этом перейдет в

 $\Delta G = n \Delta \mu - 3.3 n_0^{0.72} \sigma s,$ 

и, соответственно, вместо (16) получится

$$n^* \approx 5.37 (\sigma s / \Delta \mu)^{3.57}$$

т.е. число атомов (молекул) вдвое меньше, чем в случае сферы. В общем случае для гетерогенной нуклеации в данных условиях

$$\Delta G = 4.18\Phi(\sigma s)^{3.57} / (\Delta \mu)^{2.57}.$$
 (17a)

Отметим, что в случае зародышей меньшего размера, когда более точной является аппроксимация (6), показатель степени в (16) будет уже равен не 3.57, а 5.0, что свидетельствует об очень резком ускорении нуклеации при некотором достаточно высоком пересыщении, что и наблюдается экспериментально.

Таким образом, учет реального количества выходящих на поверхность атомов в нанокластерах приводит к резкому уменьшению общего размера критического зародыша новой фазы, особенно при дополнительном учете снижения поверхностной энергии у малых кластеров, а также при гетерогенной нуклеации. Кроме того, установлено существование максимальной величины пересыщения (перенапряжения), выше которого нуклеация не имеет места. Можно полагать, что классический подход к процессам нуклеации еще не исчерпан и способен привести к новым результатам.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Френкель Я.И.* Кинетическая теория жидкостей. М.–Л.: Изд-во АН СССР, 1945
- Teo B.K., Sloane N.J.A. // Inorg. Chem. 1985. V. 24. P. 4545.
- 3. Martin T.P. // Physics Reports. 1996. V. 273. P. 199.
- 4. Гамбург Ю.Д., Зангари Дж. Теория и практика электроосаждения металлов. М.: Бином, 2015.
- 5. *Martens J., Uchtmann H., Hensel F. //* J. Phys. Chem. 1987. V. 91. P. 2489.
- Milchev A., Stoyanov S. // J. Electroanal. Chem. 1976. V. 72. P. 33.
- 7. *Жуховицкий Д.И.* // Теплофизика высоких температур. 1994. Т. 32. № 2. С. 261.
- 8. Tolman R.C. // J. Chem. Phys. 1949. V. 17. P. 333.

# \_ ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ \_\_\_\_ И НАНОМАТЕРИАЛОВ \_\_\_\_

УДК: 544.228

# СИНТЕЗ КОМПОЗИТОВ Co, Ni, Cu В СТЕКЛОУГЛЕРОДНОЙ МАТРИЦЕ

© 2022 г. Д. С. Толстогузов<sup>*a*</sup>, Д. А. Жеребцов<sup>*a*,\*</sup>, О. Н. Груба<sup>*a*</sup>, В. В. Авдин<sup>*a*</sup>, С. А. Найферт<sup>*a*</sup>, М. А. Полозов<sup>*a*</sup>

<sup>а</sup> Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Российская Федерация

\*e-mail: zherebtsov\_da@yahoo.com Поступила в редакцию 21.01.2021 г. После доработки 30.05.2021 г. Принята к публикации 29.06.2021 г.

Исследовано влияние природы органического аниона солей кобальта, никеля и меди на результаты синтеза композитных материалов, состоящих из нанодисперсных частиц этих металлов, распределенных в матрице стеклоуглерода. Изучены равномерность распределения частиц металла в матрице и оценены их размеры. Проведена сравнительная характеристика морфологии композитов, в процессе синтеза которых использовались 8-оксихинолин или бензойная, салициловая, фталевая, N-фенилантраниловая кислоты.

*Ключевые слова:* карбоксилаты, нанокомпозиты, термолиз **DOI:** 10.31857/S0044453722010241

Углеродные нанокомпозитные металлсодержащие материалы применяются в качестве электродов химических источников тока и аппаратов для очистки воды, конденсаторов высокой емкости, катализаторов, газовых сенсоров, топливных элементов и др. [1–3]. Известны разнообразные методы получения наноструктурированных металл-углеродных композитов. Наиболее распространенными способами получения композитов наночастиц металла в углеродной матрице являются парофазное осаждение (CVD), электроннолучевое воздействие, карбонизация [3-5], инкапсуляция в углеродную матрицу [6, 7], а в полимерной матрице – смешение дисперсии частиц наполнителя с расплавом полимера или раствором полимера с дальнейшим выпариванием растворителя [8].

Особенности термолиза карбоксилатов металлов как метода синтеза нанокомпозитов изложены в [9, 10]. Методом термолиза малеатов [11–13], ацетилацетонатов [13], фталатов [11, 14], бифталатов [5, 11] и оксалатов [13] синтезированы композиты, состоящие из наночастиц металлов или их оксидов в углеродной матрице, состоящих из наночастиц оксидов металлов  $Mn_2O_3$  и  $Mn_3O_4$  [13],  $Fe_2O_3$  [14],  $Fe_3O_4$  [3, 14], CoO [14] или металлов Fe [14, 15], Co [11, 13, 15], Ni [11, 14, 15], Cu [11, 12, 14, 15]. Комплексы полидофамина с солями Fe, Co, Ni, Mn, Mo, V термолизом можно превращать в композиты углерода с наночастицами  $Fe_2O_3$ , CoO, NiO,  $Mn_3O_4$ ,  $MoO_2$ ,  $VO_x$  [16, 17]. Авторы [12, 18] сообщают о пиролизном методе полу-

чения углеродных нанокомпозитов, содержащих наночастицы Ni, причем состав композита зависит от температуры пиролиза. Аналогичные результаты приводят авторы [14], получившие композиты с наночастицами Cu, Ni, Fe, Co.

Еще одним методом синтеза композитов является термолиз карбоксилатов металлов в полимерной матрице [10, 16]. Основными полимерными матрицами для синтеза нанокомпозитов являются поливиниловый спирт, полиакрилонитрил, поливинилхлорид [5, 8, 10]. Близкой к использованной нами является методика синтеза нанокомпозитных материалов [19]. В качестве прекурсоров для высокопористых углеродных композитов с наночастицами металлов могут быть использованы и металлоорганические каркасы [20].

Целью данной работы был синтез углеродных нанокомпозитов из органических солей Со, Ni, Cu (8-оксихинолина и бензойной, салициловой, фталевой, N-фенилантраниловой кислот) и фенолформальдегидной смолы и изучение их структуры.

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза композитных материалов применялись фенолформальдегидная смола и 8-оксихинолинаты, бензоаты, салицилаты, фталаты и N-фенилантранилаты Со, Ni, Cu. Синтез их проводился по реакциям ионного обмена между натриевыми солями органических кислот и хлоридами Со, Ni, Cu. Данные органические соединения переходных металлов были выбраны потому, что, являясь ароматическими, они должны хорошо растворяться и равномерно распределяться в связующем — новолачной фенолформальдегидной смоле, содержащей 60% этанола в качестве общего растворителя.

Для получения органических солей переходных металлов применяли реакции ионного обмена по методике [21] с применением NaOH. В процессе синтеза бензоата меди использовался диметилформамид (ДМФА) для перекристаллизации. В результате по данным термогравиметрии образовались бензоат меди (II) (темно-зеленого цвета, растворим в ДМФА) и гидроксибензоат меди (II) (зелено-голубого цвета, малорастворим в ДМФА). Оба полученных соединения использовались в синтезе композитов.

Известно, что при нагревании в инертной атмосфере выше 400°С начинается термолиз фенолформальдегидной смолы, при 900°С заканчивающийся образованием стеклоуглерода. Соли металлов при нагревании также распадаются, что приводит к формированию по всему объему смолы вначале частиц оксидов металлов, а при более высокой температуре — к их восстановлению до частиц металлов.

Для синтеза композитов использовались навески 2 г новолачной смолы СФПР-054 (содержашей 20 мас. % гексаметилентетрамина), а также органическую соль металла и 4.5 г этанола, помещаемые в стеклянную склянку объемом 10 мл. Образцы этанольных растворов были нагреты до 60°С, перемешаны, высушены при этой температуре и далее помещены в склянках в муфельную печь в контейнере с древесным углем. В процессе последующей термообработки без доступа кислорода при нагревании до 900°С в течение 10 ч сформировался композитный материал, состоящий из стеклоуглерода и наночастиц металлов Со, Ni, Cu. Масса соли металла выбиралась с расчетом на общую массу конечного композита 2 г и содержания в нем металла 10 мас. %. Необходимая масса фенолформальдегидной смолы вычислена из расчета, что при образовании из нее стеклоуглерода масса материала уменьшается на 40 мас. %.

Морфологию и химический состав композитов исследовали с помощью электронного микроскопа Jeol JSM-7001F, оборудованного рентгенофлуоресцентным спектрометром Oxford INCA Xmax 80, позволяющим проводить локальный анализ элементного состава. Фазовый состав композитов определяли при помощи рентгеновского порошкового дифрактометра Rigaku Ultima IV.

# ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рентгенофазовый анализ органических солей позволил подтвердить формирование только нескольких соединений:  $Cu(HPhtal)_2 \cdot 2H_2O$ ,  $Co(HSal)_2 \cdot 4H_2O$ ,  $Ni(HSal)_2 \cdot 4H_2O$  и  $Cu(HSal)_2 \cdot 4H_2O$ . Остальные соединения еще не имеют решенной структуры.

При исследовании композитов оценивались морфологические характеристики образцов, их локальный и усредненный химический состав, равномерность распределения металла в стеклоуглеродной матрице. При этом из образца отбирались две пробы — из верхней и нижней его части. Это позволило оценить по соотношению среднего содержания металла в верхней и нижней части образца растворимость соединений переходных металлов в общем растворе, поскольку в нижней части оседали не полностью растворившиеся частицы этих соединений. Можно полагать, что в образцах, содержащих близкие количества металла в верхней и нижней частях образца растворимость соли оказывается выше.

На рис. 1 показана типичная морфология нанокомпозита кобальта в стеклоуглеродной матрице, полученного с использованием фталата кобальта. На изображениях, полученных в режиме отраженных электронов, можно наблюдать темную матрицу стеклоуглерода и светлые включения более тяжелого элемента (кобальта). Очевидно, что в нижней части материала концентрация металлических включений выше, что свидетельствует об оседании в спиртовом растворе смолы частиц фталата кобальта. Частицы кобальта имеют более мелкий размер в верхней части образца (20–100 нм) по сравнению с нижней частью образца (100–250 нм).

Однородность композита может быть оценена как соотношение измеренных концентраций металла, указанных в табл. 1 как дробь, в которой в числителе указана концентрация в верхней и в знаменателе — в нижней части композита.

Наблюдаемые с помошью электронной микроскопии размеры частиц металла обобщены в табл. 2. Более, чем в половине случаев размеры различаются на один-два порядка, причем во многих из этих случаев можно отметить бимодальное распределение. В некоторых случаях по неправильной форме частиц можно предполагать, что крупные частицы представляют собой агломераты более мелких кристаллитов. Для оценки среднего размера кристаллитов были определены размеры областей когерентного рассеяния, рассчитанные из значений полуширины рентгеновских рефлексов (табл. 3). Среди прочих солей, салицилаты отличаются более мелкими размерами и более узким распределением размеров частиц.

Рентгенофазовый анализ нанокомпозита Со/стеклоуглерод, полученного с использованием фталата кобальта (рис. 2), позволил подтвердить образование кобальта в образце в виде ме-

#### СИНТЕЗ КОМПОЗИТОВ



**Рис. 1.** Морфология нанокомпозита Со/стеклоуглерод, полученного с использованием фталата кобальта: а) в верхней части, б) в нижней части образца.

талла с гранецентрированной кубической решеткой. На рис. 2 звездочкой отмечены пики гцк кобальта (а) и гцк меди (б), пик около 26.5°20 соответствует графиту.

Рентгенофазовый анализ композита, полученного с использованием бензоата кобальта, позволил выявить в нем помимо рентгеноаморфного стеклоуглерода также CoO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Co и графит. Фазовый состав композитов (без учета аморфного углерода) приведен в табл. 4.

Из рентгенофазового анализа следует, что в процессе синтеза композита из бензоата кобальта процесс восстановления происходит частично, в композите остаются оксиды кобальта, а фталат кобальта восстанавливается полностью и образуюшиеся частины кобальта распределяются в материале более равномерно по объему. Также наблюдается различие в размере частиц восстановленного кобальта; при термолизе образца с фталатом кобальта образуются частицы кобальта меньшего размера, чем при термолизе смеси с бензоатом кобальта. Это позволяет предположить, что фталат кобальта лучше растворим в фенолформальдегидной смоле. В сравнении с ними салицилат образует композит с еще более мелкими и более равномерно распределенными частицами металла. Другие соли кобальта, напротив, приводят к образованию композитов с морфологией, сходной с бензоатом кобальта (табл. 1–4). Аналогичные корреляции можно проследить на органических солях меди.

На рис. 3 представлена морфология композитного материала, полученного с использованием фталата меди, где медь образует как мелкие наночастицы, так и сравнительно крупные частицы.

Из данных рентгеновской дифракции можно сделать вывод, что фталат меди восстанавливается полностью при термолизе (рис. 2), в отличие от бензоата меди (табл. 4). Также наблюдается различие в размере частиц восстановленной меди; при термолизе смеси смолы с фталатом меди образуются частицы меди большего размера (по среднему значению верхней и нижней части композита), чем при термолизе смеси с бензоатом меди.

Высокая дисперсия размеров частиц меди наблюдается в обоих случаях. Фталат меди лучше растворим в фенолформальдегидной смоле, образуя более равномерную смесь, однако и в этих композитах частицы первоначально образующегося оксида меди склонны к формированию крупных агломератов.

Сравнивая дисперсию размера частиц и их локализацию в композите, можно отметить, что в случае всех металлов наиболее крупные частицы металлов или их оксидов образуются либо на месте не растворившихся зерен органических солей

**Таблица 1.** Концентрации металла в композите, мас. %. В числителе указана концентрация в верхней, а в знаменателе – в нижней части композита

Катион		Анион						
	8-окси- хинолинат	Бензоат		Салицилат	Фталат	N-фенил- антранилат		
Со	5.20/15.44	0.67/-		2.46/-	5.10/22.94	3.31/3.61		
Ni	4.50/4.72	-/11.43		2.19/-	4.02/7.56	3.78/16.52		
Cu	2.66/4.10	<sup>a</sup> 1.24/-	<sup>6</sup> 0.76/–	2.13/-	3.94/5.73	1.17/4.08		

Обозначения: <sup>а</sup> – промытый ДМФА, <sup>6</sup> – перекристаллизованный из ДМФА.

	Анион						
Катион	8-окси-хинолинат	Бензоат	Салицилат	Фталат	N-фенил- антранилат		
Co	0.01-0.7/0.02-0.7	0.01-0.2/-	0.02-0.03/-	0.02-0.07/0.07-0.2	0.02-0.5/0.03-1.0		
Ni	0.02-0.4/0.01-0.3	-/0.01-0.3	0.01-0.1/-	0.03-3.0/0.01-0.3	0.05-0.5/0.05-1.0		
Cu	0.1-2.0/0.04-1.0	<sup>a</sup> 0.07-1.0/- <sup>6</sup> 0.7-1.0/-	0.7 - 1.0 / -	0.02-0.40/0.02-3.0	0.05-5.0/0.03-4.0		

**Таблица 2.** Размер частиц металла в композите по данным микроскопии, мкм. В числителе указан размер в верхней, а в знаменателе — в нижней части композита

. Обозначения: <sup>а</sup> – промытый ДМФА, <sup>б</sup> – перекристаллизованный из ДМФА.

Таблица 3. Размер областей когерентного рассеяния частиц металла в композите по данным рентгенофазового анализа, мкм

		Анион						
Катион	8-окси- хинолинат	Бензоат	Салицилат	Фталат	N-фенил- антранилат			
Со	0.079	0.094	0.004	0.070	0.085			
Ni	0.038	0.028	0.026	—	0.072			
Cu	0.046	0.5/0.050*	0.050	0.063	0.080			

\* в числителе – промыт ДМФА, в знаменателе – перекристаллизован из ДМФА.

(чаще в донной части композита), либо внутри пор композита. Поры изнутри покрыты крупными ограненными кристаллами или же округлыми агломератами частиц металлов или их оксидов, что позволяет предположить, что при относительно низких температурах формирования оксидов данных металлов (предположительно, 70– 300°С), в этих полостях существовал раствор этих солей, не смешивающийся с массой полимера. Вероятной причиной плохой смешиваемости может быть присутствие в растворе кроме этанола еще и воды, являющейся как продуктом заверша-



Рис. 2. Дифрактограммы композитов, полученных с использованием: фталата кобальта (а) и фталата меди (б).

	Анион						
Катион	8-окси- хинолинат	Бензоат	Салицилат	Фталат	N-фенил- антранилат		
Со	28/72	17 <sup>a</sup> /27	47 <sup>¤</sup> /20	40/60	40/60		
Ni	100/0	100/0	95 <sup>3</sup> /2	0 <sup>r</sup> /0	40/60		
Cu	97 <sup>в</sup> /0	27 <sup>6</sup> /0(10 <sup>*</sup> /0) *	45 <sup>e</sup> /0	97/3	100/0		

**Таблица 4.** Содержание металла (в числителе) и графита (в знаменателе) в композите по данным рентгенофазового анализа, мас. %

Обозначения: \* без скобок — соль промыта ДМФА, в скобках — соль перекристаллизована из ДМФА. Совместно с металлическими фазами в композитном материале содержатся и оксидные фазы: <sup>a</sup> – 29% CoO, 28% Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, <sup>6</sup> – 73% Cu<sub>2</sub>O, <sup>в</sup> – 3% Cu<sub>2</sub>O, <sup>r</sup> – 20% Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>, 80% Ni<sub>9</sub>S<sub>8</sub>, <sup> $\pi$ </sup> – 10% Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 23% CoO, <sup>e</sup> – 55% Cu<sub>2</sub>O, <sup>\*</sup> – 70% Cu<sub>2</sub>O, 20% CuO, <sup>3</sup> – 3% NiO.

ющейся поликонденсации смолы, так и продуктом разложения солей (кристаллизационная вода). В результате часть соли присутствует в растворе на основе смолы и этанола, а другая – в растворе на основе этанола и воды (в полостях). Первая часть соли после испарения растворителя остается в форме наиболее мелких кристаллов оксилов, распределенных внутри массивного полимера (и далее - стеклоуглерода). Росту этих частиц препятствует высокая вязкость раствора полимера. Вторая часть соли успевает сформировать гораздо более крупные кристаллы или агломераты частиц оксидов металлов, инкрустирующих полости, заполненные при соответствующих температурах маловязким раствором. Наконец, третья часть соли не способна раствориться (из-за недостаточно высокой растворимости в данных растворах) и достигает температуры термолиза в форме осколков солей (в донной части образца).

Поскольку растворимость данных солей в растворе смолы в этаноле при 60°С неизвестна, о ней можно судить по соотношению концентраций металла в верхней и нижней частях композита (табл. 1). При низкой растворимости соли ее концентрация в верхней части композита низкая, а в

нижней части – высокая за счет оседания более тяжелых частиц соли. Кроме этого, хорошая растворимость часто коррелирует с низкой температурой плавления органической соли. При исследовании термолиза данных солей в атмосфере аргона, результаты которого будут рассмотрены в другой работе, удалось зафиксировать сложный многоступенчатый механизм их разложения. Здесь уместно привести сведения о том, что большинство солей разлагалось без плавления. В этом случае при температуре 50-150°С из кристаллов удалялась кристаллизационная вода, а при 150-450°С в несколько этапов удалялись летучие продукты, по-видимому, с образованием оксидов металлов и некоторого количества углеродистого материала. Признаки плавления имеют лишь бензоаты никеля и меди. Из них можно выделить бензоат никеля, который позволил получить композиты. отличающиеся высокой концентрацией металла в верхней части образца, а также более мелкими и более однородными по размеру частицами.

Признаком хорошей растворимости солей в случае кобальта может служить более высокая доля графита (табл. 4). Следует предположить, что именно в растворенном виде катионы кобальта и железа (а также никеля в виде N-фенилантрани-



**Рис. 3.** Морфология нанокомпозита Си/стеклоуглерод, полученного с использованием фталата меди: в верхней части (а), в нижней части образца (б).

лата) вызывают упорядочение цепей полимера, что впоследствии приводит к его графитации. Действительно, на цитратах кобальта и железа, введенных в концентрациях от 1 до 7 мас. %, было показано, что количество образующегося графита пропорционально концентрации металла. Сравнивая долю графита в композитах, полученных из разных солей кобальта, можно заключить, что 8-гидроксихинолинат, фталат и N-фенилантранилат кобальта лучше других растворимы в исследуемых системах.

Таким образом, из исследования полученных композитных материалов можно заключить, что наиболее равномерное распределение частиц металла по объему композитного материала наблюдалось в случае использования 8-оксихинолината Ni (II), фталата Cu (II) и N-фенилантарнилата Co (II). При термическом разложении солей металлов в фенолформальдегидной матрице образовывались преимущественно частицы металла в случае использования 8-гидроксихинолинатов Со (II) и Си (II), бензоата Ni (II), фталатов Со (II) и Си (II) и N-фенилантранилатов Со (II), Ni (II) и Си (II). При этом наибольший размер частиц восстановленного металла (более 2 мкм) наблюдался в случае использования N-фенилантранилата Си (II) и фталата Ni (II), а наименьший размер частиц (около 10 нм) — в случае использования 8оксихинолинатов и бензоатов Со. Ni. салицилата и фталата Ni. Анализ результатов показал, что салицилаты Co, Ni, Cu дают композиты с наиболее монодисперсными и мелкими частицами металла. Следом идут фталаты, остальные соли замыкают ряд.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 20-33-90094 (С.А. Найферт) и № 20-33-90095 (М.А. Полозов)), элементный и фазовый анализы и микроскопические исследования проводились в научно-образовательном центре "Нанотехнологии" ЮУрГУ.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Васильев А.А., Жиляева Н.А. и др. // VI Всеросс. конф. по наноматериалам. 2016. С. 456.

- Захаров Ю.А., Сименюк Г.Ю. и др. // ХХ Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. 2016. С. 72.
- 3. *Zherebtsov D.A., Avdin V.V., Buskina K. et al.* // Intern. J. of Environmental Science and Technology. 2020. № 17. C. 2455.
- 4. Павелко Н.В., Сименюк Г.Ю., Манина Т.С. и др. // Вестн. КемГУ. 2013. № 3. С. 100-103.
- 5. Кряжев Ю.Г., Запевалова Е.С., Семенова О.Н. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53. № 2. С. 181.
- 6. *Taghaddosi S., Rezaee S., Shahrokhian S. //* Journal of Electroanalytical Chemistry. 2020. 873. Article eaap 114473. (12 p.)
- 7. *Xue Y., Wang Y. et al.* // Journal of Power Sources. 2020. 451. Article eaap227747. (9 p.)
- 8. Шайдурова Г.И., Малышева А.В. // Master`s journal. 2016. № 2. С. 87.
- 9. Юданова Л.И., Логвиненко В.А., Семянников П.П. и др. // Координационная химия. 2010. Т. 36. № 1. С. 24.
- 10. Липанов А.М., Кодолов В.И., Тринеева В.В. // Проблемы механики и материаловедения. 2015. С. 153.
- Logvinenko V., Yudanova L., Yudanov N. et al. // J. of Thermal Analysis and Calorimetry. 2003. V. 74. № 2. P. 395.
- 12. *Полозов М.А., Найферт С.А. и др.* // Вестн. ЮУрГУ. Сер. Химия. 2019. Т. 11. № 2. С. 39.
- 13. *Муратов Д.Г., Якушко Е.В. и др.* // Нанотехнологии и наноматериалы. 2013. № 1. С. 61.
- 14. *Юданова Л.И., Логвиненко В.А., Юданов Н.Ф. //* Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 6. С. 896.
- 15. Кожитов Л.В., Козлов В.В. и др. // Наноматериалы и нанотехнология. Материалы электронной техники. 2012. № 3. С. 59–67.
- 16. Васильев А.А., Жиляева Н.А. и др. // VI Всеросс. конф. по наноматериалам. 2016. С. 456.
- 17. *Peng J., Zhang W., Chen L. et al.* // Chemical Engineering Journal. 2021. V. 404. Article 126461. (8 p.).
- 18. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Джардималиева Г.И. // Успехи химии. 2011. Т. 80. С. 272.
- 19. *Тринеева В.В., Кодолов В.И. и др.* // Механика и физико-химия гетерогенных сред, наносистем и новых материалов. 2015. С. 73.
- Wu H.B., Lou X.W. // Science Advances. V. 3. 2017. Article eaap9252. (16 p.)
- Фейизоелу А., Алтун О. и др. // Изв. вузов. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. 2003. № 3. С. 58.

# ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

# КОМПОЗИТ MIL-100(Fe)/ДИАТОМИТ С ИЕРАРХИЧЕСКОЙ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРОЙ ДЛЯ СОРБЦИИ ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

© 2022 г. Е. В. Евдокимова<sup>*a*,\*</sup>, П. А. Мацкан<sup>*a*</sup>, Г. В. Мамонтов<sup>*a*</sup>

<sup>а</sup> Томский государственный университет, Томск, 634050, Россия

\*e-mail: vyshegorodtseva\_elena@mail.ru Поступила в редакцию 29.04.2021 г. После доработки 05.07.2021 г. Принята к публикации 08.07.2021 г.

Предложен метод синтеза композитного материала с иерархической пористой структурой на основе металлорганического координационного полимера MIL-100(Fe) и природного материала диатомита. Структура полученных материалов исследована комплексом физико-химических методов (низкотемпературная сорбция азота, РФА, ТГ/ДСК). Методом низкотемпературной адсорбции азота подтверждена иерархическая пористая структура композита. Методом РФА доказано получение композита с фазой MIL-100(Fe) и фазами диатомита (аморфный кремнезем и кварц). Методом термогравиметрии доказано, что структура композита устойчива до 300°С. На примере сорбции насыщенных паров толуола исследованы сорбционные свойства композита; сорбционная емкость композита по отношению к толуолу составила 183 мг/г.

*Ключевые слова:* иерархические материалы, MIL-100(Fe), диатомит, сорбция толуола **DOI:** 10.31857/S0044453722010083

На сегодняшний день проблема разработки методов синтеза новых пористых материалов остается весьма актуальной. Пористые материалы нашли широкое применение в различных областях промышленности, в особенности, в качестве сорбентов или носителей для гетерогенных катализаторов. Все больший научный интерес направлен на разработку новых пористых композитных материалов. Такой подход позволяет получать пористые материалы с новыми полезными свойствами, не свойственными их исходным компонентам по отдельности [1].

Металлорганические координационные полимеры (МОКП) имеют ряд уникальных свойств. По сравнению с широко используемыми пористыми материалами (цеолитами, активированными углями и силикатами) МОКП имеют самые высокие значения удельной поверхности и пористости [2], что делает их перспективными для использования в катализе и сорбции [3]. Металлорганический координационный полимер MIL-100(Fe) представляет собой микро-мезопористый трехмерный гибридный координационный полимер, состоящий из группировок октаэдрически окруженных кислородом ионов железа (III) и анионов тримезиновой кислоты. Пористая структура представлена порами двух размеров 25 и 29 Å, доступных через окна 5.5 и 8.6 Å [4]. Значения

удельной поверхности и сорбционной емкости обычно составляют ~1800 м<sup>2</sup>/г и 1.15 см<sup>3</sup>/г, соответственно [5]. В сравнении другими МОКП MIL-100(Fe) обладает достаточно высокой термостабильностью (360°С), показал хорошую устойчивость в воде [6] и биосовместимость. Благодаря этим свойствам MIL-100(Fe) нашел применение в качестве сорбента для очистки воды [5], в сорбции и селективном разделении газов [7, 8], в катализе [9], фотокатализе [10], может быть использован для получения лекарств пролонгированного действия [11]. Основные недостатки МОКП – относительно низкая механическая прочность и невысокая термическая стабильность. Дизайн МОКП, нанесенных на твердую подложку, должен лишить МОКП перечисленных недостатков.

Композиты, полученные сочетанием МОКП с пористыми силикагелями, имеют ряд полезных для сорбентов свойств: они имеют достаточно высокую пористость, развитую поверхность и хорошую механическую прочность [12]. Также получаемые таким способом композиты характеризуются иерархической пористой структурой. Это предопределяет возможность лучшего использования сорбционных свойств материала благодаря хорошей доступности пористого пространства материала [13]. Сочетание наноразмерных пор с порами микрометрового размера помогает преодолеть диффузионные ограничения при транспортировке газа и жидкости во время процесса адсорбции [14].

Отмечается особый интерес к использованию синтетических мезопористых материалов на основе оксида кремния, таких как МСМ-41 и SBA-15, в качестве носителей для синтеза композитов. Это объясняется высокоразвитой мезопористой структурой указанных материалов, представляющей собой упаковку цилиндрических пор со стенками из аморфного оксида кремния небольшой толщины [15]. Пористое пространство этих материалов способствует ограниченному росту кристаллов МОКП и их равномерному распределению по поверхности носителя. В [16] заявлен микроволновый метол синтеза композита НКUST-1/МСМ-41 для эффективной селективной сорбции СО2 из смеси газов СО2/СН4. Композит показал хорошую стабильность в течение трех циклов испытания. В работе [2] был получен композит HKUST-1@MMS. Мезопористая структура силиката MMS способствовала росту наночастиц HKUST-1 размером 4-8 нм и их равномерному распределению внутри мезопор носителя. Каталитическая активность полученного композита была исследована в реакциях Фридлендера и Генри. В [17] была получена серия иерархически пористых композитов HKUST-1@SBA-15, которые показали бо́льшую сорбционную емкость по отношению к СО<sub>2</sub> в сравнении с монолитным HKUST-1. В [18] композит MIL-100(Fe)/SBA-15, полученный гидротермальным способом, показал высокую сорбционную активность по отношению к катионным и анионным красителям из водных растворов. Нанесение MIL-100(Fe) на мезопористую подложку способствовало увеличению его сорбционной способности по отношению к красителю Родамин Б в сравнении с микропористым MIL-100(Fe) за счет увеличения доли мезопор в композите.

Синтез таких материалов как MCM-41 и SBA-15 отягощен необходимостью использования достаточно дорогих органических темплатов. Использование в качестве оксиднокремниевой подложки природного мезопористого материала диатомита значительно снизит цену получаемых композитов. Диатомит – это осадочная порода, в основном, состоящая из оксида кремния в аморфном состоянии. Пористая структура диатомита представлена системой взаимопроникающих мезо- и макропор, удельная поверхность материала невелика (3-50 м<sup>2</sup>/г). Диатомит нашел широкое применение в промышленности: его используют в качестве сорбента для фильтрации пива, очистки воды, для хранения зерна и пищевых продуктов, как модифицирующую добавку для бетона и т.д [19]. В [20] была исследована

сорбционная способность композита ZIF-8/диатомит в сорбции СО2. Было показано, что взаимопроникающая система пор диатомита способствует лучшему сохранению СО2 в порах композита, что обусловливает максимально высокие значения сорбционной емкости композитов на основе диатомита в сравнении с композитами на основе SBA-15. В работе [21] исследовалась сорбционная способность композита ZIF-8/диатомит в сорбшии метилового оранжевого из водной среды. Композит сохранил сорбционную активность в течение четырех циклов испытания. В [22] композит MIL-100(Fe)/диатомит был получен сольвотермальным способом в негидротермальных условиях. Удельная поверхность композита составила 364 м<sup>2</sup>/г, объем пор – 0.19 см<sup>3</sup>/г. Сорбционные свойства композита исследовали на примере очистки воды от Pb<sup>2+</sup> (155 мг/г) и в сорбции органических красителей из волы. Также исследовали возможность его использования в адресной доставке лекарств, а его каталитические свойства изучали в реакции Фентона на примере разложения красителя малахитового зеленого.

Ранее нами был предложен синтез композита MIL-100(Fe)/диатомит с использованием примесных ионов железа диатомита для получения нанесенного MIL-100(Fe) на поверхность диатомита [23]. Удельная поверхность композита составила 88 м<sup>2</sup>/г, в то время как для исходного диатомита она составляла 29 м<sup>2</sup>/г. Предложенный способ не предусматривал дополнительного введения в реакционную смесь прекурсоров железа. Количество микропористого MIL-100(Fe), формирующегося в структуре композита, было ограничено относительно малым содержанием железа в диатомите (0.5–3 мас. %).

Цель настоящей работы — синтез композита MIL-100(Fe)/диатомит с более высокими значениями удельной поверхности и пористости за счет увеличения доли микропористого MIL-100(Fe) в композите. Сольвотермальным методом без использования плавиковой кислоты синтезирован композит MIL-100(Fe)/диатомит, структура полученных материалов исследована комплексом физико-химических методов (низкотемпературная сорбция азота, РФА, ТГ/ДСК). Сорбционные свойства исследованы на примере сорбции толуола, как одного из распространенных летучих органических соединений (ЛОС).

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез MIL-100(Fe) и композита MIL-100(Fe)/диатомит

Для синтеза композитов использовали коммерческий диатомит компании "Квант" (Россия). Его химический состав изучали методом рентгенофлуоресцентного анализа на спектро-
метре XRF-1800 (Shimadzu, Япония); содержание оксида кремния ~90 мас. %, основные примеси – Al (2.53 мас. %) и Fe (1.81 мас. %), доля остальных примесей (Mg, K, Ca, Na и др.) не больше 1 мас. %.

MIL-100(Fe) получали гидротермальным методом без использования плавиковой кислоты для обеспечения экологически чистого и безопасного синтеза. В качестве прелшественника MIL-100(Fe) использовали нитрат железа (III). Молярные соотношения реагентов использовали как в методике, описанной в [24]: 1Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>: 0.66BTC: 278H<sub>2</sub>O. Водную смесь нонагидрата нитрата железа и тримезиновой кислоты перемешивали в течение 1 ч при комнатной температуре, затем помещали в стальной автоклав и выдерживали при 160°С в течение 16 ч. Полученную смесь центрифугировали, осадок промывали дистиллированной водой, затем дважды этиловым спиртом, чтобы вымыть кристаллы непрореагировавшей тримезиновой кислоты, после сушили при 120°С.

Композит MIL-100(Fe)/диатомит получали направленным ростом частиц MIL-100(Fe) в порах и на поверхности диатомита. Для этого 10 г диатомита предварительно пропитывали раствором нонагридрата нитрата железа (5.3 г) по влагоемкости и сушили при 70°С. Затем к пропитанному нитратом железа диатомиту приливали водный раствор тримезиновой кислоты, полученную смесь помещали в стальной автоклав и выдерживали при 160°С в течение 16 ч. Соотношения компонентов оставались прежними. Осадок фильтровали, промывали водой, затем промывали дважды этиловым спиртом, после сушили при 120°С.

#### Методы исследования

Пористую структуру образцов исследовали методом низкотемпературной сорбции азота на анализаторе удельной поверхности и пористости 3Flex (Micromeritics, США) начиная с относительного давления  $P/P^0 \approx 10^{-6}$ . Перед анализом образцы дегазировали при 150°С в течение 6 ч. Удельную поверхность (S<sub>БЭТ</sub>) рассчитывали по методу Брунауэра-Эммета- Теллера по изотерме адсорбции в области относительных давлений  $P/P^0 = 0.05 - 0.15$  [5]. Распределение пор по размерам рассчитывали по методу Хорвата-Кавазое (ХК) (микропоры и узкие мезопоры). Общий объем пор (V<sub>пор</sub>) рассчитывали по величине адсорбции азота при *P*/*P*<sup>0</sup> ≈ 0.995, т.е. учитывали объёмное заполнение азотом микро- и мезопор. Однако объём макропор этим методом практически не учитывается. Объем мезопор ( $V_{\text{мезо}}$ ) рассчитывали, используя модель Баррета-Джойнера-Халенды. Объем микропор (V<sub>микро</sub>) рассчитывали как разность общего объема пор и объема мезопор образца [2].

Фазовый состав образцов исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Miniflex 600 ("Riguku", Япония) в области углов  $2\theta = 2^{\circ}-38^{\circ}$  с Си $K_{\alpha}$ -излучением ( $\lambda =$ = 1.5418 Å) и с монохроматором. Исследование образцов методом сканирующей микроскопии (СЭМ) проводили на микроскопе Tescan Vega 3 SBH с ускоряющим напряжением 30 кВ.

Термическую стабильность образцов исследовали методом синхронного термического анализа (термогравиметрия и дифференциальная сканирующая калориметрия) на анализаторе STA 449 F1 Jupiter ("NETZSCH", Германия). Образцы помещали в корундовый тигель и обрабатывали в атмосфере воздуха ( $v_{возд} = 80$  мл/мин,  $v_{Ar} = 20$  мл/мин) в температурном интервале от 25 до 750°C со скоростью нагрева 10 К/мин.

#### Сорбционный эксперимент

Сорбционную емкость образцов по отношению к парам толуола исследовали в статических условиях эксикаторным методом. Для этого образцы дегазировали при 150°С в течение 5 ч, затем отбирали навески по 0.5 г. В эксикатор заранее помещали чашу с толуолом и выдерживали 18 ч до начала сорбционного эксперимента (для установления равновесного состояния между паром и жидкостью). После дегазированные образцы оставляли в эксикаторе с насыщенными парами толуола. Количество сорбированного толуола определяли по изменению массы образцов. Сорбционная емкость рассчитывалась как отношение массы поглощенного толуола к начальной массе образца:

$$a = \frac{(m_2 - m_1)}{m_1} \times 1000,$$

где a — равновесная величина адсорбции насыщенных паров толуола, мг/г;  $m_1$  — масса адсорбента до поглощения толуола, г;  $m_2$  — масса адсорбента после поглощения толуола, г.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

## Исследование образцов

На рис. 1 представлены СЭМ-изображения исходного диатомита. Видно, что диатомит представляет собой частицы различной формы: полые трубочки диаметром ~6 мкм, кольца, пластинки, фрагменты с относительно упорядоченной системой пор и т.д. Диатомит формируется как неорганический панцирь у микроорганизмов, и на СЭМ-изображениях наблюдаются как целые панцири, так и крошка этих панцирей, сформированная при разрушении этих панцирей как при формировании осадочных пород, так и при добыче и подготовке диатомита. Общее для всех ча-



Рис. 1. СЭМ-изображения исходного диатомита.

стиц — они характеризуются пористой структурой. Так, на рис. 16 для фрагмента диатомита можно увидеть, что помимо достаточно упорядоченных пор диаметром ~1 мкм в структуре диатомита присутствуют поры диаметром 20–40 нм. Таким образом, для частиц диатомита характерна система открытых макро- и широких мезопор.

Исследование пористой структуры полученных образцов проводили методом низкотемпературной сорбции азота. Изотермы адсорбции—десорбции азота представлены в линейном и логарифмическом виде на рис. 2а. Изотерма для MIL-100(Fe) характеризуется интенсивным ростом величины адсорбции при относительных давлениях ниже  $P/P^0 = 0.01$ , что указывает на наличие в образце значительного количества микропор. Петля гистерезиса на изотерме при относительных давлениях давлениях  $P/P^0 = 0.85-1.0$  указывает на присутствие широких мезопор в образце, которые могут быть образованы неправильной упаковкой наночастиц образца [25].

Изотерма адсорбции–десорбции азота для диатомита не имеет значительного подъема в области малых относительных давлений. Она характеризуется протяженной петлей гистерезиса в области относительных давлений  $P/P^0 = 0.4-1.0$ , что указывает на наличие крупных мезопор и макропор в структуре диатомита, что согласуется с данными метода СЭМ (рис. 1). Изотерма адсорбции азота для композита MIL-100(Fe)/диатомит отличается заметным увеличением адсорбции в области малых относительных давлений, что указывает на присутствие в композите микро- и мезопор. Петля гистерезиса имеет ту же форму, что и петля гистерезиса у изотермы для диатомита, что указывает на сохранение основной широкопористой структуры силикатного носителя. Таким образом, на основании форм изотерм можно сделать заключение, что композит MIL-100(Fe)/диатомит характеризуется иерархической пористой структурой, включающей микро- и узкие мезопоры МОКП и широкие мезопоры и макропоры диатомита.

Для изотермы адсорбшии образца MIL-100(Fe). отображенной в логарифмической шкале относительных давлений (рис. 2б), свойственны заметные подъемы (ступени) величины адсорбции, что указывает на наличие в образцах нескольких групп микропор (ступени в области относительных давлений ниже 0.1), а также мезопор. Для композита также наблюдаются эти ступени на изотерме адсорбции азота, что свидетельствует о наличии в нем фрагментов со структурой MIL-100(Fe). Дифференциальное распределение пор по размерам (рис. 2в) для образца MIL-100(Fe) имеет четыре выраженных максимума при 0.56, 0.86 нм (с плечом в 1.1 нм), 2.82 и 3.95 нм. Эти результаты согласуются с литературными данными о пористой структуре материала MIL-100(Fe) [4, 26], что подтверждает получение материала со структурой MIL-100(Fe). Для композита MIL-100(Fe)/диатомит распределение пор по размерам повторяет основные максимумы, свойственные распределению пор по размерам для MIL-100(Fe), что указывает на наличие в композите микро-мезопористой структуры, свойственной MIL-100(Fe). Таким образом, композиту MIL-100(Fe)/диатомит свойственно наличие как микропор и узких мезопор, сформированных за счет образования МОКП, так и широких мезо- и макропор диатомита, т.е. композит характеризуется иерархической пористой структурой.

Текстурные характеристики образцов представлены в табл. 1. Образец MIL-100(Fe) имеет высокие значения удельной поверхности и объема пор (1660 м<sup>2</sup>/г и 0.91 см<sup>3</sup>/г, соответственно). Его нанесение на поверхность диатомита, материала с невысокими значениями удельной поверхности и объема пор (29 м<sup>2</sup>/г и 0.08 см<sup>3</sup>/г, соответственно), привело к получению материала с относительно высокой величиной удельной поверхности и объема пор (211 м<sup>2</sup>/г и 0.18 см<sup>3</sup>/г. соответственно). Из принципа аддитивности величины удельной поверхности можно оценить содержание МОКП в композите, и она составляет ~11.1 мас. %. Однако, пористая структура сформированных в порах диатомита частии МОКП может отличаться от структуры массивного образца МОКП, что может давать ошибку в оценке содержания МОКП в композите на основании сорбционных данных. Доля вклада микропор для композита в общий объем пор в композите увеличилась до 30%. Так как доля вклада мезопор в общий объем пор осталась превалирующей, мы можем предположить, что синтез МОКП в присутствии диатомита не привел к забиванию пор диатомита, поскольку поры диатомита достаточно широкие, в то время как для молекулярных сит SBA-15 и MCM-41 [2, 17] происходит значительное забивание пор материала МОКП и ухудшение текстурных характеристик. При этом также важно понимать, что метод низкотемпературной адсорбции азота позволяет оценить объем только микропор и мезопор, в которых наблюдается объемная конденсация. Суммарный объем пор лиатомита и композита на его основе должен быть значительно выше за счет вклада макропор. наличие которых показано методом СЭМ.

Фазовый состав образцов исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА) (рис. 3). На рентгенограмме для образца MIL-100(Fe) наблюдаются максимумы, которые находятся в хорошем согласии с дифракционной картиной, свойственной металлорганическому каркасному по-MIL-100(Fe) на основе лимеру железа и тримезиновой кислоты: 3.4° (220), 4.0° (311), 4.8° (400), 5.3° (331), 5.9° (422) и 6.3° (333) и т.д. [11, 22]. Это подтверждает получение материала со структурой MIL-100(Fe). Рентгенограмма диатомита характеризуется широким гало в области величин 20 ~ 17-26°, что указывает на аморфную структуру диатомита [27], а присутствие интенсивных рефлексов при  $2\theta = 21^{\circ}$  и  $27^{\circ}$  указывает на наличие кристаллической оксиднокремниевой фазы α-кварца. Рентгенограмма композита характеризуется максимумами в области малых 20, указывающих на наличие фазы MIL-100(Fe) в композите. Однако, снижение интенсивности и



**Рис. 2.** Изотермы низкотемпературной адсорбциидесорбции азота в обычных (а), логарифмических (б) координатах и дифференциальные кривые распределения пор по размерам (в) для MIL-100(Fe), диатомита и композита MIL-100(Fe)/диатомит.

уширение этих рефлексов указывают на формирование частиц MIL-100(Fe) меньшего размера и со структурными дефектами [28]. Фазы кварца и

dumpin miskoremnepury	рпонад	сороци	nusonu	
Образец	$S_{ m yd},$ м $^2/\Gamma$	V <sub>общ</sub> , см <sup>3</sup> /г	<i>V</i> <sub>микро</sub> , см <sup>3</sup> /г	<i>V</i> <sub>мезо</sub> , см <sup>3</sup> /г
MIL-100(Fe)	1660	0.91	0.59	0.32
Диатомит	29	0.08	_	0.08
MIL-100(Fe)/диатомит	211	0.18	0.06	0.12

Таблица 1. Текстурные характеристики MIL-100(Fe), диатомита и композита MIL-100(Fe)/диатомит по данным низкотемпературной адсорбции азота

аморфного оксида кремния, характерные для исходного диатомита, также были обнаружены в композите. Таким образом, на основании данных РФА можно сделать заключение, что в синтезированном композите присутствуют и исходный диатомит и сформированные частицы МОКП со структурой MIL-100(Fe).

Термическая стабильность образца MIL-100(Fe) и композита MIL-100(Fe)/диатомит исследовалась методом термического анализа в окислительной среде (рис. 4). Для обоих образцов наблюдается три температурных диапазона потери массы. Как для MIL-100 (Fe), так и для композита MIL-100(Fe)/диатомит наблюдается незначительное изменение массы в температурных про-



Рис. 3. Рентгенограммы MIL-100(Fe), диатомита, композита MIL-100(Fe)/диатомит и брэгговские рефлексы для MIL-100(Fe) и α-кварца.

межутках 50-150°С и 150-250°С. Потеря массы при 50-150°C, сопровождаемая поглощением тепла, обусловлена удалением физически связанной воды с поверхности образцов. Потеря массы при 150-250°С сопровождается выделением тепла и связана с процессами выделения хемосорбированной воды [17, 29, 30]. Ступень потери массы на термограмме образца MIL-100(Fe) определяется в промежутке температур от 300 до 430°С с потерей массы 51.09%, что связано с горением фрагментов тримезиновой кислоты. Этот процесс сопровождается большим экзотермическим эффектом, выделением СО<sub>2</sub> (зафиксировано масс-спектрометрически), и приводит к разрушению структуры MIL-100(Fe) до Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (остаточная масса образца 30.19%).

Для образца MIL-100(Fe)/диатомит на термогравиметрической кривой третья ступень потери массы начинается на 300°С и заканчивается на 390°С. Потеря массы в этом диапазоне составляет 12.3%. Из этой величины можно оценить содержание MIL-100(Fe) в составе композита, которое составляет ~20.66 мас. %. Таким образом, на основании данных синхронного термического анализа можно сделать заключение, что в структуре композита присутствуют частицы материала MIL-100(Fe), и полученный композит MIL-100(Fe)/диатомит устойчив в окислительной среде до температуры ~300°С.

### Сорбция толуола

Экспериментальные величины равновесной сорбционной емкости для исследуемых образцов представлены в табл. 2. Также в таблице приведены величины максимальной сорбционной емкости для других адсорбентов, взятые из литературных источников. Образец MIL-100(Fe) показал хорошую сорбционную емкость (708 мг/г) по отношению к толуолу в сравнении с другими МОКП, что обусловлено высокими значениями его удельной поверхности и пористости и сильным  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействием между молекулой толуола и органическим лигандом MIL-100(Fe) – тримезиновой кислотой [38].

Сорбционная емкость композита для MIL-100(Fe)/диатомит составила 183 мг/г и оказалась выше сорбционной емкости для микромезопористых сорбентов: активированного угля (AC\_1) и некоторых МОКП (UiO-66, MIL-101(Cr), MIL-101(Fe)), несмотря на высокие значения их текстурных характеристик ( $S_{y_{II}}$ , м<sup>2</sup>/г и  $V_{\text{пор}}$ , см<sup>3</sup>/г). Это может объясняться как сорбцией толуола на доступных частицах небольшого размера МОКП, сформированного в порах диатомита, так и иерархической микро-, мезо-, макропористой структурой композита MIL-100(Fe)/диатомит. Наличие макро- и мезопор в образце



Рис. 4. ТГ- и ДСК-кривые для MIL-100(Fe) (а) и композита MIL-100(Fe)/диатомит (б).

снижает диффузионные затруднения подхода адсорбата к поверхности микропор сорбента, что способствует облегченной сорбции толуола. Таким образом, полученный композит MIL-100(Fe)/диатомит имеет средние значения удельной поверхности и пористости ( $S_{ya} = 211 \text{ m}^2/\text{г}$  и  $V_{nop} = 0.18 \text{ см}^3/\text{г}$ ) в сравнении с основными сорбентами и МОКП и обладает относительно высокой сорбирующей способностью по отношению к толуолу (a = 183 мг/г), в том числе благодаря иерархической пористой структуре.

Таким образом, был получен композит MIL-100(Fe)/диатомит методом гидротермального синтеза. Нитрат железа использован в качестве прекурсора ионов железа для синтеза MIL-100(Fe), стабилизированного в порах и на

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 96 № 1 2022

поверхности диатомита. Методом низкотемпературной сорбции азота доказано, что материал имеет иерархическую пористую структуру (микро-, мезо- и макропоры), значения его удельной поверхности и пористости составили 211 м<sup>2</sup>/г и  $0.18 \text{ см}^3/\text{г}$ , соответственно. Полученный композит подходит для сорбции летучих органических соединений (величина сорбции толуола составила 183 мг/г). Наличие иерархической пористой структуры делает возможным использование композита в сорбции крупных адсорбатов: мезои макропоры буду способствовать легкому подходу молекул к поверхности композита, а микропоры будут обеспечивать высокую сорбирующую способность композита.

### ЕВДОКИМОВА и др.

	Сорбент	$S_{ m yg},{ m M}^2/{ m \Gamma}$	$V_{\text{пор}}, \text{ cm}^3/\Gamma$	<i>а</i> , мг/г	Источник
1	Activated carbon (AC_1)	595	0.28	106	[31]
2	AC/ZnO	847	0.36	120	
3	Activated carbon (AC_2)	1141.8	0.444	530.4	[32]
4	Silica	765.6	0.671	437.4	
5	РСН	740	0.745	283.8	[33]
6	Y-zeolite	704	_	225.7	[34]
7	UiO-66	1414	0.62	166	[35]
8	HKUST-1	1507	_	234	[36]
9	MIL-101(Fe)	377	0.23	98.3	[35]
10	MIL-101(Cr)	2736	1.50	48.8	[37]
11	MIL-100(Fe)	1011	0.57	523	[38]
12	MIL-100(Fe)	1660	0.91	708	Эта работа
13	Диатомит	29	0.08	87	
14	MIL-100(Fe)/диатомит	211	0.18	183	

Таблица 2. Величины сорбционной емкости по толуолу для различных сорбентов при 25°С

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят Е.В. Романову (ТГУ, ХФ) за проведение исследований методом синхронного термического анализа.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Администрации Томской области в рамках научного проекта № 19-43-700008.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Sun C.Y., Liu S.X., Liang D.D. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. № 5. P. 1883.
- Isaeva V.I., Chernyshev V.V., Fomkin A.A. et al. // Microporous Mesoporous Mater. 2020. V. 300. P. 110136.
- 3. *Bavykina A., Kolobov N., Khan I.S. et al.* / / Chem. Rev. 2020. V. 120. № 16. P. 8468.
- Zhang F, Shi J., Jin Y. et al. / / Chem. Eng. J. 2015.
   V. 259. № 4. P. 183.
- Fang Y., Yang Z., Li H., Liu X. // Environ. Sci. Pollut. Res. 2020. V. 27. P. 4703.
- Adegoke K.A., Agboola O.S., Ogunmodede J. et al. // Mater. Chem. Phys. 2020. V. 253. P. 123246.
- 7. *Leclerc H., Vimont A., Lavalley J.C. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2011. V. 13. № 24. P. 11748.
- Kim A.R., Yoon T.U., Kim E.J. et al. // Chem. Eng. J. 2018. V. 331. P. 777.
- 9. Dhakshinamoorthy A., Alvaro M., Horcajada P. et al. // ACS Catal. 2012. V. 2. № 10. P. 2060.
- He Y., Dong W., Li X. et al. // Colloid Interface Sci. 2020. V. 547. P. 364.

- Simon M.A., Anggraeni E., Soetaredjo F.E. et al. // Sci. Rep. 2019. V. 9. № 1. P. 1.
- Yuan N., Zhang X., Wang L. // Coord. Chem. Rev. 2020. V. 421. P. 213442.
- 13. *Ryan E., Pollard Z.A., Ha Q.T. et al.* // MRS Commun. 2019. V. 9. № 2. P. 628.
- 14. Vodorezova O.Y., Lapin I.N., Lyamina G.V., Izaak T.I. // Russ. Phys. J. 2019. V. 61. № 10. P. 1933.
- 15. Wu C.M., Rathi M., Ahrenkiel S.P. et al. // Chem. Comm. 2013. V. 49. № 12. P. 1223.
- 16. Tari N.E., Tadjarodi A., Tamnanloo J., Fatemi S. // Microporous Mesoporous Mater. 2016. V. 231. P. 154.
- 17. Chen C., Li B., Zhou L. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2017. V. 9. № 27. P. 23060.
- Mahmoudi F., Amini M.M., Sillanpää M. // Inorg. Chem. Commun. V. 118. P. 108032.
- 19. Fowler C.E., Hoog Y., Vidal L., Lebeau B. // Chem. Phys. Lett. 2004. V. 398. № 4–6. P. 414.
- Liu D., Gu J., Li Q. et al. // Adv. Mater. 2014. V. 26. № 8. P. 1229.
- 21. *Chen Z., Zhang H., Luo W. et al.* // BioResources. 2020. V. 15. № 1. P. 265.
- 22. Uthappa U.T., Sriram G., Arvind O.R. et al. / / Appl. Surf. Sci. 2020. V. 528. P. 146974.
- 23. Vyshegorodtseva E.V., Matskan P.A., Mamontov G V. // AIP Conf Proc. 2020. V. 2301. P. 040018.
- 24. Seo Y.K., Yoon J.W., Lee J.S. et al. // Microporous Mesoporous Mater. 2012. V. 157. P. 137.
- Atyaksheva L.F., Dobryakova I.V., Ivanova I.I., Knyazeva E.E. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2015. V. 89. № 10. P. 1924.
- 26. *Luo Y., Tan B., Liang X. et al.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2020.V. 59. № 16. P. 7291.
- 27. Yuan P., Liu D., Tan D.Y. et al. // Microporous Mesoporous Mater. 2013. V. 170. P. 9.

- Karimi Z., Morsali A. // J. Mater. Chem. A. 2013. V. 1. № 9. P. 3047.
- 29. Wei F.H., Chen D., Liang Z. et al. // RSC Advances. 2017. V. 7. № 73. P. 46520.
- Rostamnia S., Alamgholiloo H. // Catal Letters. 2018.
   V. 148. № 9. P. 2918.
- Zhou K., Ma W., Zeng Z. et al. // Chem. Eng. J. 2019.
   V. 372. P. 1122.
- Sui H., Liu H. An P. et al. // J Taiwan Inst Chem Eng. 2017. V. 74. P. 218.
- Qu F., Zhu L., Yang K. // J. Hazard. Mater. 2009. V. 170. № 1. P. 7.

- 34. *Ryu Y.K., Chang J.W., Jung S.Y., Lee C.H.* // J. Chem. Eng. Data. 2002. V. 47. № 2. P. 363.
- 35. Vellingiri K., Kumar P., Deep A., Kim K.H. // Chem. Eng. J. 2017. V. 307. P. 1116.
- 36. *Ma F.J., Liu S.X., Liang D.D. et al.* // J Solid State Chem. 2011. V. 184. № 11. P. 3034.
- 37. *Huang C.Y., Song M., Gu Z.Y. et al.* // Environ. Sci. Technol. 2011. V. 45. № 10. P. 4490.
- 38. *Duan C., Yu Y., Yang P. et al.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2019. V. 5. № 2. P. 774.

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 661.882'022-14 : (544.015.4 + 544.032.4)

# ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ОБЪЕМЕ И НА ПОВЕРХНОСТИ ДИОКСИДА ТИТАНА ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ

© 2022 г. Е. А. Соснов<sup>а,\*</sup>, А. Ю. Шевкина<sup>*a*</sup>, А. А. Малков<sup>*a*</sup>, А. А. Малыгин<sup>*a*</sup>

<sup>а</sup> Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия \* e-mail: sosnov@lti-gti.ru Поступила в редакцию 02.03.2021 г.

После доработки 01.07.2021 г. Принята к публикации 12.07.2021 г.

С использованием РФА (рентгенофазовый анализ), АСМ (атомно-силовая микроскопия) и ЭСДО (электронная спектроскопия диффузного отражения) исследованы фазовые превращения, протекающие в процессе термообработки диоксидов титана марки P25 Degussa и AK-1, синтезированного гидролизом тетрахлорида титана (анатазной модификации). Показано, что разделение спектров ЭСДО на составляющие, описываемые распределением Ферми–Дирака, позволяет выявить координационное состояние атомов на поверхности материалов. Определено соотношение, позволяющее на основании спектроскопических данных (ЭСДО) оценить площадь, занимаемую анатазо- и рутилоподобными координационными полиэдрами в составе двухфазных титаноксидных систем. Установлено, что изменению фазового состава диоксида титана, фиксируемому методом РФА, предшествует изменение координационного состояния поверхностных полиэдров, определяемое из спектров диффузного отражения. Причем изменение координации титаноксидных структур происходит на 100–200°С раньше фиксации фазового перехода. Предложены механизмы протекания фазовых переходов анатаз/рутил в одно- и двухфазной титаноксидных системах.

*Ключевые слова:* фазовые превращения, методы РФА, АСМ и ЭСДО, диоксид титана, термообработка **DOI:** 10.31857/S004445372201023X

Как известно диоксид титана находит широкое применение как в крупнотоннажных производствах, например, в качестве пигмента, так и во многих высокотехнологичных отраслях от фотогальваники и аккумулирования солнечной энергии, фотокатализа (процессов деградации органических соединений и самоочищающихся покрытий), фотоэлектрохромных и сенсорных vстройств [1−3] до использования в составе строительных материалов [4]. Предметом повышенного интереса являются фотокаталитические свойства ТіО<sub>2</sub>, позволяющие повысить эффективность технологических процессов очистки воды и воздуха от токсичных органических примесей, осуществить синтез водорода с помощью фотолиза воды, а также фотокаталитическое восстановление  $CO_2$  до  $CH_4$  и его гомологов [5-8].

Многообразие областей применения диоксида титана как в виде индивидуального соединения, так и в составе покрытий различного функционального назначения на плоских, волокнистых, дисперсных и пористых матрицах в значительной степени обусловлено особенностями его физикохимических свойств. Диоксид титана существует в виде нескольких модификаций. В природе встречаются кристаллы с тетрагональной (анатаз, рутил) и ромбической сингонией (брукит). При нагревании и анатаз, и брукит необратимо превращаются в рутил (температуры перехода соответственно 400-1000°С и около 750°С) [9]. В зависимости от функционального назначения изменяются режимы подготовки титаноксидных материалов, а также их фазовый состав [10-14]. Например, в фотостимулированных каталитических и фотоэлектрических реакциях наибольшую активность проявляет диоксид титан, находящийся в анатазной модификации. В то же время, в ряде работ отмечается повышенная фотокаталитическая активность материала, в котором присутствуют одновременно три фазы диоксида титана: аморфная, анатазная и рутильная [15, 16]. Объяснение этому эффекту дается на основании увеличения величины потенциала пространственного заряда, который создается при контакте двух фаз, и благодаря присутствию локализованных электронных состояний аморфной фазы.

Методом высокотемпературного газофазного окисления паров тетрахлорида титана фирма Evonik Degussa GmbH (paнee Degussa GmbH) производит промышленный фотокаталитически

активный диоксид титана марки Р25 [17, 18]. Выпускаемый продукт представляет собой смесь анатаза и рутила (содержание последнего может достигать 40 мас. %), содержит примесь хлора до 0.6 мас. % и характеризуется удельной поверхностью около 50 м<sup>2</sup>/г. Как известно, эффективность каталитической реакции при использовании гетерогенных катализаторов в значительной степени зависит от функционального состава и строения поверхности [19]. Результаты рентгенофазового анализа дают интегральную информацию о фазовом составе продукта в целом. Однако в процессе термической обработки, а также в многофазных титаноксидных системах структурные изменения происходят не только в объеме, но и в поверхностном слое. Выявление взаимосвязи фазового состава по данным РФА на разных стадиях термообработки диоксида титана и состояния атомов в поверхностном слое материала представляет не только фундаментальный научный интерес, но позволит также более тонко регулировать функциональные характеристики целевого продукта.

Одним из наиболее информативных методов оценки координационного состояния атомов в поверхностном слое является электронная спектроскопия диффузного отражения (ЭСДО) [20– 22]. В работах [23, 24] с применением ЭСДО было показано, что при наращивании титаноксидного слоя на поверхности пористых носителей (кремнезем, оксид алюминия) координационное состояние титана по мере удаления от поверхности матрицы изменяется, приближаясь к характеристикам объемной фазы.

Целью настоящей работы является выявление закономерностей в изменении состояния поверхности диоксида титана в зависимости от состава объемной фазы при различных режимах термообработки.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования использовали промышленный образец диоксида титана марки P25 Degussa (Evonik Degussa GmbH, Германия), а также полученный контролируемым гидролизом TiCl<sub>4</sub> с последующей сушкой и термообработкой при 200°С диоксид титана анатазной модификации, обозначенный как AK-1 ( $S_{yд} = 133 \text{ м}^2/\text{г}$ ).

Для определения фазового состава и морфологии образцов диоксида титана, термообработанных в течение четырех часов (до завершения фазового перехода) в воздушной среде при температурах 200–900°С, использовали методы, позволяющие определять различные структурноразмерные характеристики наночастиц: рентгенофазовый анализ (РФА), электронную спектроскопию диффузного отражения (ЭСДО) и атомно-силовую микроскопию (АСМ).

Рентгенофазовый анализ осуществляли на дифрактометре ДНР-401 "Дифрей" (АО "Научные приборы", Россия) с использованием СиК<sub>а</sub>-излучения ( $\lambda_{CuK_{\alpha}-cpedh} = 0.154118$  нм) в диапазоне углов 20–65° (20). Спектры диффузного отражения были получены на спектрофотометре Specord M40 (Carl Zeis, Jena, Германия) с интегрирующей сферой по дифференциальной методике [25] относительно оптического эталона MgO в диапазоне 40 000-20 000 см<sup>-1</sup> (250-500 нм). Исследования методом атомно-силовой микроскопии проводили на зондовом микроскопе Solver P47 Pro (HT-МДТ, Россия) в полуконтактном режиме (tapping mode) с использованием кремниевых кантилеверов NSG-01S (НИИФП, Россия) с радиусом острия зонда 10 нм.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Фирма-изготовитель (Evonik Degussa GmbH) диоксида титана марки P25 Degussa гарантирует только химическую чистоту продукта (≥99.5% TiO<sub>2</sub>) и его удельную поверхность (50  $\pm$  15 м<sup>2</sup>/г) [17]. Определяемый с помошью РФА фазовый состав материала. представленный в различных публикациях, существенно расходится: соотношение анатаз/рутил в различных партиях продукта изменяется в пределах от 90:10 [26, 27] до 60:40 мас. % [28]. При этом в случае анализа большой партии диоксида титана наблюдается непостоянство его фазового состава [29]. Размеры наночастиц анатаза и рутила, составляющих Р25 Degussa, оцениваются в пределах 10-50 нм [30, 31], причем средний размер частиц анатаза (20-30 нм) [30, 32–46] в исходном материале меньше, чем у рутила (30-50 нм) [36, 38-40, 42, 44, 45].

В последнее десятилетие, в связи с развитием методик количественного рентгенофазового анализа, исследователи обнаруживают в составе P25 Degussa аморфный TiO<sub>2</sub>, количество которого может достигать 7–13 мас. % [15, 16, 29, 47]. Одна-ко результаты, полученные с использованием просвечивающей электронной микроскопии, свидетельствуют о том, что наночастицы анатаза и рутила в составе P25 Degussa хорошо окристаллизованы [30, 31, 33, 44–46, 48]. Указанные данные противоречат результатам РФА, хотя наличие муара на изображениях частиц рутила может свидетельствовать о некоторой разупорядоченности его поверхностного монослоя [16, 49].

Оценивая причины высокой каталитической активности P25 Degussa многие авторы считают, что она обусловлена контактным взаимодействием наночастиц анатаза и рутила (имеющих ширину запрещенной зоны 3.3–3.4 [50, 51] и 3.0–3.1 эВ [52, 53] соответственно)<sup>1</sup>. В то же время, меха-



**Рис. 1.** Рентгеновские дифрактограммы образцов диоксидов титана P25 Degussa (а) и AK-1 (б) ; *T*<sub>O</sub> : 200 (*1*), 700 (*2*), 800 (*3*), 850 (*4*) и 900°C (*5*).

низм образования такого контакта все еще обсуждается. Представляется возможным три варианта формирования контактных структур [16]:

 механический контакт между самостоятельно существующими частицами анатаза и рутила;

 – частицы анатаза частично покрыты островками рутильной фазы;

 образование частиц-кентавров с общей гранью (аналогичных наблюдавшимся для ZrO<sub>2</sub> в [56]).

С учетом изложенного, рассмотрены изменения в соотношении разных фаз диоксида титана в составе P25 Degussa и AK-1 при термообработке в диапазоне температур (T<sub>0</sub>) 200-900°С. Анализ дифрактограмм (рис. 1) показал, что аморфный диоксид титана в образцах отсутствует, а соотношение рутильной и анатазной компонентов зависит от температуры обработки. В продукте Р25 Degussa двухфазная система наблюдается вплоть до 700°С, при этом по мере повышения T<sub>0</sub> наблюдается увеличение содержания рутила в составе диоксида титана от 27% при 200°С до 32% при 700°С (табл. 1). При более высоких температурах (700-800°С) протекает фазовый переход и при 800°С на дифрактограмме Р25 Degussa наблюдаются только рефлексы рутила. Аналогичные результаты (фазовый переход анатаз/рутил в области 700-800°С) наблюдали и в работах [12, 30, 45].

Оценка размера кристаллитов диоксида титана в P25 Degussa, проведенная с использованием атомно-силовой микроскопии, показала (рис. 2a), что исходный образец состоит из наноразмерных частиц (20–25 нм), объединенных в прочные агломераты размером ~200 нм (что хорошо соотносится с данными работы  $[12] - 150 \pm 50$  нм). Повышение  $T_0$  до 700°С приводит (рис. 26) к увеличению размеров кристаллитов до 40–45 нм и агломерата из них до ~400 нм. А в результате фазового перехода и рекристаллизации анатаза в рутил при 850°С на поверхности Р25 Degussa наблюдаются частицы TiO<sub>2</sub> размером 200–300 нм (рис. 2в).

Сопоставляя размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) анатаза ( $D_A = 23-24$  нм) и рутила ( $D_P = ~26$  нм) (табл. 1), определяемые из дифрактограмм, и размеры кристаллитов (20–25 нм) можно полагать, что наноразмерные частицы, составляющие P25 Degussa, являются монокристаллическими. Поэтому наблюдаемое для P25 Degussa при 200–600°С, соотношение  $D_A < D_P$  ставит под сомнение возможность существования островков рутила такого размера на поверхности наночастиц анатаза.

В случае существования в составе P25 Degussa частиц-кентавров (хотя наличие каким-либо образом сросшихся частиц анатаза и рутила данны-

Таблица 1. Результаты РФА образцов диоксида титана P25 Degussa и AK-1

	P2	25 Degi	issa	AK-1			
<i>T</i> , °C	D <sub>A</sub> ,	$D_{\rm P},$	$X_{\rm A}/X_{\rm P},$	D <sub>A</sub> ,	$D_{\rm P},$	$X_{\rm A}/X_{\rm P},$	
	HM	HM	%	HM	HM	%	
200	23.5	25.8	73/27	16.3	-	100/0	
600	23.4	26.0	72/28	20.4	-	100/0	
700	23.8	26.2	68/32	20.9	13.6	92/8	
800	—	29.8	0/100	20.4	27.1	23/77	
850/900	—	31.1	0/100	—	40.7	0/100	

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Следует отметить, что высокая каталитическая активность полифазных диоксидов титана не связана исключительно с образованием контактной пары анатаз/рутил. Материалы, где наблюдается контакт анатаза с кристаллитами брукита, обладают даже более высокой активностью в реакциях окисления [42, 54, 55], чем P25 Degussa.



Рис. 2. Морфология поверхности диоксида титана P25 Degussa, после термообработки при 200 (a), 700 (б) и 850°С (в).



**Рис. 3.** Спектры ЭСДО образцов диоксидов титана P25 Degussa (а) и AK-1 (б); *T*<sub>O</sub> : 200 (*1*), 600 (*2*), 700 (*3*), 800 (*4*), 850 (*5*) и 900°С (*6*).

ми ПЭМ не подтверждается [16, 33, 44]), последние должны содержать в своем составе как минимум две ОКР, и их размер должен минимум вдвое превышать размеры отдельных наночастиц. Экспериментально определенные из данных АСМ размеры кристаллитов (округлые частицы Ø20– 25 нм) свидетельствуют о малой вероятности образования таких структур.

В образцах диоксида титана AK-1 по мере увеличения температуры термообработки вплоть до 600°С присутствует только анатазная модификация TiO<sub>2</sub>. При этом в ходе термообработки наблюдается некоторый рост интенсивности пиков на дифрактограмме и размеров кристаллитов (см. табл. 1), вызванный, по-видимому, кристаллизацией аморфной составляющей TiO<sub>2</sub>. При  $T_0 =$ = 700°С на дифрактограмме AK-1 начинают проявляться пики, соответствующие наличию рутильной фазы, и после термообработки при 900°С материал приобретает кристаллическую структуру рутила. Размер OKP в результате фазового перехода резко возрастает, достигая 40.7 нм, что обусловлено особенностями механизма рекристаллизации в составе агломератов анатазных наночастиц [57].

Согласно данным ЭСДО (рис. 3), в обоих образцах по мере повышения  $T_0$  наблюдается батохромный сдвиг края фундаментальной полосы поглощения. Однако, если для P25 Degussa изменение отражательной способности материала наблюдается только после  $T_0 = 700$ °C, то для AK-1 батохромный сдвиг края полосы поглощения отмечается уже при 600°C, а при  $T_0 \ge 800$ °C происходит еще один аналогичный сдвиг в длинноволновую область.

Необходимо отметить, что результаты спектральных исследований P25 Degussa приведены во многих работах. С применением методов ЭПР [58] и ИК-спектроскопии [31] установлено наличие на поверхности двухфазных систем ионов Ti<sup>4+</sup> в различных координационных состояниях (отвечающих анатазным и рутильным полиэд-

рам). При этом оценку координационного состояния титана в поверхностных слоях проводили с использованием спектров, преобразованных в соответствии с представлением Гуревича-Кубелки–Мунка (ГКМ), либо в виде графиков Тауца (J. Tauc). Однако, как было показано ранее [59, 60], оба метода не позволяют корректно осуществлять не только количественную, но даже качественную характеризацию многокомпонентных материалов. Так, использование представления ГКМ для оценки ширины запрещенной зоны ( $E_{o}$ ) Р25 Degussa, при наличии в составе материала двух фаз с собственными Eg, позволяет определить ширину запрещенной зоны только одного компонента, причем с очень широким разбросом значений: 3.7 [39], 3.5 [35], 3.42 [43], 3.26 [61], 3.22 [62], 3.15 [63], 3.10 [64] и даже 3.06 эВ [55]. Аналогично, при использовании представления Тауца для непрямых разрешенных переходов  $(\alpha hv)^{1/2} - hv$ , где  $\alpha - hv$ коэффициент абсорбции излучения образцом, удается определить характеристики только одного компонента многофазного материала (3.19 [65], 3.12 *JB* [42]).

Нами было предложено рассматривать край фундаментальной полосы поглощения в спектрах ЭСДО как вероятность нахождения электрона с энергией  $E_i$  вблизи точки квантового перехода  $(E_0)$  [59, 60]. В этом случае вероятность перехода описывается распределением Ферми–Дирака для частиц с полуцелым спином:

$$n_i = n_0 / \left[ 1 + \exp\left(\frac{E_i - E_0}{kT}\right) \right],\tag{1}$$

где  $n_i$  — количество носителей, преодолевших запрещенную зону;  $n_0$  — количество подвижных носителей в области поглощения излучения; k — постоянная Больцмана; T — температура, K.

В случае присутствия на поверхности нескольких (j) типов структур с различным координационным окружением атома титана, каждый из переходов может быть описан распределением Ферми—Дирака в виде:

$$I_{ji} = I_{0j} / \left[ 1 + \exp\left(\frac{E_i - E_{0j}}{\beta_j}\right) \right], \qquad (2)$$

где  $I_{0j}$  – интенсивность перехода для *j*-го типа поверхностных структур;  $I_{ij}$  – вклад *j*-го типа структур в *i*-й точке спектра;  $E_{0j}$  – энергия квантового перехода для *j*-го типа поверхностных структур;  $\beta_j$  – коэффициент, характеризующий размытие полосы перехода.

Тогда длинноволновый край полосы поглощения в спектрах ЭСДО можно представить в виде:

$$I_i = \sum_j I_{ji} = \sum_j I_{0j} / \left[ 1 + \exp\left(\frac{E_i - E_{0j}}{\beta_j}\right) \right], \quad (3)$$



**Рис. 4.** Пример разделения спектра ЭСДО образца P25 Degussa ( $T_{O} = 200^{\circ}$ C) (1) на компоненты, описываемые распределением Ферми–Дирака (2–4).

а путем математической обработки области длинноволнового края полосы поглощения (от минимального до максимального значений  $R_{\rm D}$ ) возможно разделение перекрывающихся спектральных переходов (пример представлен на рис. 4), результаты которого приведены в табл. 2.

При рассмотрении представленных результатов следует учитывать, что если v или  $E_0$  носят фундаментальный характер и характеризуют конфигурационное состояние атома титана, то получаемые в результате математической обработки абсолютные значения интенсивности полос ( $I_0$ ) зависят от используемого образца сравнения, в связи с чем характеристичными являются только относительные величины интенсивностей

$$(I_j = I_{0j} / \sum_j I_{0j}).$$

В результате математической обработки длинноволнового края поглощения в спектрах ЭСДО (рис. 3) установлено наличие полос поглощения, характеризующих присутствие на поверхности образца ионов титана в тетраэдрической ( $E_0 =$ = 3.6–3.7 эВ [66]), анатазоподобной (искаженной октаэдрической,  $E_0 = 3.3-3.4$  эВ) и рутилоподобной (также октаэдрической, но с меньшими искажениями,  $E_0 = 3.0-3.1$  эВ) координации, соотношения между интенсивностями которых определяются условиями термообработки.

Аналогичные подходы реализованы при анализе изменений в спектрах ЭСДО диоксида титана АК-1. После прогрева образца при 200°С наблюдаются полосы, свидетельствующие о наличии не только анатазоподобнаой ( $E_0 = 3.34$  эВ), но и частично тетраэдрической координации атомов титана с  $E_0 = 3.68$  эВ, которую относят к

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 96 № 1 2022

#### ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ОБЪЕМЕ

T°C		Полоса I		]	Полоса I	Ι	Ι	Іолоса II	Ι	I	Толоса Г	V
<i>I</i> , 'C	ν, см <sup>-1</sup>	<i>E</i> <sub>0</sub> , эВ	<i>I</i> , %	ν, см <sup>-1</sup>	<i>E</i> <sub>0</sub> , эВ	I, %	ν, см <sup>-1</sup>	<i>E</i> <sub>0</sub> , эВ	I, %	ν, см <sup>-1</sup>	<i>E</i> <sub>0</sub> , эВ	I, %
						P25						
200	30000	3.72	3.2	27340	3.39	58.9	25310	3.14	37.9			
300	30060	3.73	3.1	27420	3.40	56.8	25350	3.14	40.1			
350	29910	3.71	3.1	27 100	3.36	56.9	25100	3.11	40.0			
400	29720	3.68	2.5	27410	3.40	52.8	25 180	3.12	44.7			
450				27290	3.38	54.6	25140	3.12	45.4			
500				27 5 20	3.41	58.1	25310	3.14	41.9			
600				27460	3.41	54.5	25310	3.14	45.5			
700				26880	3.33	10.7				24790	3.07	89.3
800							25840	3.20	16.3	24590	3.05	83.7
850							25050	3.11	27.5	24290	3.01	72.5
	1	I		1	1	AK-1	1			1		
200	29680	3.68	7.2	26950	3.34	92.8						
300				26940	3.34	100						
500				26940	3.34	100						
600							24920	3.09	91.3	24200	3.00	8.7
700							24860	3.08	60.5	24200	3.00	39.5
800										24120	2.99	100
900										24140	2.99	100

Таблица 2. Результаты разделения спектров ЭСДО диоксидов титана Р25 Degussa и АК-1 после термообработки

аморфному состоянию TiO<sub>2</sub>. Квантово-химические расчеты зонной структуры аморфной формы TiO<sub>2</sub>, выполненные на основе теории функционала плотности [67], показали, что электронная энергетическая щель квазичастиц аморфного TiO<sub>2</sub> составляет 3.7 эВ (оптическая – 3.5 эВ).

Необходимо отметить, что представления о строении аморфной составляющей  $TiO_2$  для объема материала и его поверхностного слоя существенно разнятся. Так, рентгеноаморфную фазу  $TiO_2$  различные авторы представляют в виде:

— наноразмерных цепочек из краевых и связанных вершинами [ $TiO_6$ ]-полиэдров с координацией титана, аналогичной его состоянию в структуре брукита [68, 69];

 наноразмерных (2 нм) частиц с анатазоподобным ядром (включающим две элементарные кристаллические ячейки анатаза) и сильно искаженной титаноксидной оболочкой [70];

— в квантово-химических расчетах используют полиэдры [TiO<sub>x</sub>] (x = 4-8), содержащие неправильные многогранники, варьируя среднее KЧ<sub>Ti</sub> в пределах 5–6 [67, 71].

В то же время говорить об аморфном состоянии вещества на поверхности частиц некорректно, — речь об изменении координационного состояния (определяемого ЭСДО) может идти только для тонкого (не более 5 нм [72]) слоя полиэдров, контактирующего с окружающей средой.

Термообработка при 300–500°С сопровождается исчезновением полосы перехода, отвечающего  $K \Psi_{Ti} = 4$ , что вызвано, по-видимому, кристаллизацией аморфного  $TiO_2$  и сопровождается, по данным РФА, увеличением интенсивности рефлексов и размеров ОКР в анатазе. Дальнейшее повышение  $T_0$  до 600°С приводит к изменению строения поверхностного титан-кислородного полиэдра, который приобретает рутилоподобную структуру с различной степенью искаженности октаэдра.

Спектр двухфазного P25 Degussa имеет более сложный характер. Вплоть до  $T_{\rm O} = 600^{\circ}$ С на его поверхности наблюдается наличие двух координационных состояний атомов титана: анатазо- $(E_0 = 3.4 \text{ >B})$  и рутилоподобного  $(E_0 = 3.14 \text{ >B})$ , причем по мере повышения  $T_{\rm O}$  интенсивность полос поглощения второго увеличивается от 38 до 45%. При этом вплоть до  $T_{\rm O} = 400^{\circ}$ С в спектре присутствует переход с  $E_0 = 3.7$  эВ, соответствующий наличию титана в тетраэдрической координации, исчезающий после термообработки при 450°С. В том же температурном интервале (420°С) наблюдали исчезновение аморфной фазы и в работе [16]. Поскольку интенсивность полосы с

 $E_0 = 3.7$  эВ невелика (~3%), кристаллизация аморфной составляющей приводит к изменениям размеров ОКР в пределах погрешности определения.

В случае термообработки при 700°С наблюдается батохромный сдвиг обеих полос (до  $E_0 = 3.33$  и 3.07 эВ), свидетельствующий об уменьшении искаженности анатазо- и рутилоподобных поверхностных полиэдров. При более высокой температуре анатазоподобная координация исчезает, и на поверхности материала присутствуют только рутилоподобные полиэдры разной симметрии. Наблюдаемая при этом разница в положении полосы перехода объясняется изменением межатомных расстояний в кристаллической решетке рутила, формирующегося в результате рекристаллизации анатазных наночастиц (рис. 5). И, если при  $T_{\rm O} = 700^{\circ}{\rm C}$  этот процесс затрагивал только приповерхностный слой наночастиц TiO<sub>2</sub>, то при  $800-850^{\circ}\text{C}$  – определяется уже методом РФА, то есть изменения охватывают весь объем частины.

Оценим реальное соотношение между доступной для протекания каталитических реакций поверхностью наночастиц анатаза и рутила.

Поскольку высокие каталитические свойства P25 Degussa обусловлены контактным взаимодействием двух кристаллических фаз [48, 73], определим количество контактов между составляющими диоксид титана наночастицами. Для упрощения, будем считать все наночастицы сферическими и монодисперсными, а плотность диоксида титана (ρ) – соразмерной его фазовому составу (плотность рутила – 4235 кг/м<sup>3</sup>, анатаза – 4050 кг/м<sup>3</sup> [74]). В соответствии с методикой расчета [75] объем 1 г вещества (*W*) составляет:

$$W = 1/\rho + V_{\Pi},\tag{4}$$

где  $V_{\Pi}$  – объем между частицами в агломерате, а его пористость (*E*):

$$E = V_{\Pi} / W. \tag{5}$$

Среднее число контактов наночастиц между собой (*f*) определяется как:

$$f = -5.25\ln E + 2,$$
 (6)

а средний диаметр наночастицы (*d*) в предположении структуры из касающихся шаров:

$$d = \frac{6}{\rho S_{\rm VII}}.\tag{7}$$

Расчеты, проведенные на основании экспериментально определенных параметров P25 Degussa ( $S_{\rm YZ} = 51.7 \text{ м}^2/\text{г}, V_{\Pi} = 0.10 \text{ см}^3/\text{г}$ ), свидетельствуют о многоточечном (f = 8.5) контакте отдельной частицы TiO<sub>2</sub> с соседними. Средний размер наночастиц (28.3 нм) достаточно близок к экспериментально определенным из данных ACM размерам кристаллитов (20–25 нм), и сопоставим с разме-



**Рис. 5.** Изменение объема элементарной ячейки рутила в P25 Degussa в ходе термообработки.

рами OKP анатаза (23–24 нм) и рутила (~26 нм), определяемыми из дифрактограмм.

Далее, учитывая, что наночастицы анатаза и рутила, составляющие P25 Degussa, хорошо окристаллизованы [16, 30, 31, 33, 44, 49] и аморфная фаза  $TiO_2$  в его составе отсутствует, будем считать, что размеры ОКР и кристаллов соответствующих фаз совпадают.

Оценим размеры поверхности наночастиц, свободной от контактов с соседними кристаллитами ( $S_i$ )

$$S_i = n_{0i}(\pi d_i^2 - \pi f d_i h), \qquad (8)$$

где  $n_{0i}$  — количество наночастиц соответствующей фазы в 1 г материала; h — размер ("кинетический диаметр" [76]) молекулы адсорбата, использованного при определении  $S_{\rm VII}$  (для Ar — 0.34 нм [76]).

Количество наночастиц в составе материала может быть найдено исходя из доли соответствующей кристаллической фазы в составе P25 Degussa:

$$m_{i} = n_{0i} \rho_{i} V_{i} = \frac{\pi}{6} n_{0i} \rho_{i} d_{i}^{3}, \qquad (9)$$

где  $\rho_i$  — плотность соответствующей кристаллической фазы TiO<sub>2</sub>,  $V_i$  — объем отдельной наночастицы соответствующей кристаллической фазы.

Тогда

$$S_i = \frac{6m_i}{\rho_i} \frac{d_i - fh}{d_i^2}.$$
 (10)

В случае диффузного отражения интенсивность полосы поглощения должна быть пропорциональна свободной площади наночастиц  $(I_i = K_i S_i, \text{где } K_i - \text{вероятность поглощения фото$ на атомом титана в соответствующем координа-

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 96 № 1 2022



**Рис. 6.** Содержание анатаза в диоксидах титана AK-1 (*1*, *2*) и P25 Degussa (*3*, *4*) после термообработки: по данным ЭСДО (*1*, *3*) и РФА (*2*, *4*).

ционном окружении). Соотношение интенсивностей спектральных полос анатаза и рутила в спектрах ЭСДО можно выразить как:

$$\frac{I_{\rm A}}{I_{\rm P}} = \frac{K_{\rm A}}{K_{\rm P}} \frac{m_{\rm A}}{m_{\rm P}} \frac{\rho_{\rm P}}{\rho_{\rm A}} \left(\frac{d_{\rm P}}{d_{\rm A}}\right)^2 \frac{d_{\rm A} - fh}{d_{\rm P} - fh}.$$
(11)

Определяемое из спектра ЭСДО Р25 Degussa соотношение ( $K_A/K_P = 0.507$ ) позволяет оценить доступную долю поверхности компонентов диоксида титана по формуле:

$$X_{\rm P ESDR} = 1 - \left(1 + 0.507 \frac{I_{\rm P}}{I_{\rm A}}\right)^{-1},$$
 (12)

аналогичной соотношению Спарра и Мейерса [77] для дифракционных исследований.

Результаты оценки доли анатазоподобных структур на поверхности P25 Degussa, пересчитанные в соответствии с выражением (12) с учетом наличия тетраэдрически координированного титана, представлены на рис. 6.

Рассмотрим протекание структурно-фазовых превращений в P25 Degussa и AK-1 в ходе термообработки.

В однофазной системе АК-1 координационное состояние титана на поверхности частиц вплоть до 500°С соответствует фазовому состоянию материала (см. рис. 6, кривые 1, 2), однако уже после термообработки при 600°С координационное состояние металла на поверхности его диоксида изменяется на рутилоподобное, а РФА в этих условиях не фиксирует образования фазы рутила. Таким образом, кристаллическая структура и физико-химические свойства анатаза после  $T_{\rm O} = 600^{\circ}$ C остаются неизменными, но в тех процессах, где задействован тонкий приповерхностный слой материала, например, катализ или пигментные характеристики, АК-1 должен обладать свойствами рутила (рис. 7 а). Известно, что TiO<sub>2</sub> в анатазной модификации является активным катализатором дегидратации, а в рутильной – дегидрирования [78].

Фазовый переход анатаз/рутил в объеме образца АК-1 начинается только при  $T_0 = 700^{\circ}$ С (см. табл. 1). В результате опережающего фазового превращения анатаза в рутил в поверхностном слое, по сравнению с объемом, в центре частицы может оставаться анатазный керн, не влияющий на координационное состояние титана на поверхности частицы. Полная рекристаллизация диоксида титана АК-1 в рутильную фазу наблюдается после  $T_0 \ge 850^{\circ}$ С.

Рассмотрим те же процессы в P25 Degussa. Несмотря на неизменное, согласно данным РФА, количество рутильной фазы в составе материала, спектроскопия ЭСДО фиксирует повышение доли поверхности материала, занятой рутилоподобными структурами с 24% (при 200°С) до 30% (при



Рис. 7. Формирование зародыша рутильной фазы на поверхности АК-1 (а) и анатазных частиц P25 Degussa (б).

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 96 № 1 2022

600°С). То есть, на поверхности частиц анатаза в результате контакта с частицами рутила возникают участки с рутилоподобным координационным состоянием. При этом стабилизация, по сравнению с АК-1, анатазоподобной координации на поверхности наночастиц анатаза в составе Р25 Degussa при 600°С вызвана, по-видимому, существованием последних в виде хорошо ограненных кристаллов [16, 31, 30, 44]. При повышении T<sub>O</sub> до 700°С доля поверхности Р25, имеющей анатазоподобную координацию, падает до 20%.

В интервале  $T_{\rm O}$  от 600 до 700°С на поверхности анатазных частии присутствуют одновременно два координационных состояния (где в случае линейной аппроксимации доли поверхности анатазных частиц, имеющей анатазоподобную координацию, при 625 и 650°С соотношение анатаз/рутил составляет 75 : 25 и 59 : 41 соответственно), что в совокупности с 24% общей поверхности Р25 Degussa, приходящейся на частицы рутила, дает соотношение площадей анатаз/рутил близкое к 1:1 (точнее 57 : 43 и 45 : 55 при 625 и 650°С соответственно). Именно в этих условиях исследователи фиксируют максимальную активность Р25 Degussa в различных фотокаталитических реакциях [12, 30, 79], после чего активность катализатора резко падает. Замена кристаллических наночастиц анатаза на частицы такого же размера, но сферических (не имеющих кристаллической огранки), приводит к падению каталитической активности системы [80].

Полный фазовый переход анатаза в рутил для P25 Degussa наблюдается уже при 800°C, что на ~50°С ниже, чем для чисто анатазного диоксида титана АК-1. Такая разница в температурных условиях фазовых преобразований может быть обусловлена различиями в механизме протекающих реакций, вызванных разным строением зародыша рутильной фазы: для АК-1 зародышем является вся поверхность частицы и фазовые превращения должны протекать от поверхности вглубь наночастицы анатаза, в то время как на поверхности анатазных частиц P25 Degussa формируются отдельные зародыши рутильной фазы (рис. 7 б).

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проведенных исследований показано:

1. Разделение спектров диффузного отражения на составляющие, описываемые распределением Ферми-Дирака, позволяет определять координационное состояние атомов в составе поверхностных полиэдров материалов, в том числе полифазных и аморфных.

2. Изменения структурных характеристик и фазового состава, наблюдаемые для P25 Degussa, корректно описываются в предположении механического контакта между самостоятельно существующими наночастицами анатазной и рутильной модификации TiO<sub>2</sub>.

3. Существование на поверхности диоксида титана тетраэдрических структур [TiO<sub>4</sub>], характерных для аморфного состояния TiO<sub>2</sub>, возможно вплоть ло 400°С.

4. Фазовому переходу анатаз/рутил предшествует изменение координационного состояния поверхностных полиэдров анатазных частиц. При этом от формы кристаллитов (хорошо окристаллизованный анатаз либо сферические наночастицы без выраженных плоскостей огранки кристалла) и наличия контактов с частицами рутильной фазы зависят температура начала, скорость и возможный механизм фазового перехода.

5. С учетом неэквивалентной вероятности поглощения излучения титаноксидными полиэдрами анатазо- и рутилоподобной конфигурации определено соотношение, позволяющее на основании спектральных данных ЭСДО оценивать долю поверхности, занятой соответствующим типом координационных структур.

Работа выполнена с использованием оборудования Первого всероссийского инжинирингового центра технологии молекулярного наслаивания СПбГТИ(ТУ) (Соглашение Минобрнауки России № 075-15-2021-028).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Linsebigler A.L., Lu G., Yates J.T. // Chem. Rev. 1995. V. 95. № 3. P. 735. https://doi.org/10.1021/cr00035a013
- 2. Fujishima A., Hashimoto K., Watanabe T. TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: Fundamentals and Applications. Tokyo: BKC, Inc., 1999. 176 p.
- 3. Gnaser H., Huber B., Ziegler C. // Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology / Ed. by H.S. Nalwa. V. 6. Stevenson Ranch. CA: American Scientific Publishers, 2004. P. 505.
- 4. Подольский Вл.П., Колесников К.Г. // Научный журнал. Инженерные системы и сооружения. 2014. № 4-3 (17). C. 119.
- 5. Bazzo A., Urakawa A. // ChemSusChem. 2013. V. 6. № 11. P. 2095.
  - https://doi.org/10.1002/cssc.201300307
- 6. Merajin M.T., Sharifnia S., Hosseini S.N. et al. // J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 2013. V. 44. № 2. P. 239. https://doi.org/10.1016/j.jtice.2012.11.007
- 7. Murakami N., Saruwatari D., Tsubota T. et al. // Curr. Org. Chem. 2013. V. 17. № 21. P. 2449.
- 8. Singhal N., Ali A., Kumar U. et al. // Appl. Catal. A-Gen. 2016. V. 523. P. 107. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.05.027
- 9. Беленький Е.Ф., Рискин И.В. Химия и технология пигментов. Л.: Химия, 1974. 656 с.

- 10. *Tanaka K., Capule M.F.V., Hisanaga T.* // Chem. Phys. Lett. 1991. V. 187. № 1–2. P.73. https://doi.org/10.1016/0009-2614(91)90486-s
- Watson S.S., Beydoun D., Scott J.A. et al. // Chem. Eng. J. 2003. V. 95. № 1–3. P. 213. https://doi.org/10.1016/s1385-8947(03)00107-4
- 12. *Krýsa J., Keppert M., Jirkovský J. et al.* // Mater. Chem. Phys. 2004. V. 86. № 2–3. P. 333. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2004.03.021
- Dhanapandian S., Arunachalam A., Manoharan C. // J. Sol-Gel Sci. Techn. 2016. V. 77. № 1. P. 119. https://doi.org/10.1007/s10971-015-3836-8
- Bakri A.S., Sahdan M.Z., Adriyanto F. et al. // AIP Conf. Proc. 2017. V. 1788. № 1. ArticleID 030030. 8 p. https://doi.org/10.1063/1.4968283.
- Lebedev V.A., Kozlov D.A., Kolesnik I.V. et al. // Appl. Catal. B-Environ. 2016. V. 195. P. 39. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.05.010
- 16. Jiang X., Manawan M., Feng T. et al. // Catal. Today. 2018. V. 300. P. 12. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.06.010
- 17. Product information AEROXIDE® TiO<sub>2</sub> P 25. Evonik Resource Efficiency GmbH, Jul 2019. 2 p.
- Тарасов А.В. Металлургия титана. М.: Академкнига, 2003. 325 с.
- Андрушкевич Т.В., Бухтияров В.И. // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 2. С. 152. https://doi.org/10.1134/S0023158419020010
- Delgass W.N., Haller G.L., Kellerman R. et al. Spectroscopy in heterogeneous catalysis. Academic Press, Inc., 1979. 341 p.
- Characterization of Solid Materials and Heterogeneous Catalysts: From Structure to Surface Reactivity / Ed. by M. Che, J.C. Vedrine. V. 1. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, 2012. 607 p.
- Thiede M., Melsheimer J. // Rev. Sci. Instrum. 2002.
   V. 73. № 2. P. 394. https://doi.org/10.1063/1.1430730
- Малков А.А., Соснов Е.А., Малыгин А.А. // ЖПХ. 2010. Т. 83. № 9. С. 1409. https://doi.org/10.1134/S1070427210090016
- 24. Малков А.А., Кукушкина Ю.А., Соснов Е.А. и др. // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 12. С. 1303. https://doi.org/10.1134/S0020168520120122
- Пак В.Н., Цветков В.К. // Практикум по химии твердых веществ / Под ред. С.И. Кольцова, В.Г. Корсакова, В.М. Смирнова. Л.: Изд-во ЛГУ, 1985. С. 161.
- Cunningham J., Al-Sayyed G. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1990. V. 86. № 23. P. 3935. https://doi.org/10.1039/FT9908603935
- Ambrus Z., Mogyorósi K., Szalai Á. et al. // Appl. Catal. A-Gen. 2008. V. 340. № 2. P. 153. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.02.010
- Contescu C., Popa V.T., Schwarz J.A. // J. Colloid Interf. Sci. 1996. V. 180. № 1. P. 149. https://doi.org/10.1006/jcis.1996.0285
- Ohtani B., Prieto-Mahaney O.O., Li D. et al. // J. Photochem. Photobio. A. 2010. V. 216. № 2–3. P. 179. https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2010.07.024

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 96 № 1 2022

- 30. Porter J.F., Li Y.-G., Chan C.K. // J. Mater. Sci. 1999. V. 34. № 7. P. 1523. https://doi.org/10.1023/A:1004560129347
- Deiana Ch., Fois E., Coluccia S. et al. // J. Phys. Chem. C. 2010. V. 114. № 49. P. 21531. https://doi.org/10.1021/jp107671k
- 32. *Hoffmann M.R., Martin S.T., Choi W. et al.* // Chem. Rev. 1995. V. 95. № 1. P. 69. https://doi.org/10.1021/cr00033a004
- 33. *Datye A.K., Riegel G., Bolton J.R. et al.* // J. Solid State Chem. 1995. V. 115. № 1. P. 236. https://doi.org/10.1006/jssc.1995.1126
- 34. *Xagas A.P., Androulaki E., Hiskia A. et al.* // Thin Solid Films. 1999. V. 357. № 2. P. 173. https://doi.org/10.1016/S0040-6090(99)00561-1
- 35. Colón G., Hidalgo M.C., Navío J.A. // J. Photochem. Photobio. A. 2001. V. 138. № 1. P. 79. https://doi.org/10.1016/S1010-6030(00)00372-5
- 36. *Mogyorosi K., Dekany I., Fendler J.H.* // Langmuir. 2003. V. 19. № 7. P. 2938. https://doi.org/10.1021/la025969a
- 37. *Nagaveni K., Hegde M.S., Ravishankar N. et al.* // Langmuir. 2004. V. 20. № 7. P. 2900. https://doi.org/10.1021/la035777v
- Bakardjieva S., Šubrt J., Štengl V. et al. // Appl. Catal. B-Environ. 2005. V. 58. № 3–4. P.193. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2004.06.019
- 39. Aguado J., van Grieken R., López-Muñoz M.-J. et al. // Appl. Catal. A-Gen. 2006. V. 312. P. 202. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.07.003
- 40. *Chiarello G.L., Selli E., Forni L.* // Appl. Catal. B-Environ. 2008. V. 84. № 1–2. P. 332. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.04.012
- 41. *Ryu J., Choi W.* // Environ. Sci. Technol. 2008. V. 42. № 1. P. 294. https://doi.org/10.1021/es071470x
- Tian G., Fu H., Jing L. et al. // J. Hazard. Mater. 2009.
   V. 161. № 2–3. P. 1122. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.04.065
- Jafry H.R., Liga M.V., Li Q. et al. // Environ. Sci. Technol. 2011. V. 45. № 4. P. 1563. https://doi.org/10.1021/es102749e
- 44. *Mino L., Spoto G., Bordiga S. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2012. V. 116. № 32. P. 17008. https://doi.org/10.1021/jp303942h
- 45. Bessergenev V.G., Mateus M.C., Botelho do Rego A.M. et al. // Appl. Catal. A-Gen. 2015. V. 500. P. 40. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.05.002
- 46. Han E., Vijayarangamuthu K., Youn J. et al. // Catal. Today. 2018. V. 303. P. 305. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.08.057
- 47. Tobaldi D.M., Pullar R.C., Seabra M.P. et al. // Mater. Lett. 2014. V. 122. P. 345. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.02.055
- 48. Ohno T., Sarukawa K., Tokieda K. et al. // J. Catal. 2001. V. 203. № 1. P. 82. https://doi.org/10.1006/jcat.2001.3316
- 49. *Bickley R.I., Gonzalez-Carreno T., Lees J.S. et al.* // J. Solid State Chem. 1991. V. 92. № 1. P. 178. https://doi.org/10.1016/0022-4596(91)90255-G

- 50. Luca V., Djajanti S., Howe R.F. // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. № 52. P. 10650. https://doi.org/10.1021/jp981644k
- Mardare D., Hones P. // Mater. Sci. Eng. B-Adv. 1999.
   V.68. № 1. P. 42. https://doi.org/10.1016/s0921-5107(99)00335-9
- 52. Bak T., Nowotny J., Rekas M. et al. // J. Phys. Chem. Solids. 2003. V. 64. № 7. P. 1043. https://doi.org/10.1016/S0022-3697(02)00479-1
- 53. Bak T., Burg T., Kang S.-J.L. et al. // Ibid. 2003. V. 64. № 7. P. 1089. https://doi.org/10.1016/S0022-3697(03)00005-2
- 54. Yu J.C., Yu J., Hoa W. et al. // Chem. Commun. 2001.
   № 19. P. 1942. https://doi.org/10.1039/b105471f
- 55. *Yu H., Yu J., Cheng B.* // Chemosphere. 2007. V. 66. № 11. P. 2050. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.09.080
- 56. Шевченко В.Я., Мадисон А.Е., Шудегов В.Е. // Физика и химия стекла. 2003. Т. 29. № 6. С. 799. https://doi.org/10.1023/b:gpac.0000007934.93203.f3
- 57. *Almjasheva O.V.* // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. 2016. V. 7. № 6. P. 1031. https://doi.org/10.17586/2220805420167610311049
- Hurum D.C., Gray K.A., Rajh T. et al. // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. № 2. P. 977. https://doi.org/10.1021/jp045395d
- 59. Соснов Е.А., Малков А.А., Малыгин А.А. // Журн. физ. химии. 2009. Т. 83. № 4. С. 746. https://doi.org/10.1134/S0036024409040219
- 60. Соснов Е.А., Васильева К.Л., Малков А.А. // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84. № 6. С. 1141. https://doi.org/10.1134/S0036024410060245
- 61. Augugliaro V., Kisch H., Loddo V. et al. // Appl. Catal. A-Gen. 2008. V. 349. № 1–2. P. 189. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.07.038
- Швадчина Ю.О., Черепивская М.К., Вакуленко В.Ф. и др. // Химия и технология воды. 2015. Т. 37. № 6. С. 515. https://doi.org/10.3103/S1063455X15060041
- 63. *Trejo-Tzab R., Alvarado-Gil J.J., Quintana P. //* Top. Catal. 2011. V. 54. № 1–4. P. 250. https://doi.org/10.1007/s11244-011-9643-8
- 64. *Rengifo-Herrera J.A., Kiwi J., Pulgarin C.* // J. Photochem. Photobio. A. 2009. V. 205. № 2–3. P. 109. https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2009.04.015

- 65. Wang Y., Zhang L., Deng K. et al. // J. Phys. Chem. C. 2007. V. 111. № 6. P. 2709. https://doi.org/10.1021/jp066519k
- 66. *Пак В.Н., Вентов Н.Г. //* Журн. физ. химии. 1975. Т. 49. № 10. С. 2535.
- Landmann M., Köhler T., Köppen S. et al. // Phys. Rev. B. 2012. V. 86. № 6. ArticleID 064201. 20 p. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.064201
- 68. *Petkov V., Holzhüter G., Tröge U. et al.* // J. Non-Cryst. Solids. 1998. V. 231. № 1–2. P. 17. https://doi.org/10.1016/s0022-3093(98)00418-9
- 69. Van Hoang V. // Phys. Status Solidi B. 2007. V. 244. № 4. P. 1280. https://doi.org/10.1002/pssb.200642516
- 70. Zhang H., Chen B., Banfield J.F. et al. // Phys. Rev. B. 2008, V. 78. № 21. ArticleID 214106. 12 p. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.78.214106
- 71. *Kaur K., Prakash S., Goyal N. et al.* // J. Non-Cryst. Solids. 2011. V. 357. № 19–20. P. 3399. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2011.05.034
- Крылов О.В., Киселёв В.Ф. Адсорбция и катализ на переходных металлах и оксидах. М.: Химия, 1981. 288 с. https://doi.org/10.1007/978-3-642-73887-6
- 73. Sun B., Smirniotis P.G. // Catal. Today. 2003. V. 88. № 1–2. P. 49. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2003.08.006
- 74. Титана оксиды // Химическая энциклопедия. В 5 т. / Гл. ред. Н.С. Зефиров. Т. 4. М.: БРЭ, 1995. С. 593.
- 75. Кольцов С.И. // ЖПХ. 1970. Т. 43. № 9. С. 1956.
- 76. *Breck D.W.* Zeolite Molecular Sieves. New York: Wiley, 1974. 634 p.
- 77. Spurr R.A., Myers H. // Anal. Chem. 1957. V. 29. № 5. P. 760. https://doi.org/10.1021/ac60125a006
- Артемьев Ю.М., Рябчук В.К. Введение в гетерогенный фотокатализ. СПб.: Изд-во СПбУ, 1999. 304 с.
- 79. Hantusch M., Bessergenev V., Mateus M.C. et al. // Catal. Today. 2018. V. 307. P. 111. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.11.005
- Balázs N., Mogyorósi K., Srankó D.F. et al. // Appl. Catal. B-Environ. 2008. V. 84. № 3–4. P. 356. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.04.018

## – ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 544.342

# ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ В СМЕСИ H<sub>2</sub>O-D<sub>2</sub>O-T<sub>2</sub>O. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ КОМПОНЕНТОВ H<sub>2</sub>O, D<sub>2</sub>O, T<sub>2</sub>O ПО ВЫСОТЕ РЕКТИФИКАЦИОННОЙ КОЛОННЫ

## © 2022 г. Т. Г. Короткова<sup>*a*,\*</sup>, Г. И. Касьянов<sup>*a*,\*\*</sup>

<sup>а</sup> Кубанский государственный технологический университет, Краснодар, 350072, Россия \*e-mail: korotkova1964@mail.ru \*\*e-mail: g\_kasjanov@mail.ru Поступила в редакцию 24.05.2021 г.

После доработки 24.05.2021 г. Принята к публикации 18.06.2021 г.

Получены уравнения для расчета коэффициентов активности  $\gamma_{H,O}$ ,  $\gamma_{D,O}$ ,  $\gamma_{T,O}$  компонентов H<sub>2</sub>O, D<sub>2</sub>O, T<sub>2</sub>O при рассмотрении смеси в качестве тройной. Проведено сравнение результатов расчета концентраций компонентов D<sub>2</sub>O и T<sub>2</sub>O в дистилляте с опубликованными в литературе результатами расчета при разделении тройной смеси H<sub>2</sub>O-D<sub>2</sub>O-T<sub>2</sub>O в ректификационной колонне. Показано совпадение профиля распределения  $T_2O$  и отличие профиля распределения  $D_2O$  по высоте ректификационной колонны. Приведены результаты численного эксперимента по разделению тройной смеси  $H_2O-D_2O-T_2O$  в безотборном режиме при работе колонны "самой на себя". В качестве исходных данных приняты: концентрация D<sub>2</sub>O внизу колонны 99.8 мол. % и 335 ppm T<sub>2</sub>O, число теоретических ступеней разделения (ЧТСР) 600. Проведен численный эксперимент при непрерывном отборе дистиллята и кубового остатка при различном перепаде давлений по колонне. Исходные данные: давление низа колонны 100 кПа, ЧТСР 600, расход питания 2 кмоль/ч, содержание T<sub>2</sub>O в питании 250 ррт. Расчеты проведены при концентрации D<sub>2</sub>O в питании 40 и 60 мол. %. В качестве активных спецификаций приняты отбор дистиллята D, кмоль/ч, из конденсатора и концентрация  $D_2O$  в кубе ректификационной колонны 99.8 мол. %. При заданном номере тарелки питания  $N_f$  в качестве параметров идентификации приняты флегмовое число и концентрация Т<sub>2</sub>О в кубе. Определен состав дистиллята. Показаны графические зависимости изменения профиля концентраций и коэффициентов активности  $\gamma_{H_2O}$ ,  $\gamma_{D_2O}$ ,  $\gamma_{T_2O}$  компонентов  $H_2O$ ,  $D_2O$ ,  $T_2O$  по высоте ректификационной колонны. Установлено влияние флегмового числа и величины отбора дистиллята на состав дистиллята и кубового остатка. Обнаружено одновременное волнообразное изменение профиля коэффициентов активности компонентов по высоте колонны, значение үн.о во всех проведенных исследованиях меньше 1, а  $\gamma_{D_2O}$  и  $\gamma_{T_2O}$  больше 1.

*Ключевые слова:* коэффициент активности, легкая вода, тяжелая вода, сверхтяжелая вода, коэффициент разделения, непрерывная ректификация

DOI: 10.31857/S0044453722010162

К одной из сложных задач процесса ректификации относится разделение смеси  $D_2O-T_2O$  в каскадах ректификационных колонн на тяжелую и сверхтяжелую воду, если учесть, что смесь содержит порядка 99.8 мол. %  $D_2O$  и 0.2 мол. %  $H_2O$ , т.е. по сути является трехкомпонентной  $H_2O-D_2O-T_2O$ . При моделировании принимать такую смесь в качестве бинарной нецелесообразно. Как будет показано ниже, наличие легколетучего компонента  $H_2O$  в смеси  $H_2O-D_2O-T_2O$  приводит к значительному росту его концентрации в дистилляте ректификационной колонны, состоящей из 300–500 числа теоретических ступеней разделения (ЧТСР).

Моделирование профиля концентраций по высоте колонны основано на расчете фазового равновесия пар—жидкость многокомпонентной изотопной смеси на теоретической ступени разделения (TCP). Равновесные концентрации компонентов в паровой и жидкой фазах зависят от давления и состава жидкости на TCP. Значительное влияние оказывает степень неидеальности,

-						
а	-b	с	-d	$e \times 10^6$	f	
65.9278	7227.53	0	7.17695	4.03130	2	
73.0861	7667.97	0	8.20681	4.52488	2	
	<i>a</i> 65.9278 73.0861	<i>a</i> - <i>b</i> 65.9278 7227.53 73.0861 7667.97	<i>a -b c</i> 65.9278 7227.53 0 73.0861 7667.97 0	a         -b         c         -d           65.9278         7227.53         0         7.17695           73.0861         7667.97         0         8.20681	a $-b$ c $-d$ $e \times 10^6$ 65.92787227.5307.176954.0313073.08617667.9708.206814.52488	a $-b$ c $-d$ $e \times 10^6$ f65.92787227.5307.176954.03130273.08617667.9708.206814.524882

**Таблица 1.** Константы уравнения Антуана для смеси  $H_2O-D_2O$ 

которая характеризуется коэффициентами активности компонентов.

В данной работе получены уравнения для расчета коэффициентов активности  $\gamma_{H_2O}$ ,  $\gamma_{D_2O}$ ,  $\gamma_{T_2O}$  компонентов  $H_2O$ ,  $D_2O$ ,  $T_2O$  при рассмотрении смеси в качестве тройной. Выполнен расчет фазового равновесия смеси  $H_2O-D_2O-T_2O$  при различных перепадах давлений по колонне и отборах дистиллята, и определен профиль распределения компонентов  $H_2O$ ,  $D_2O$ ,  $T_2O$  на TCP по высоте ректификационной колонны, работающей под вакуумом.

При расчете фазового равновесия используются надежные экспериментальные данные по упругости паров (давлении насыщения) чистого компонента как функции температуры, при обработке которых получены эмпирические уравнения.

Для расчета давления насыщения P, мм рт. ст., оксида трития ( $T_2O$ ) Поповым и Тазетдиновым [1] предложено уравнение

$$\lg P = 7.9957 - \frac{1654.9}{t + 222},\tag{1}$$

где t – температура, °С.

В работе [2] для расчета давления насыщения  $P_i^{o}$ , кПа, компонентов  $H_2O$  и  $D_2O$  нами использовано хорошо зарекомендовавшее себя уравнение Антуана

$$P_i^{\rm o} = \exp\left(a_i + \frac{b_i}{T + c_i} + d_i \ln T + e_i T^{f_i}\right),$$
 (2)

где  $a_i$ ,  $b_i$ ,  $c_i$ ,  $d_i$ ,  $e_i$ ,  $f_i$  – константы Антуана *i*-го компонента; T – температура, К (T = t + 273.15); t – температура, °С.

Значения констант уравнения Антуана для смеси  $H_2O-D_2O$  приведены в табл. 1.

Известны и другие широко применяемые эмпирические уравнения, левая часть которых представлена логарифмом отношения упругостей паров чистых компонентов [3, 4].

Для определения профиля распределения концентраций изотопов водорода и кислорода по TCP ректификационной колонны, работающей под вакуумом, предложен алгоритм расчета колонны [3] для разделения бинарных смесей. Математическое описание включает уравнения материального баланса, рекуррентные соотношеэмпирические уравнения для расчета ния коэффициентов разделения и выражения, связывающие отношение упругостей паров чистых компонентов. Параметром оптимизации является минимальное значение суммарного потока, характеризующего объем разделительного оборудования. Алгоритм основан на принципах общей теории процессов тонкого разделения смесей для области малых концентраций. Метод апробирован на смесях  $H_2O-HDO$  и  $H_2^{16}-H_2^{18}$ . Однако расчеты проводятся при средних значениях давления и температуры верха и низа колонны без учета особенностей влияния их постепенного изменения на профиль распределения концентраций компонентов и других параметров по высоте ректификационной колонны.

Моделирование разделения легкой и тяжелой воды ректификацией под вакуумом проведено в [5]. Метод основан на расчете фазового равновесия трехкомпонентной смеси  $H_2O-D_2O-DHO$  на TCP при рассмотрении смеси идеальной, т.е. подчиняющейся закону Рауля.

В работе [2] нами показано, что смесь  $H_2O-D_2O$  является неидеальной, т.е. не подчиняется закону Рауля. На основе уравнений материального баланса, уравнения равновесия и уравнения для расчета коэффициента разделения (Г.К. Юри) получены уравнения для расчета коэффициентов активности компонентов  $H_2O$  и  $D_2O$  при допущении, что разделяемая смесь является бинарной. Приведены блок-схемы расчетов: колонны, фазового равновесия на TCP и температуры кипения на TCP.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Анализ применимости уравнений (1) и (2) для расчета давления паров бинарной смеси H<sub>2</sub>O-T<sub>2</sub>O и коэффициентов разделения  $\alpha_{H-D} \alpha_{H-T} \alpha_{D-T}$ 

Путем обработки экспериментальных данных по измерениям давления пара высокопроцентной  $T_2O$  в интервале температур 12–95°С получено уравнение для вычисления давления пара *P*, мм рт. ст., для 83.4%-ной  $T_2O$ . Остальные 16.6% составляет  $H_2O$  [1]

$$\lg P = 8.0933 - \frac{1721.2}{t + 229}.$$
 (3)

Сравнение результатов расчета давлений пара 83.4%-ной  $T_2O$ , выполненных по уравнению (3), с результатами расчета давлений пара на основе аддитивности вкладов давлений 100%-ных  $T_2O$  и  $H_2O$ , выполненных по уравнениям (1) и (2), приведено на рис. 1. Относительное отклонение между расчетными данными составляет не более 2% в



**Рис. 1.** Зависимость давления паров 83.4%-ной  $T_2O$  от температуры; точки — расчет по уравнению (3), линия — расчет по уравнениям (1) и (2).

диапазоне от 20 до 30°С и не боле<br/>е1%-от 40 до 150°С.

Запишем известные выражения для коэффициентов разделения бинарных смесей  $H_2O-D_2O$ ,  $H_2O-T_2O$ ,  $D_2O-T_2O$  [4, 6] в следующем виде

$$\alpha_{\rm H-D} = \sqrt{\frac{P_{\rm H_2O}^{\rm o}}{P_{\rm D_2O}^{\rm o}}},$$
(4)

$$\alpha_{\rm H-T} = \sqrt{\frac{P_{\rm H_{2O}}^{\rm o}}{P_{T_{2O}}^{\rm o}}},$$
(5)

$$\alpha_{\rm D-T} = \sqrt{\frac{P_{\rm D_2O}^{\rm o}}{P_{T_2O}^{\rm o}}}.$$
 (6)

Сопоставление экспериментальных [4, 6, 7] и расчетных данных коэффициентов разделения  $\alpha_{H-D}$ ,  $\alpha_{H-T}$ ,  $\alpha_{D-T}$  при различных температурах приведено на рис. 2. Линиями показаны расчетные зависимости. Относительное отклонение расчетных данных от экспериментальных не превышает 0.2%. Полученный результат свидетельствует о высокой точности эмпирических уравнений (1) и (2).

Учитывая, что упругость паров чистого компонента  $P_{H_2O}^{o}$ ,  $P_{D_2O}^{o}$ ,  $P_{T_2O}^{o}$  рассчитывается по температуре кипения этого компонента, которая зависит от давления, можно сделать вывод, что выражения (4)–(6) будут справедливы и для многокомпонентной изотопной смеси воды.

По алгоритму расчета температуры кипения на TCP [2] определим температуры кипения чистых компонентов  $H_2O$ ,  $D_2O$ ,  $T_2O$  при атмосферном давлении. В алгоритм расчета введем уравнение (1) для расчета упругостей паров компонента  $T_2O$ . Анализ расчетных и известных экспериментальных данных (табл. 2) показывает возможность

2022



**Рис. 2.** Зависимость коэффициентов разделения от температуры.

применения данных уравнений при расчете ректификационной колонны по TCP.

## Фазовое равновесие тройной смеси H<sub>2</sub>O-D<sub>2</sub>O-T<sub>2</sub>O. Уравнения для коэффициентов активности <sub>ŶH2O</sub>, Ŷ<sub>D2O</sub>, Ŷ<sub>T2O</sub>

Найдем выражения для определения коэффициентов активности  $\gamma_{H_2O}$ ,  $\gamma_{D_2O}$ ,  $\gamma_{T_3O}$  компонентов  $H_2O$ ,  $D_2O$ ,  $T_2O$  при рассмотрении смеси в качестве тройной. Для этого применим метод определения коэффициентов активности компонентов бинарной смеси  $H_2O-D_2O$ , изложенный нами в [2].

Термодинамическое равновесие на основе закона Рауля—Дальтона для неидеальных смесей представим в виде

$$y_{\rm H_2O} = \frac{P_{\rm H_2O}^{\rm o}}{P} x_{\rm H_2O} \gamma_{\rm H_2O}, \tag{7}$$

$$v_{\rm D_2O} = \frac{P_{\rm D_2O}^{\rm o}}{P} x_{\rm D_2O} \gamma_{\rm D_2O}, \qquad (8)$$

$$y_{T_2O} = \frac{P_{T_2O}^{o}}{P} x_{T_2O} \gamma_{T_2O}.$$
 (9)

**Таблица 2.** Экспериментальные [1, 8–10] и расчетные значения температуры кипения чистых компонентов, в °C, при 101.325 кПа

Компо-		Источник							
нент	[1]	[8]	[9]	[10]	1 de le 1				
H <sub>2</sub> O	100	100	100	_	99.9982				
$D_2O$	101.4	101.43	101.42	101.42	101.4342				
T <sub>2</sub> O	101.6	_	_	101.51	101.5458				

<i>F,</i> кмоль/ч	<i>D,</i> кмоль/ч	<i>В,</i> кмоль/ч	$x_f(T_2O),$ ppm	$x_d(T_2O),$ ppm	$x_b(T_2O),$ ppm	$x_f(D_2O),$ ppm	$x_d(D_2O),$ ppm	$x_b(D_2O),$ ppm
1	0.5263	0.4737	0.344	0.0344	0.688	147	57.2	246.8

Таблица 3. Расходы и составы материальных потоков колонны [4]

Примечание – *F* – питание; *D* – дистиллят; *B* – кубовый остаток; *x<sub>f</sub>*, *x<sub>d</sub>*, *x<sub>b</sub>* – концентрации компонентов в питании, дистилляте и кубовом остатке, соответственно.

Известно, что под коэффициентом разделения для бинарной изотопной смеси понимают следующее соотношение, например, для смеси H<sub>2</sub>O–D<sub>2</sub>O

$$\alpha_{\rm H-D} = \frac{x_{\rm D_2O}/(1-x_{\rm D_2O})}{y_{\rm D_2O}/(1-y_{\rm D_2O})} = \frac{x_{\rm D_2O}/x_{\rm H_2O}}{y_{\rm D_2O}/y_{\rm H_2O}} = \frac{x_{\rm D_2O}/y_{\rm D_2O}}{x_{\rm H_2O}/y_{\rm H_2O}}.$$
(10)

Известный результат уравнения (10) показывает, что числитель представлен отношением равновесных концентраций в жидкой x и паровой y фазах труднолетучего компонента  $D_2O$ , а знаменатель — легколетучего компонента  $H_2O$ .

В трехкомпонентной смеси  $H_2O-D_2O-T_2O$  легколетучим компонентом является  $H_2O$  по отношению к двум другим компонентам  $D_2O$  и  $T_2O$ . Следовательно, с учетом уравнений (7) и (8) получим

$$\alpha_{\rm H-D} = \frac{x_{\rm D_2O}/y_{\rm D_2O}}{x_{\rm H_2O}/y_{\rm H_2O}} = \frac{P_{\rm H_2O}^{\rm o}\gamma_{\rm H_2O}}{P_{\rm D_2O}^{\rm o}\gamma_{\rm D_2O}} = \alpha_{\rm H-D}^2 \frac{\gamma_{\rm H_2O}}{\gamma_{\rm D_2O}}.$$
 (11)

Из уравнения (11) находим зависимость между коэффициентами активности компонентов  $H_2O$  и  $D_2O$ 

$$\gamma_{\rm D,0} = \alpha_{\rm H-D} \gamma_{\rm H,0}. \tag{12}$$

Аналогично находим зависимость между коэффициентами активности компонентов  $H_2O$  и  $T_2O$ 

$$\gamma_{\rm T,O} = \alpha_{\rm H-T} \gamma_{\rm H,O}. \tag{13}$$

Складывая левые и правые части уравнений (7)–(9) с учетом уравнений (12) и (13), получим

$$\frac{P_{\rm H_{2O}}^{\rm o}}{P} x_{\rm H_{2O}} \gamma_{\rm H_{2O}} + \frac{P_{\rm D_{2O}}^{\rm o}}{P} x_{\rm D_{2O}} \alpha_{\rm H-D} \gamma_{\rm H_{2O}} + + \frac{P_{T_{2O}}^{\rm o}}{P} x_{\rm T_{2O}} \alpha_{\rm H-T} \gamma_{\rm H_{2O}} = 1.$$
(14)

Таблица 4. Технологическая характеристика колонны [4]

$N_{ m f}$	Ν	<i>L</i> , кмоль/ч	R	<i>Р</i> , кПа
23	116.3	15.0515	28.6	30

Примечание.  $N_f$  — номер тарелки питания, N — расчетное суммарное число тарелок в исчерпывающей и укрепляющей (концентрационной) частях колонны, L — поток флегмы, R — флегмовое число, P — среднее давление по колонне.

Из уравнения (14) находим  $\gamma_{H_{2}O}$ 

$$\gamma_{\rm H_{2}O} = \left[ \frac{P_{\rm H_{2}O}^{\rm o}}{P} x_{\rm H_{2}O} + \alpha_{\rm H-D} \frac{P_{\rm D_{2}O}^{\rm o}}{P} x_{\rm D_{2}O} + \alpha_{\rm H-T} \frac{P_{\rm T_{2}O}^{\rm o}}{P} x_{\rm T_{2}O} \right]^{-1}.$$
(15)

Для случая бинарной смеси  $D_2O-T_2O$ , где  $D_2O$  является легколетучим компонентом, а  $T_2O$  труднолетучим, уравнения для коэффициентов активности  $\gamma_{D_2O}$  и  $\gamma_{T_2O}$  примут вид аналогично полученным в [2]

$$\gamma_{\rm D_2O} = \left[\frac{P_{\rm D_2O}^{\rm o}}{P} x_{\rm D_2O} + \alpha_{\rm D-T} \frac{P_{\rm T_2O}^{\rm o}}{P} x_{\rm T_2O}\right]^{-1}, \qquad (16)$$

$$\gamma_{T_{2}O} = \left[\frac{1}{\alpha_{D-T}} \frac{P_{D_{2}O}^{o}}{P} x_{D_{2}O} + \frac{P_{T_{2}O}^{o}}{P} x_{T_{2}O}\right]^{-1}, \quad (17)$$

или

$$\gamma_{\rm T,O} = \alpha_{\rm D-T} \, \gamma_{\rm D,O}. \tag{18}$$

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Применим метод расчета ректификационной колонны, изложенный в [2], для разделения трехкомпонентной смеси  $H_2O-D_2O-T_2O$ , исходные данные и пример расчета которой приведены в [4]. Исходные данные сведем в табл. 3 и 4.

Искомыми величинами являются концентрации  $x_d(D_2O)$ ,  $x_d(T_2O)$  компонентов  $D_2O$  и  $T_2O$  в дистилляте. При вычислении коэффициентов активности  $\gamma_{H_2O}$ ,  $\gamma_{D_2O}$ ,  $\gamma_{T_2O}$  компонентов  $H_2O$ ,  $D_2O$ ,  $T_2O$  используем уравнения (12), (13), (15). В расчетах в качестве TCP = 0 принят куб-испаритель, TCP = 115 – конденсатор. Расчет проведен при ЧТСР = 116. В результате расчета получено  $x_d(T_2O) = 0.03489$  ppm;  $x_d(D_2O) = 0$ . Относительное отклонение материального баланса составило 0.078% по  $T_2O$  и 20.5% по  $D_2O$ . Отметим, что при использовании уравнения (18) вместо (13) результаты расчета не изменяются. Профиль распределения концентраций  $D_2O$  и  $T_2O$  приведен на рис. 3.

том 96

2022

№ 1



**Рис. 3.** Профиль распределения концентраций  $D_2O$  и  $T_2O$  по высоте ректификационной колонны.

Сравнение полученных расчетных графических зависимостей концентраций  $D_2O$  и  $T_2O$  по высоте ректификационной колонны (рис. 3) с приведенными в [4] расчетными графическими зависимостями показывает, что профиль распределения  $T_2O$  совпадает, а  $D_2O$  отличается. На рис. 3 концентрация  $D_2O$  убывает до нуля, а приведенная в [4] останавливается на значении  $D_2O = 57.2$  ppm и остается постоянной до верхней TCP.

Такое поведение D<sub>2</sub>O авторы [4] объясняют тем, что для оксида дейтерия часть ступеней не участвует в процессе разделения и что "неработающей" для D<sub>2</sub>O оказывается преимущественно исчерпывающая часть колонны. На наш взгляд, расходимость материального баланса по D<sub>2</sub>O объясняется переопределением исходных данных. Для обеспечения материального баланса по одному компоненту подобрать число ТСР, номер тарелки питания, давления внизу и вверху колонны и расходы внутренних и отбираемых потоков возможно, но это не означает, что при найденном режиме работы колонны для одного компонента заданный материальный баланс будет обеспечен и по другим компонентам. Если в непрерывной ректификации заданы: расход питания и его компонентный состав, ЧТСР и номер тарелки питания, то флегмовое число, расходы и составы кубового остатка и дистиллята определяются двумя степенями свободы, называемыми также при моделировании сложных химико-технологических систем активными спецификациями. Если задать расход дистиллята и флегмовое число, то можно определить расход кубового остатка и составы дистиллята и кубового остатка. В качестве активных спецификаций могут быть также заданы флегмовое число и величина парового потока по высоте колонны, расход дистиллята и концентрация одного из компонентов в кубе колонны и т.д.

"Неработающими" по отношению к компоненту смеси являются TCP в случае, когда концентрация компонента по высоте колонны на теоретических ступенях разделения  $x \to 1$ , или  $x \to 0$ , либо концентрация компонента близка к концентрации в азеотропе для азеотропных смесей. В данном случае смесь  $H_2O-D_2O-T_2O$  не азеотропна.

Рассмотрим разделение тройной смеси Н<sub>2</sub>О-D<sub>2</sub>O-T<sub>2</sub>O в безотборном установившемся режиме (при работе колонны "самой на себя"). Примем концентрацию D<sub>2</sub>O внизу колонны 99.8 мол. % и 335 ppm  $T_2O$  (в жидкостном потоке, стекающем с 1-й ТСР). Проведем расчет при различных значениях давлений верха  $P_d$ , кПа, и низа  $P_b$ , кПа, колонны и ЧТСР, принимая профиль падения давлений по высоте колонны линейным. В безотборном режиме концентрации встречных парового и жидкостного потоков в межтарелочном пространстве и концентрации в паровом и жидкостном потоках, покидающих ТСР, находятся в равновесии. Проведем расчет по алгоритму, изложенному в [2], заменив расчет концентраций компонентов в жидкостном потоке по рабочим линиям на равенство концентраций парового потока, поднимающегося с (j-1)-й ТСР и жидкостного потока, стекающего с *j*-й ТСР при счете ТСР снизу вверх. Определим концентрации  $x_d(H_2O), x_d(D_2O), x_d(T_2O)$  компонентов  $H_2O, D_2O,$  $T_2O$  в жидкостном потоке, стекающем с *N*-й TCP, который назовем дистиллятом.

Анализ данных, приведенных в табл. 5, показывает, что с ростом ЧТСР компонент  $H_2O$  становится преобладающим. Его концентрация в дистилляте возрастает от 7.7 мол. % до 99.99 мол. % в зависимости от давления в колонне. Труднолетучие компоненты  $D_2O$  и  $T_2O$  концентрируются в нижней части колонны. В качестве примера для

## КОРОТКОВА, КАСЬЯНОВ

Ис	ходные данн	ые			Результаты расч	іета	
ЧТСР	<i>Р<sub>b</sub>,</i> кПа	<i>Р<sub>d</sub>,</i> кПа	<i>T<sub>b</sub></i> , °C	<i>T<sub>d</sub></i> , °C	<i>х<sub>d</sub></i> (H <sub>2</sub> O), мол. %	<i>х<sub>d</sub></i> (D <sub>2</sub> O), мол. %	$x_d(T_2O)$ , ppm
100	40	20	77.603	61.842	7.712	92.272	153.308
150	»	»	»	61.251	37.893	62.100	72.042
200	»	»	»	60.405	81.978	18.021	14.486
250	»	»	»	60.118	97.177	2.823	1.564
300	»	»	»	60.072	99.619	0.381	0.145
100	60	40	87.552	77.530	4.333	95.647	197.312
150	»	»	»	77.264	19.429	80.558	129.743
200	»	»	»	76.619	56.471	43.524	54.524
250	»	»	»	76.082	87.631	12.368	11.988
300	»	»	»	75.914	97.500	2.500	1.870
100	80	60	95.021	87.506	3.008	96.969	229.183
150	»	»	»	87.360	11.979	88.004	174.052
200	»	»	»	86.946	37.519	62.470	103.183
250	*	»	»	86.378	72.818	27.178	37.341
300	»	»	»	86.066	92.347	7.652	8.715
100	100	80	101.068	94.988	2.309	97.665	255.426
150	»	»	»	94.897	8.287	91.692	211.266
200	»	»	»	94.630	25.732	74.253	150.542
250	»	»	»	94.152	57.237	42.756	76.063
300	»	»	»	93.749	83.919	16.079	25.014
350	»	»	»	93.577	95.340	4.659	6.325
400	»	»	»	93.526	98.771	1.229	1.455
450	»	»	»	93.512	99.684	0.316	0.326
500	»	»	»	93.508	99.920	0.080	0.072
550	»	»	»	93.508	99.980	0.020	0.016
600	»	»	»	93.507	99.995	0.005	0.004

Таблица 5. Результаты расчета в безотборном режиме

Примечание –  $P_b$  – давление внизу колонны;  $P_d$  – давление вверху колонны;  $T_b$  – температура внизу колонны;  $T_d$  – температура вверху колонны: ppm =  $10^{-6}$  мол. дол.

режима работы колонны при давлении внизу  $P_b = 100 \text{ к}\Pi a$  и вверху  $P_d = 80 \text{ к}\Pi a$  на рис. 4 приведен профиль распределения концентраций H<sub>2</sub>O, D<sub>2</sub>O и T<sub>2</sub>O по высоте ректификационной колонны, на рис. 5 — профиль коэффициентов активности компонентов H<sub>2</sub>O, D<sub>2</sub>O и T<sub>2</sub>O по высоте колонны.

Анализ рис. 4 и 5 свидетельствует о волнообразном одновременном изменении параметров. На нижних и верхних TCP концентрации и коэффициенты активности компонентов изменяются слабо, а в средней части колонны от 200 до 350 TCP наблюдается волнообразный скачок. Такое



**Рис. 4.** Профиль распределения концентраций H<sub>2</sub>O, D<sub>2</sub>O и T<sub>2</sub>O по высоте ректификационной колонны в безотборном режиме при ЧТСР = 600 и давлении внизу  $P_b = 100$  кПа и вверху  $P_d = 80$  кПа (Концентрации низа колонны 99.8 мол. % D<sub>2</sub>O и 335 ppm T<sub>2</sub>O).

изменение концентраций по высоте колонны не является неожиданностью. Аналогичная картина наблюдается при разделении, например, спиртовых смесей. Что касается поведения кривых коэффициента активности, то его можно назвать нетиповым, а, предположительно, присущим неидеальным изотопным смесям. Для легколетучего компонента H<sub>2</sub>O коэффициент активности  $\gamma_{\rm H,O}$  меньше единицы и не пересекает данное значение, а с ростом концентрации  $H_2O \gamma_{H_2O} \rightarrow 1$ . Коэффициенты активности труднолетучих компонентов D<sub>2</sub>O и T<sub>2</sub>O больше единицы и с ростом концентрации, например, компонента D<sub>2</sub>O или Т<sub>2</sub>О их коэффициенты активности также стремятся к единице  $\gamma_{D,O} \rightarrow 1, \gamma_{T,O} \rightarrow 1$ . Как будет показано дальше, такая же картина наблюдается и при отборе дистиллята и кубового остатка.

Можно сделать вывод, что разделяемая смесь  $H_2O-D_2O-T_2O$  не подчиняется закону Рауля, т.е. относится к неидеальным несмотря на то, что коэффициенты активности компонентов близки к 1.

Рассмотрим расчет полной ректификационной колонны с вводом питания, отбором дистиллята и кубового остатка при разделении тройной смеси H<sub>2</sub>O-D<sub>2</sub>O-T<sub>2</sub>O для двух составов исходной смеси: 1) содержание  $H_2O < D_2O (x_f (D_2O) =$ = 60 мол. %) и 2)  $H_2O > D_2O(x_f(D_2O) = 40 мол. %).$ Проведем численный эксперимент при различном перепаде давлений по колонне. В качестве активных спецификаций примем отбор дистиллята D, кмоль/ч, из конденсатора и концентрацию  $x_b(D_2O) = 99.8$  мол. % в кубе ректификационной колонны. Содержание Т<sub>2</sub>О в питании составляет  $x_t(T_2O) = 250$  ppm. Расход питания 2 кмоль/ч. Давление низа колонны  $P_b = 100 \text{ к} \Pi a$ . Расчет проведем при ЧТСР = 600. При заданном номере тарелки питания N<sub>f</sub> в качестве параметров идентификации примем флегмовое число и концентрацию  $T_2O$  в кубе  $x_b(T_2O)$ . Определим состав дистиллята. Исходные данные приведены в табл. 6. Результаты расчета приведены в табл. 7—9. Расчет проведен при достижении сходимости материального баланса по компонентам порядка 0.15%.

Анализ данных табл. 7 показывает, что уменьшение отбора дистиллята приводит к возрастанию флегмового числа, повышению концентрации  $H_2O$  и снижению концентрации  $T_2O$  в дистилляте. Подача питания от верхней TCP на ниже расположенные первоначально способствует снижению флегмового числа, а затем его росту. Дальнейшее снижение тарелки питания приводит к невозможности поддержания в кубе колонны концентрации  $x_b(D_2O) = 99.8$  мол. %.



**Рис. 5.** Профиль распределения коэффициентов активности компонентов  $H_2O$ ,  $D_2O$  и  $T_2O$  по высоте колонны в безотборном режиме при ЧТСР = 600 и давлении внизу  $P_b = 100 \text{ к}\Pi a$  и вверху  $P_d = 80 \text{ к}\Pi a$  (Концентрации низа колонны 99.8 мол. %  $D_2O$  и 335 ppm  $T_2O$ ).

<i>F,</i> кмоль/ч	<i>x<sub>f</sub></i> (D <sub>2</sub> O), мол. %	$x_f(T_2O),$ ppm	<i>x<sub>b</sub></i> (D <sub>2</sub> O), мол. %	Ν	$N_{f}$	<i>D,</i> кмоль/ч	<i>Р<sub>d</sub>,</i> кПа	<i>Р<sub>b</sub>,</i> кПа
2	60	250	99.8	600	450-600	0.9-1.4	20-80	100
2	40	250	99.8	600	200-600	1.2-1.4	80	100

Таблица 6. Исходные данные полной ректификационной колонны с вводом питания, отбором дистиллята и кубового остатка

**Таблица 7.** Результаты расчета при  $x_f(D_2O) = 60$  мол. % и  $P_d = 80$  кПа

<i>D,</i> моль/ч	$N_{ m f}$	R	<i>x<sub>d</sub></i> (H <sub>2</sub> O), мол. %	<i>x<sub>d</sub></i> (D <sub>2</sub> O), мол. %	$x_d(T_2O),$ ppm	<i>x<sub>b</sub></i> (H <sub>2</sub> O), мол. %	<i>x<sub>b</sub></i> (D <sub>2</sub> O), мол. %	$x_b(T_2O),$ ppm
1.4	600	35	57.048	42.935	169.306	0.156	99.8	439.0
»	550	28.08	57.112	42.872	160.384	0.154	99.8	458.3
»	500	28.947	57.050	42.934	157.165	0.153	99.8	466.2
<b>»</b>	450	31.112	56.675	43.309	154.658	0.153	99.8	472.1
1.3	600	48.9	61.477	38.508	150.404	0.156	99.8	435.3
*	550	36.33	61.446	38.540	140.606	0.155	99.8	452.7
*	500	36.65	61.540	38.446	136.347	0.154	99.8	462.0
*	450	39.1	61.239	38.747	131.570	0.153	99.8	468.5
1.2	600	69.35	66.477	33.510	129.817	0.157	99.8	431.0
*	550	46.95	66.478	33.510	118.916	0.155	99.8	446.0
»	500	45.90	66.417	33.572	112.582	0.154	99.8	455.2
*	450	48.45	66.455	33.532	107.697	0.154	99.8	462.54
1.1	600	103.8	72.600	27.390	105.129	0.157	99.8	427.0
»	550	61.80	72.554	27.437	95.238	0.156	99.8	439.2
*	500	57.56	72.564	27.427	88.467	0.156	99.8	447.5
*	450	59.71	72.517	27.475	83.120	0.155	99.8	454.2
1.0	600	172.0	79.836	20.157	76.675	0.158	99.8	423.0
»	550	86.0	79.793	20.200	68.536	0.157	99.8	431.9
*	500	73.6	79.873	20.121	61.715	0.156	99.8	438.0
»	450	74.0	79.828	20.166	56.947	0.156	99.8	443.5
0.9	600	370.0	88.560	11.436	43.150	0.158	99.8	419.6
*	550	145.0	88.699	11.297	37.331	0.158	99.8	424.0
»	500	101.8	88.693	11.304	32.877	0.157	99.8	427.4
<b>»</b>	450	95.0	88.688	11.309	29.187	0.157	99.8	430.4

**Таблица 8.** Результаты расчета при  $x_f(D_2O) = 60$  мол. % и различном давлении верха колонны  $P_d$ , кПа, при  $P_b = 100$  кПа

<i>Р<sub>d</sub>,</i> кПа	<i>D,</i> моль/ч	$N_{ m f}$	R	<i>x<sub>d</sub></i> (H <sub>2</sub> O), мол. %	<i>x<sub>d</sub></i> (D <sub>2</sub> O), мол. %	$x_d(T_2O),$ ppm	<i>x<sub>b</sub></i> (H <sub>2</sub> O), мол. %	<i>x<sub>b</sub></i> (D <sub>2</sub> O), мол. %	$x_b(T_2O),$ ppm
80	1.2	500	45.90	66.417	33.572	112.582	0.154	99.8	455.20
60	*	»	41.95	66.603	33.387	107.142	0.154	99.8	464.84
40	*	»	37.83	66.443	33.547	99.313	0.152	99.8	475.36
20	»	*	33.39	66.457	33.535	89.221	0.151	99.8	490.50

ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ В СМЕСИ

<i>D,</i> моль/ч	N <sub>f</sub>	R	<i>x<sub>d</sub></i> (H <sub>2</sub> O), мол. %	и <i>x<sub>d</sub></i> (D <sub>2</sub> O), мол. %	$x_d(T_2O),$ ppm	<i>x<sub>b</sub></i> (H <sub>2</sub> O), мол. %	<i>x<sub>b</sub></i> (D <sub>2</sub> O), мол. %	$x_b(T_2O),$ ppm
1.4	600	103.1	85.676	14.316	82.499	0.136	99.8	640.90
»	550	50.20	85.573	14.419	75.179	0.134	99.8	657.18
»	500	43.34	85.598	14.395	69.967	0.133	99.8	669.40
»	450	44.01	85.644	14.350	65.513	0.132	99.8	680.50
*	400	48.04	85.538	14.456	60.013	0.131	99.8	692.3
1.3	600	239.9	92.244	7.751	44.057	0.137	99.8	632.3
*	550	90.91	92.253	7.744	38.931	0.136	99.8	641.4
*	500	63.40	92.209	7.787	35.156	0.135	99.8	648.4
*	450	58.82	92.145	7.852	31.783	0.135	99.8	654.9
*	400	61.37	92.197	7.800	28.358	0.134	99.8	662.0
1.2	600	11 000	99.785	0.215	1.181	0.138	99.8	623.0
»	550	3100	99.805	0.195	0.907	0.138	99.8	623.0
»	500	900	99.817	0.183	0.730	0.138	99.8	624.0
*	450	700	99.932	0.068	0.214	0.138	99.8	624.0
*	400	300	99.928	0.072	0.242	0.138	99.8	625.0
*	350	200	99.916	0.084	0.247	0.138	99.8	625.0
*	300	160	99.834	0.166	0.382	0.138	99.8	625.0
*	250	190	99.834	0.166	0.317	0.138	99.8	625.0
*	200	300	99.833	0.235	0.365	0.138	99.8	625.0

**Таблица 9.** Результаты расчета при  $x_f(D_2O) = 40$  мол. % и  $P_d = 80$  кПа

На рис. 6 приведен профиль распределения концентраций компонентов  $H_2O$ ,  $D_2O$  и  $T_2O$  по высоте ректификационной колонны при отборе дистиллята D = 1.2 кмоль/ч при подаче на тарелку

питания  $N_f = 500$  (табл. 7). По отношению друг к другу концентрации компонентов  $H_2O$  и  $D_2O$ проявляют симметричный характер изменения. На концентрацию  $T_2O$  оказывают влияние оба



**Рис. 6.** Профиль распределения концентраций  $H_2O$ ,  $D_2O$  и  $T_2O$  по высоте ректификационной колонны при отборе дистиллята D = 1.2 кмоль/ч при подаче на тарелку питания  $N_f = 500$  (табл. 7).

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 96 № 1 2022



**Рис.** 7. Зависимость флегмового числа (R) от величины отбора дистиллята (V) ( $N_f = 500, x_f(D_2O) = 60$  мол. %,  $x_b(D_2O) = 99.8$  мол. %).

компонента и легколетучий  $H_2O$  и труднолетучий  $D_2O$ . Являясь труднолетучим профиль изменения концентрации  $T_2O$  следует за профилем  $D_2O$ .

На рис. 7 приведена убывающая зависимость флегмового числа от величины отбора дистиллята для достижения  $D_2O$  в кубовом остатке 99.8 мол. % при подаче питания на 500-ю TCP. Значение флегмового числа R стремится к минимальному, дальнейшее уменьшение R приводит к изменению концентрации  $D_2O$  в кубовом остатке.

В табл. 8 приведены результаты расчета при изменении давления верха колонны от 20 до 80 кПа при постоянном давлении низа колонны  $P_b = 100 \text{ к}\Pi a$  и подаче питания на 500-ю TCP.

На рис. 8 показано влияние давления верха колонны на флегмовое число R и концентрацию  $T_2O$  в дистилляте  $x_d(T_2O)$  и кубовом остатке  $x_b(T_2O)$ . Снижение давления верха колонны приводит к уменьшению флегмового числа и повышению качества разделения по  $T_2O$ .

Профиль распределения коэффициентов активности  $\gamma(T_2O)$  (кривые 1-4) и  $\gamma(H_2O)$  (кривые 5-8) по высоте ректификационной колонны при различных давлениях верха колонны приведен на рис. 9. Коэффициенты активности  $\gamma(H_2O)$  меньше 1, а  $\gamma(T_2O)$  больше 1 независимо от величины давления верха колонны и перепада давлений по колонне в целом. С ростом давления верха колонны профиль коэффициентов активности становится более гладким.

В табл. 9 приведены результаты расчета колонны для состава исходной смеси  $x_f(D_2O) = 40$  мол. % и  $x_f(T_2O) = 250$  ppm при давлении верха колонны  $P_d = 80$  кПа для трех отборов дистиллята 1.2, 1.3 и 1.4 моль/ч. С уменьшением величины отбора флегмовое число резко возрастает.

На рис. 10 приведен профиль распределения концентраций компонентов  $H_2O$ ,  $D_2O$  и  $T_2O$  по высоте ректификационной колонны при отборе дистиллята D = 1.2 кмоль/ч при подаче на тарелку питания  $N_f = 500$  (табл. 9). Сохраняется симметричный характер изменения концентраций компонентов  $H_2O$  и  $D_2O$ . Профиль изменения концентрации  $T_2O$  по-прежнему следует за профилем  $D_2O$ .

Таким образом, на основе предложенных математических преобразований получены уравнения для расчета коэффициентов активности  $\gamma_{H_2O}$ ,  $\gamma_{D_2O}$ ,  $\gamma_{T_2O}$  компонентов  $H_2O$ ,  $D_2O$ ,  $T_2O$  при рассмотрении смеси в качестве тройной. Проведенные исследования численного эксперимента по расчету ректификационной колонны позволили выполнить анализ распределения концентраций компонентов  $H_2O$ ,  $D_2O$  и  $T_2O$  и их коэффициентов активности по высоте ректификационной колонны. Установлено влияние флегмового числа и величины отбора дистиллята на состав дистиллята и кубового остатка. Обнаружено одновременное волнообразное изменение профиля коэффициентов активности компонентов по высоте ко-



**Рис. 8.** Влияние давления верха колонны (*P*) на флегмовое число *R* и концентрацию  $T_2O$  в дистилляте и кубовом остатке (*D* = 1.2 моль/ч, *N* = 600, *N<sub>f</sub>* = 500, *x<sub>f</sub>*( $D_2O$ ) = 60 мол. %, *x<sub>f</sub>*( $T_2O$ ) = 250 ppm, *P<sub>b</sub>* = 100 кПа).

2022



**Рис. 9.** Профиль распределения коэффициентов активности  $\gamma(T_2O)$  и  $\gamma(H_2O)$  по высоте ректификационной колонны при различных давлениях верха колонны:  $\gamma(T_2O)$ :  $P_d = 20(1)$ , 40(2), 60(3), 80 кПа (4);  $\gamma(H_2O)$ : 80 (5), 60 (6), 40 (7), 20 кПа (8).



**Рис. 10.** Профиль распределения концентраций H<sub>2</sub>O, D<sub>2</sub>O и T<sub>2</sub>O по высоте ректификационной колонны при отборе дистиллята D = 1.4 кмоль/ч ( $P_b = 100$  кПа,  $P_d = 80$  кПа,  $x_f(D_2O) = 40$  мол. %).

лонны. Значение  $\gamma_{H_{2}O}$  во всех проведенных исследованиях меньше 1, а  $\gamma_{D_{2}O}$  и  $\gamma_{T_{2}O}$  больше 1.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Попов М.М., Тазетдинов Ф.И. // Атомная энергия, 1960. Т. 8. Вып. 5. С. 420.
- Короткова Т.Г., Касьянов Г.И. // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 5. С. 800. https://doi.org/10.31857/S0044453721050186
- Магометбеков Э.П., Белкин Д.Ю., Растунова И.Л., и др. // Теоретические основы химической технологии.2017. Т. 51. № 2. С. 131.
- Магометбеков Э.П., Растунова И.Л., Селиваненко И.Л., Сарычев Г.А. // Вопросы атомной науки и техники. Серия: материаловедение и новые материалы. 2018. № 4 (95). С. 62.
- Bhattacharyya R., Bhanja K. // Chem Technol Ind J. 2018. V. 13 (2). P. 125.

 Розенкевич М.Б., Растунова И.Л. // В сб. Взаимодействие изотопов водорода конструкционными материалами. Сб. докл. Пятой Международной конференции и Девятой Международной школы молодых ученых и специалистов им. А.А. Курдюмова, место издания ФГУП "РФЯЦ-ВНИИЭФ". Саров. С. 57.

- Белкин Д.Ю. Изотопная очистка теплоносителя промышленного тяжеловодного реактора ЛФ-2: Дисс. ... канд. техн. наук, спец. 05.17.02. М.: РХТУ им. Менделеева, 2016. 151 с.
- 8. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука, 1972. 424 с.
- 9. Волков А.И., Жарский И.М. Большой химический справочник. Минск: Современная школа, 2005. 608 с.
- Wesley M. Jones // J. Chem. Phys. 1968. V. 48. P. 207. https://doi.org/10.1063/1.1667903

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 96 № 1 2022

## ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

УДК 541.124+145.15

# ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ВОДЫ НА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛАХ

© 2022 г. Т. С. Джабиев<sup>а,\*</sup>, Л. В. Авдеева<sup>а</sup>, Т. А. Савиных<sup>а</sup>, З. М. Джабиева<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия \*e-mail: dzhabiev@icp.ac.ru Поступила в редакцию 05.04.2021 г. После доработки 24.06.2021 г.

Принята к публикации 07.07.2021 г.

Изучены реакции разложения воды на  $H_2$  и  $O_2$  на окисно-титановых полупроводниковых суспензиях Pt/TiO<sub>2</sub> и Ru/SrTiO<sub>3</sub> при облучении УФ-светом и на Pt,CoO/CdS – квантами видимого света. Показано, что фотокаталитическое разложение воды на поверхности широкозонных полупроводников происходит в присутствии катализатора формирования  $H_2$ , а окислительная часть реакции осуществляется в одноэлектронном процессе с образованием ОН-радикала. Установлено, что при облучении видимым светом CdS, покрытого CoO и Pt, фоторазложение воды ускоряется в присутствии промежуточного "рабочего тела" – обратимой окислительно-восстановительной системы  $K_3Fe(CN)_6/K_4Fe(CN)_6$ .

*Ключевые слова:* полупроводники, разложение воды, кислород, водород, фотокатализ **DOI:** 10.31857/S0044453722010071

В настоящее время все более острой становится проблема загрязнения окружающей среды отходами производства различных предприятий. В основном это сказывается на увеличении концентрации СО<sub>2</sub> в атмосфере, что вызывает парниковый эффект на поверхности Земли, а это чревато перегревом планеты. Во всем мире ведутся исследования, направленные на получение альтернативных экологически чистых источников энергии. Такой альтернативой является солнечная энергия (СЭ). Поэтому использование СЭ относится к наиболее важным глобальным проблемам человечества [1]. Одним из путей создания искусственного преобразователя световой энергии в энергию химического топлива является фотокаталитическое разложение воды на H<sub>2</sub> и O<sub>2</sub> в присутствии полупроводниковых (ПП) материалов [2]. На их основе могут быть созданы ППмодели природного фотосинтеза [2, 3], осуществляющие фотолиз воды под действием видимого света. Первые работы по ПП-преобразователям появились сразу после осуществления фотоэлектролиза воды на H<sub>2</sub> и O<sub>2</sub> при освещении окиснотитанового ПП-электрода [3-5]. В результате этой фотоэлектрохимической реакции происходит запасание энергии солнечного света в виде химического топлива – водорода. Создание химической модели оксигенного фотосинтеза сдерживается из-за отсутствия достаточно эффективно работающей молекулярной конструкции, позволяющей предотвратить быструю рекомбинацию фотогенерированных зарядов противоположного знака. Именно с задачей разделения зарядов прекрасно справляются ПП-преобразователи. Реакция разложения воды на поверхности ПП до сих пор вызывает повышенный интерес [6–12].

Фотоэлектролиз воды при облучении электродов из ПП-окислов был подробно изучен в работах [13–16]. Было показано, что эффективность процесса фотоэлектролиза на одной и той же поверхности резко возрастает при платинировании ПП-материала с целью снятия большого водородного перенапряжения.

Под действием кванта света в ПП-материале образуются свободные электроны в зоне проводимости и дырки в валентной зоне. Эти элементарные восстановители и окислители могут быть использованы в редокс-реакциях. Таким образом, на поверхности ПП-веществ могут быть осуществлены все фотохимические реакции, которые протекают в химических молекулярных системах. В отличие от фотоэлектрохимических ячеек (ФЭЯ), где можно за счет внешнего источника менять уровень Ферми в ПП-электроде, мы рассмотрим лишь такие вещества, которые способны в принципе осуществлять фоторазложение воды без приложения дополнительного напряжения на электроды.

В настоящей работе приводятся результаты изучения фоторазложения воды на H<sub>2</sub> и O<sub>2</sub> на мо-

дифицированных окисно-титановых ПП (Ru/Sr-TiO<sub>3</sub> и Pt/TiO<sub>2</sub>) при облучении их У $\Phi$ -светом и на Pt,CoO/CdS при облучении видимым светом.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные соединения: бидистиллированная вода,  $SrCl_2 \cdot 6H_2O$  "ч",  $TiCl_4$  "ч",  $(NH_4)_2CO_3$  "ос.ч",  $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$  "Flucka",  $Ru(OH)Cl_3$  "Merck",  $K_2PtCl_6$  "Merck" – использовали без дополнительной очистки.

#### Приготовление полупроводников

ТіО<sub>2</sub> (анатаз) получен по методике [17]. К 100 мл раствора сульфата титана, содержащего 0.9 моль/л Ті(IV) и 1.43 моль/л H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, добавили 13.7 мл концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. После прибавления к этому раствору избытка сульфата аммония (21.7 г) раствор оставили на 24 ч для кристаллизации. После фильтрования осадок отмыли водой три раза, этанолом и сушили на воздухе, затем прокаливали при  $t = 750^{\circ}$ C 3 ч. Полученный образец имел белый цвет.

Титанат стронция SrTiO<sub>3</sub> синтезировали по методике [18] совместным осаждением Sr и Ti из эквимолярной смеси их хлоридов раствором карбоната аммония в интервале pH 7.3–8.2. После фильтрации и отмывания водой от ионов Cl<sup>-</sup> образец прокаливали при 1200–1250°C в течение 5 ч, образуется поликристаллический SrTiO<sub>3</sub> белого цвета стехиометрического состава со структурой перовскита.

CdS получен соосаждением Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O с Na<sub>2</sub>S. Эквимолярное количество раствора Na<sub>2</sub>S добавили к раствору Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O по каплям при перемешивании в течение 1 ч. Полученный осадок желтого цвета отфильтровали и промыли несколько раз дистиллированной водой, затем сушили при 80°C в течение 24 ч.

Оксид кобальта получали из  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  нагреванием до 250°C с последующим прокаливанием при 950°C при скорости нагрева 5°C в течение 3 ч.

Приготовление катализатора  $Pt/TiO_2$ . Нанесение Pt на поверхность  $TiO_2$  проводили по методике [13] фотохимическим восстановлением водного раствора  $K_2PtCl_6$  под действием УФ-света. В кварцевый реактор с магнитной мешалкой загружали суспензию  $TiO_2$  с рассчитанным количеством  $K_2PtCl_6$ . Суспензию облучали лампой ДРШ-1000 до обесцвечивания раствора. При этом металлическая платина полностью оседала на поверхность ПП. Далее фильтровали осадок, промывали бидистиллированной водой (3 × 50 мл) и сушили на воздухе, а затем в вакууме 15 ч. Аналогично наносили металлический рутений из

 $Ru(OH)Cl_3$  на SrTiO<sub>3</sub>. К суспензии SrTiO<sub>3</sub> добавили кислый раствор  $Ru(OH)Cl_3$  и облучали суспензию 20 мин при 60°С. После фильтрации твердый продукт промывали водой, этанолом и сушили при 130°С 3 ч.

Катализатор CoO/CdS готовили смешиванием CoO c CdS в агатовой ступке, затем прокаливали при 1000°C 2 ч с последующим дополнительным прокаливанием при 1200°C в течение 1.5 ч.

Фотоосаждение металлической Pt на CoO/CdS проводили в кварцевом реакторе объемом 30 мл с плоским окном диаметром 3.6 см. К суспензии CoO/CdS добавили раствор  $K_2$ PtCl<sub>6</sub>, растворы продували аргоном, затем дегазировали на вакуумной установке и облучали УФ-светом.

Источником света служила ртутная лампа свервысокого давления ДРШ-1000. Для выделения нужной длины волны использовали интерференционные и стеклянные светофильтры. Для предотвращения разогрева образца под действием света применялся водный фильтр – слой толщиной 10 см. Интенсивность падающего на образец света определялась по методике [19] с помощью ферриоксалатного актинометра ( $I_0 = 1.9 \times 10^{-7}$  Э/с). Квантовый выход О<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>), равный отношению скорости образования О2 (Н2) к числу поглощенных фотонов ( $I_0$ ), определяли по формуле  $\gamma = w_0/I_0$ . Газообразные прдукты фотореакции определяли хроматогафически с помошью насоса Теплера и хроматогрфа ЛХМ-8МД с катарометром, длина колонки 2 м, заполненная цеолитом 5А, газ-носитель - гелий. Чувствительность хроматографа порядка 10<sup>-9</sup> моля по О<sub>2</sub> и 10<sup>-10</sup> моля по Н<sub>2</sub>.

рН раствора измеряли рН-метром рН-400 с комбинированным электродом (АКВИЛОН, Москва). рН раствора варьировали добавлением в реакционную смесь 1 М  $H_2SO_4$  и 0.1 М NaOH в пределах рН от 0 до 13.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Фотокаталитическое разложение воды на модифицированных полупроводниковых материалах Ru/SrTiO<sub>3</sub> и Pt/TiO<sub>2</sub> при облучении их УФ-светом

Скорость фотокаталитического образования  $H_2$  и  $O_2$  сильно зависит от pH раствора (рис. 1).

При pH < 2 реакция вообще не идет. Возможно, отсутствие реакции при pH < 2 связано с перезарядкой поверхности частицы Pt/SrTiO<sub>3</sub> в кислых растворах. Вид кислородной кинетической кривой при фотолизе воды зависит от многих факторов. Так, при замене осажденной на поверхность платины родием в щелочной среде наблюдается значительно меньшая фотоадсорбция  $O_2$ , а при добавлении в раствор соли  $Na_2CO_3$  при pH 6 увеличивается скорость выделения  $H_2$ , а так-



**Рис. 1.** Зависимость скорости фоторазложения воды от pH среды при облучении УФ-светом суспензии  $Pt/SrTiO_3$ ; условия: 0.1 г SrTiO\_3 с 0.4 ат. % Pt в 20 мл воды, комнатная температура.

же сокращается время появления кислорода в газовой фазе.

В изучаемых окисных ПП-образцах дырки в валентной зоне способны окислять воду одно-



**Рис. 2.** Кинетика выделения  $H_2$  и  $O_2$  при облучении ПП-суспензии Ru/SrTiO<sub>3</sub> УФ-светом в присутствии акцептора электрона  $K_2$ PtCl<sub>6</sub>; условия: 74 мг Ru/Sr-TiO<sub>3</sub>, модифицированного 0.1 ат. % Ru, 3 мкмоль  $K_2$ PtCl<sub>6</sub> в 20 мл, комнатная температура, pH 13.

электронно с образованием ОН-радикалов. Далее ОН-радикалы могут рекомбинировать в перекись водорода, образование которой происходит по реакции (1) [20]:



Образование O<sub>2</sub> возможно либо при дальнейшем окислении H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, либо при диспропорционировании ее по реакциям:

$$H_2O_2 + 2h^+ \to O_2 + 2H^+,$$
 (2)

$$2\mathrm{H}_{2}\mathrm{O}_{2} \to \mathrm{O}_{2} + 2\mathrm{H}_{2}\mathrm{O}.$$
 (3)

При фоторазложении воды в водных суспензиях  $TiO_2$  электрохимическими методами было доказано образование  $H_2O_2$  на первых стадиях процесса [20]. Одновременное выделение  $H_2$  и  $O_2$ при фотолизе ПП-суспензии можно наблюдать в присутствии ионов переменной валентности. На рис. 2 приведены кинетические кривые выделения  $H_2$  и  $O_2$  в газовой фазе при облучении суспензии Ru/SrTiO<sub>3</sub> в присутствии 3 мкмоль  $K_2$ PtCl<sub>6</sub>.

Видно, что в начале идет довольно эффективно полуреакция окисления воды акцептором электрона с выделением  $O_2$ , однако постепенно начинает увеличиваться скорость генерирования  $H_2$ . Далее темпы образования  $H_2$  не снижаются, тогда как  $O_2$  в газовую фазу выходит все в меньших количествах. Такое поведение можно объяснить распадом образующейся в системе перекиси водорода, катализированным ионами платины. По мере фотоосаждения платины из  $K_2PtCl_6$  на поверхности SrTiO<sub>3</sub> этот распад замедляется и  $O_2$  уже не так быстро накапливается в газовой фазе, хотя процесс разложения воды идет с прежней скоростью, на что указывает скорость образования  $H_2$ (которая после 5 ч реакции остается постоянной).

Аналогичная картина наблюдается и при облучении УФ-светом суспензии  $Pt/TiO_2$  в присутствии 3 мкмоль  $Ru(OH)Cl_3$ , как показано на рис. 3. Здесь также скорость выделения  $O_2$  в газовую фазу постепенно снижается, хотя  $H_2$  продолжает



**Рис. 3.** Образование  $H_2$  и  $O_2$  при облучении ПП-суспензии Pt/TiO<sub>2</sub> УФ-светом; условия: 80 мг Pt/TiO<sub>2</sub> (анатаз), 3 мкмоля Ru(OH)Cl<sub>3</sub> в 20 мл, комнатная температура, pH 4.5.

выделяться с почти постоянной скоростью после 5 ч фотолиза. Очевидно, что в обоих случаях  $O_2$  выделяется за счет распада  $H_2O_2$  по реакциям (2) и (3). Для коллоидных частиц Pt/TiO<sub>2</sub> было подтверждено, что перекись остается связанной с коллоидными частицами [21]. В конце длительного опыта с выделением 0.7 мл  $H_2$  в системе в связанном состоянии была обнаружена перекись водорода в количестве около 80% от стехиометрического.

Таким образом, фотокаталитическое разложение воды на поверхности широкозонных ПП требует обязательного присутствия катализатора формирования молекулы  $H_2$ , а образование  $O_2$  осуществляется в одноэлектронном процессе без участия специального катализатора формирования  $O_2$ .

Эффективность полного фоторазложения воды значительно уступает эффективностям полуреакций окисления или восстановления воды в присутствии акцепторов или доноров электрона на этих же материалах. Квантовый выход фоторазложения воды составляет 1.3%. Связано это с обратными реакциями рекомбинации фотогенерированных зарядов, воспрепятствовать которым можно пространственным разобшением двух полуреакций, как это имеет место в ФЭЯ, где окисление воды осуществляется на фотоаноде, а восстановление протонов среды идет на противоэлектроде. Пространственно разобщенными являются и противоположные стороны ПП-частицы, на освещенной стороне которой, допустим, вода окисляется, тогда как электроны могут поступать на металлический островок, расположенный на противоположной стороне частицы, где в темновом процессе высвобождается H<sub>2</sub>. В этом случае возможности обратной и перекрестных реакций возрастают, что снижает суммарный квантовый выход желаемого многоэлектронного процесса фотолиза воды на H<sub>2</sub> и O<sub>2</sub>. Кроме того, необходимость вовлечения в процесс металлического катализатора приводит к дополнительным потерям в эффективности реакции, т.к. металлическое покрытие является центром рекомбинации фотогенерированных дырок с электронами.

## Фотокаталитическая реакция разложения воды в полупроводниковой суспензии Pt,CoO/CdS под действием видимого света

Полупроводниковые преобразователи, работающие в УФ-области спектра излучения Солнца, не будут иметь практического применения изза малой доли УФ-света. Поэтому такие свойства широкозонных окисных ПП-материалов, как химическая и фотокоррозионная стойкость, к сожалению, не могут быть полезными с этой точки зрения. Чтобы как-то увязать полезные свойства широкозонных ПП с неудобным для них спектром излучения Солнца, делались многочисленные попытки сенсибилизировать эти материалы к видимому свету. Наиболее распространенным методом фотосенсибилизации широкозонных ПП к видимой области является нанесение на поверхность красителей или других рецепторов, поглощающих кванты света с  $\lambda > 400$  нм [22].

Мы проверили возможность сенсибилизации ПП-суспензий таким методом, однако не наблюдали заметных скоростей фоторазложения воды на видимом свету. Активности не проявили ни  $\text{TiO}_2$  с малыми добавками Ni, Co или Cr, ни индивидуальные соединения NiTiO<sub>3</sub>, CoTiO<sub>3</sub>, FeTiO<sub>3</sub> и CrTiO<sub>3</sub>. Хотя можно было наблюдать фотоокисление воды в присутствии акцепторов электрона с помощью квантов света с энергией меньше ширины запрещенной зоны чистого SrTiO<sub>3</sub> ( $\Delta E_g =$ = 3.2 эB), если на SrTiO<sub>3</sub> нанести 2% CoO. В этом случае скорость процесса была меньше, чем при межзонном переходе электрона.

Неудачи с сенсибилизацией широкозонных окисных ПП к видимому свету заставляют продолжать поиск подходящих материалов среди других классов ПП, одним из которых является CdS. Нежелательное свойство этого материала заключается в том, что он при облучении подвергается фотокоррозии. Дырки, образованные в валентной зоне, мигрируют к поверхности, где происходит фотокоррозия по реакции :

$$CdS + 2h^+ \to Cd^{2+} + S.$$
(4)

В литературе можно найти достаточное число работ, в которых авторам удалось в большей или меньшей степени защитить CdS от фотокоррозии разными методами, в том числе модифицированием поверхности различными металлами или оксидами металлов [7, 23]. Мы попытались защи-



**Рис. 4.** Кинетика образования  $H_2$  и  $O_2$  при облучении водной суспензии Pt,CoO/CdS видимым светом ( $\lambda >$  420 нм); условия: 80 мг CdS покрытый CoO (2 ат. %) и Pt (0.4 ат. %) в 20 мл водной суспензии, pH 13, комнатная температура.

тить CdS *n*-типа от фотокоррозии нанесением на поверхность CoO, который предотвращает его фоторазложение путем стимулирования процесса окисления воды по реакции

$$4h^{+}(CdS) + 2H_{2}O \xrightarrow{CoO} O_{2} + 4H^{+}.$$
 (5)

На рис. 4 приведены кинетические кривые одновременного образования как  $H_2$ , так и  $O_2$  при облучении водной суспензии CdS, покрытой окисью кобальта и металлической Pt, видимым светом (светофильтр ЖС-11,  $\lambda > 420$  нм), что подтверждает фотокаталитическое разложение воды.

Скорость накопления О2 постепенно снижается и стехиометрического соотношения  $H_2: O_2$  не наблюдается. Соотношение скоростей образования О<sub>2</sub> и Н<sub>2</sub> во многих случаях ниже теоретического стехиометрического соотношения 1 : 2 разложения воды, что связано с тем, что образующийся О<sub>2</sub> или его предшественник поглощаются нанесенным металлом с образованием пероксидных комплексов [23, 24]. Полагаем, что фотогенерированные электроны восстанавливают протоны среды на платиновых островках, нанесенных на поверхность, а дырки окисляют кобальт до Со(III) и Со(IV). Высокоокисные состояния кобальта выделяют О2 аналогично тому, как это имеет место в гомогенных водных растворах. Квантовый выход разложения волы Pt,CoO/CdS равен 1.0%. Схема фотокаталитического разложения воды на CdS с нанесенными Pt и СоО приведена на рис. 5.

Если на поверхность CdS наносится только металлическая платина, то при облучении суспензии через светофильтр ЖС-11 никаких видимых изме-



**Рис. 5.** Схема фотокаталитического разложения воды на модифицированном полупроводнике Pt,CoO/CdS.

нений не происходит и никакие газы не выделяются. Однако в присутствии донора электрона  $K_4$ Fe(CN)<sub>6</sub> наблюдается выделение  $H_2$  с одновременным окислением его. На рис. 6 изображена кинетика накопления  $H_2$  при облучении Pt/CdS видимым светом, а также небольшое поглощение  $O_2$ , связанное с восстановлением его в  $H_2O_2$ .

Полученные результаты показывают, что запасание СЭ в виде химического топлива можно осуществлять в ПП суспензиях в двухступенчатом процессе с использованием "рабочего тела" - в данном случае редокс-системы K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>/K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>. На первой стадии под действием видимого света на Pt/CdS вода восстанавливается в H<sub>2</sub> в присутствии K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> с одновременным окислением "рабочего тела" (ПП-модель ФС I фотосинтеза). На второй стадии под действием видимого света вода окисляется на поверхности ПП в О<sub>2</sub> в присутствии акцептора электрона, т.е. в присутствии окисленного "рабочего тела" К<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> (ППмодель ФС II фотосинтеза). Эту систему можно назвать двухстадийной ПП-моделью оксигенного фотосинтеза для видимого света.

Для исключения из реакционной последовательности промежуточных атомов Н и радикальных продуктов окисления воды мы использовали путь, близкий к природному процессу фотосинтеза. Суть его состоит в объединении фотогенерирования одноэлектронных окислителей и восстановителей с коллективным многоэлектронкатализом [24]. Получающиеся ным пол действием квантов света окислители или восстановители, недостаточно сильные для осуществления одноэлектронных процессов окисления или восстановления воды, проводят с помощью катализатора соответствующие четырех- или двухэлектронные реакции. Катализ многоэлектрон-



**Рис. 6.** Образование H<sub>2</sub> при облучении водной суспензии Pt/CdS видимым светом в присутствии донора электрона K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>; условия: 80 мг CdS, модифицированной только Pt (0.4 ат. %),  $10^{-3}$  M K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> в 20 мл водной суспензии. Облучение лампой ДРШ-1000 через светофильтр ЖС-11 ( $\lambda$  > 420 нм), pH 13, комнатная температура.

ных процессов осуществляется в соответствии с принципом экономного расходования энергии по координате реакции [25].

Таким образом, изучены фотоиндуцированные реакции разложения воды в суспензиях модифицированных полупроводниковых материалов (Pt/TiO<sub>2</sub>, Ru/SrTiO<sub>3</sub>, Pt,CoO/CdS). Титанокисные материалы требуют присутствия катализатора формирования H<sub>2</sub>, тогда как O<sub>2</sub> получается через ОН-радикалы. Титан-окисные ПП из-за низкого расположения края валентной зоны фотогенерируют дырки, окисляющие воду одноэлектронно до ОН-радикалов, которые рекомбинируют в  $H_2O_2$  с последующим образованием  $O_2$ без катализаторов формирования этих продуктов. В случае CdS необходимы катализаторы образования как H<sub>2</sub>, так и O<sub>2</sub> из фотогенерированных электронов и дырок. Предложена двухстадийная (в случае Pt,CoO/CdS) модель фотосинтеза с промежуточным "рабочим телом" – обратимой окислительно-восстановительной системой K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>/K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>, позволяющая разлагать воду на  $H_2$  и  $O_2$  под действием видимого света.

Работа выполнена в рамках государственного задания № АААА-А19-119071190045-0 с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Семенов Н.Н. Молодежь и будущее. М.: Вектор ТиС, 2010. 260 с.
- 2. *Гуревич Ю.А., Плесков Ю.В.* Фотоэлектрохимия полупроводников. М.: Наука, 1983. 312 с.
- Bard A.J. // J. Photochem. 1979. V. 10. P. 59. https://doi.org/10.1016/0047-2670(79)80037-4
- 4. Fujishima A., Honda K. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1971. V. 44. P. 1148.
- 5. *Красновский А.А.* Преобразование энергии света при фотосинтезе. М.: Наука, 1974. 64 с.
- 6. *Patial S., Hasija V., Raizada P. et al.* // J. Environmental Chem. Engineering. 2020. V. 8. № 3. P. 103791. https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103791
- Ning X., and Lu G. // Nanoscale. 2020. V. 12. P. 1212. https://doi.org/10.1039/C9NR09183A
- Chen Y., Yu G., Chen W. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 2017. V 139. P. 12370. https://doi.org/10.1021/jacs.7b06337
- Matheu R., Moreno-Hernandez I.A., Sala X. et al. // Ibid. 2017. V. 139. P. 11345. https://doi.org/10.1021/jacs.7b06800
- Willinger E., Massue C., Schlogel R., Willinger M.G. // Ibid. 2017. V. 139. P. 12093. https://doi.org/10.1021/jacs.7b07079
- Lin Y., Yuan G., Liu R. et al. // Chem. Phys. Letters. 2011. V. 507. P. 209. doi.org/. https://doi.org/10.1016/j.cplett.2011.03.074
- Grätzel M. // Accounts Chem. Res. 2009. V. 42. № 11. P. 1788. https://doi.org/10.1021/ar900141y
- Lehn J.-M., Sauvage J.-P., Ziessel R. // Nouv. J. Chim. 1984. V. 4. № 11. P. 623.
- 14. Wrighton M.C., Wolczanski P.T., Ellis A.B. // J. Solid State Chem. 1977. V. 22. № 1. P. 17.
- Hachimoto K., Kawai T., Sakata T. // Nouv. J. Chim. 1983. V. 7. P. 249.
- 16. Kalyanasundaram K., Borgarello E., Grätzel M. // Helv. Chim. Acta. 1981. V. 64. № 35. P. 362.
- 17. *Горощенко Я.Г.* Химия титана. Киев: Наукова думка, 1970. 416 с.
- 18. Лимарь Т.Ф., Уварова К.А., Булачева А.Ф. // ЖВХО им. Д.И. Менделеева. 1965. Т. 10. № 2. С. 350.
- Введение в фотохимию органических соединений / Под ред. Г.О. Беккера. Л.: Химия, 1976. 384 с.
- 20. Somorjai G.A. // Chem. Soc. Rev. 1984. V. 13. P. 321.
- Muraki H., Saji T., Fujihira M. // V International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy. Osaka. Japan. 1984. Book of Abstracts. P. 138.
- Grätzel M. // Accounts Chem. Res. 1981. V. 14. № 12. P. 376.
- 23. *Dounghong D., Grätzel M.* // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1984. № 23. P. 1597.
- Liu J., Zhong Y., Lu L., Wu G., Chen W. // Chem. Commun. 2012. 48. P. 8826. https://doi.org/10.1039/c2cc33544h
- 25. Семенов Н.Н., Шилов А.Е., Лихтенитейн Г.И. // Докл. АН СССР. 1975. Т. 221. № 6. С. 1374.

## ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 541. (64+24):539.199

## ТЕМПЕРАТУРНО-ЧАСТОТНЫЕ ОБЛАСТИ НЕУПРУГОСТИ В КОМПОЗИТАХ КАНИФОЛЬ–МЕДЬ И КАНИФОЛЬ–ЦЕЛЛЮЛОЗА

© 2022 г. Т. Р. Асламазова<sup>*a*,\*</sup>, В. А. Ломовской<sup>*a*</sup>, А. С. Шоршина<sup>*a*</sup>, В. И. Золотаревский<sup>*a*,\*\*</sup>, В. А. Котенев<sup>*a*</sup>, Н. Ю. Ломовская<sup>*a*,\*\*\*</sup>

<sup>а</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Москва 119071, Россия

\*e-mail: t.aslamazova@yandex.ru \*\*e-mail: vzolot@phyche.ac.ru \*\*\*e-mail: lomovskoy@yandex.ru Поступила в редакцию 24.04.2021 г. После доработки 16.06.2021 г. Принята к публикации 18.06.2021 г.

С применением метода динамической релаксационной спектроскопии исследованы диссипативные процессы, протекающие в канифоли в составе композитных систем канифоль—медь и канифоль—целлюлоза при температурах от –150 до +250°С. С этой целью получены спектры внутреннего трения и температурно-частотные зависимости для сосновой и талловой канифоли. Установлены области неупругости канифоли, вызываемые локальными диссипативными процессами, на основании которых обосновывается повышение износостойкости композитных материалов с учетом ее участия.

*Ключевые слова:* спектр внутреннего трения, локальные диссипативные процессы, релаксация, канифоль, композит, дефект модуля, неупругость

**DOI:** 10.31857/S0044453722010034

Канифоль занимает особое место благодаря ее широкому использованию при изготовлении бумажной, мыловаренной и лакокрасочной продукции, в электротехнике, в производстве синтетического каучука, шин и других резиновых изделий [1]. В частности, ее использование в качестве одного из пластифицирующих компонентов в составе композиционных материалов дорожной автомобильной разметки позволяет повысить устойчивость последней к механическим повреждениям, истиранию, перепадам температур, осадкам, воздействию химических реагентов, и тем самым повышает эксплуатационный период [1].

Для канифоли типично аморфное состояние переохлажденной стеклообразной жидкости, но иногда оно нарушается и в толще прозрачной канифоли появляются кристаллы [2, 3]. В зависимости от способа получения различают сосновую (живичную) и талловую канифоли.

Состав канифоли в основном зависит от вида породы и местности произрастания хвойных деревьев, а также способа переработки [4].

Сосновая канифоль в качестве составного компонента смол хвойных деревьев состоит главным образом из карбоновых кислот фенантренового ряда и их изомеров. В составе сосновой канифоли всегда преобладают карбоновые (смоляные) кислоты, главная из которых – абиетиновая, а также могут присутствовать абиетиновая, левопимаровая, палюстровая, неоабиетиновая, дегилроабиетиновая, пимаровая, изопимаровая кислоты: дигидросмоляные кислоты (С<sub>19</sub>Н<sub>31</sub>СООН); диспропорционированные, состоящие из смеси дигидро-, тетрагидро- и дегидросмоляных кислот (C<sub>19</sub>H<sub>31</sub>COOH, C<sub>19</sub>H<sub>33</sub>COOH и C<sub>19</sub>H<sub>27</sub>COOH); полимеризованные, состоящие в основном из димера смоляных кислот (С<sub>19</sub>Н<sub>29</sub>СООН)<sub>2</sub>; и окисленные – из оксисмоляных кислот и их полимеров; сульфированные - из сульфосмоляных кислот  $(C_{19}H_{28}SO_{3}H);$  конденсированные (с малеиновой или фумаровой кислотами) – из аддукта левопимаровой кислоты и малеинового ангидрида; и другие [2-4].

Присутствующие в сосновой канифоли смоляные кислоты придают ей уникальные свойства: стойкость к воздействию воды; высокие пленкообразующие свойства; растворимость во многих органических растворителях; хорошее совмещение со многими полимерными материалами; пластичность, относительная адгезия [5]. Канифоль хорошо растворяется в диэтиловом эфире, ацетоне, метиловом и этиловом спиртах, трихлорэтилене, уксусной и жирных кислотах, бензоле, толуоле и бензине. Канифоль не растворима в воде,
при нагревании частично эмульгируется. Легко окисляется кислородом воздуха, особенно в диспергированном состоянии [6].

Талловую канифоль получают фракционной перегонкой таллового масла, которое представляет собой смесь органических соединений преимущественно ненасыщенных и жирных кислот, а также продукт обработки серной кислотой сульфатного мыла, получаемого в качестве побочного продукта при варке целлюлозы сульфатным способом. В связи с этим, талловая канифоль может быть охарактеризована как линейный олигомер, водородные связи в структуре которого усиливают механическую прочность при сохранении эластичности [2–4].

Специфические свойства обеих канифолей определяют области использования композиционных материалов с их участием.

В научной литературе практически отсутствуют исследования эффекта добавок канифоли на физико-механические и физико-химические характеристики композиционных материалов в широких температурно-частотных диапазонах внешнего динамического воздействия.

Исследование и теоретический анализ взаимосвязи физико-химической механики (химической природы, строения, структуры) и физикомеханических характеристик материалов [7] с учетом спектров внутреннего трения, получаемых в широком температурном интервале, показали [8–11], что на спектрах исследуемой системы, состоящей из одних и тех же структурных химических элементов, может наблюдаться как монотонно возрастающий фон, так и максимумы диссипативных потерь, налагаемые на фон, в различных температурных областях спектра.

Пики диссипативных потерь, наблюдаемые в различных температурных областях спектра, отражают локальную подвижность определенных структурно-кинетических единиц той или иной подсистемы в переходном процессе от неравновесного термодинамического и механического состояния в равновесное.

Таким образом, исследуемая система может быть представлена как совокупность подсистем, различающихся по своему отклику, и следовательно, по физико-механическим характеристикам. Получить спектр внутреннего трения в широком температурном интервале возможно в том случае, если исследуемая система имеет хотя бы одну агрегатную формообразующую несущую подсистему, у которой упругие характеристики проявляются в максимально широком температурном интервале, превышающем соответствующие температурные интервалы для модифицирующих структурно-кинетических подсистем [12, 13].

-Динамический метод исследования физикомеханических характеристик материалов различ

ной химической природы является более информативным, чем статический метод. Это обусловлено тем, что динамический метод внутреннего трения и свободных затухающих крутильных колебаний [3, 7] рассматривает систему с позиции атомно-молекулярного строения, в отличие от статического метода, который не учитывает строение и структуру, а использует модельные представления однородного непрерывного сплошного тела. Широкий температурно-частотный интервал исследования реакций отдельных структурных единиц системы на внешнее воздействие позволяет выявить изменения ее физикомеханических характеристик.

В данной работе проведено исследование температурно-частотных областей неупругости, вызываемых локальными диссипативными процессами в канифоли, с целью обоснования повышения износостойкости композиционных материалов с учетом влияния ее физико-механических характеристик на эксплуатационные свойства.

Для достижения данной цели решались следующие задачи:

• определение механизмов появления локальных диссипативных процессов на спектрах внутреннего трения композитных систем канифоль– медь и канифоль–целлюлоза  $\lambda = f(T)$  в интервале температур от -150 до  $+250^{\circ}$ C;

• определение влияния химической природы подложки на физико-механические и физикохимические характеристики канифоли, как отдельного компонента композитной системы;

• определение температурно-частотных диапазонов упругой и неупругой реакции канифоли в композите на внешнее воздействие v = f(T) в интервале температур от -150 до  $+250^{\circ}$ С;

• расчет дефекта модуля сдвига ( $\Delta G$ ) в области температур, соответствующих проявлению пика локальных диссипативных потерь на спектре внутреннего трения.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве составного компонента исследуемой системы использованы две марки канифоли: сосновая канифоль марки А (ГОСТ 19113-84), соответствующей высшему сорту ОКП 24 5372 0120, представляет собой стекловидную массу, которая характеризуется кислотным числом (КЧ) 166 мг КОН на 1 г, температурой размягчения  $T_{\rm M} = 62^{\circ}$ С и массовой долей золы (МД) = 0.04%; талловая канифоль марки ТУ (ГОСТ 14201-83), соответствующей высшему сорту ОКП 24 5374 0120, представляет собой стекловидную массу с КЧ = = 175 мг/г продукта,  $T_{\rm M} = 60^{\circ}$ С, МД = 0.1%. Кислотное число, мг. КОН г на 1 г продукта. В качестве подложки (формообразующей несущей подсистемы) для канифоли использовали следующие материалы:

• фольга поликристаллической отожженной меди марки М1к (ГОСТ 859-2014) с содержанием меди 99.95% (толщиной 0.2 мм). Отжиг проводили при  $T = 400^{\circ}$ С в течение 1 ч;

• целлюлозные пластины, спрессованные из хлопковой целлюлозы ( $C_6H_{10}O_5$ )*п* фильтровального картона (ГОСТ 6722-75) толщиной 1 мм.

Поверхность медной фольги перед нанесением канифоли предварительно очищали выдерживанием в растворе этилового спирта. Затем на медную подложку наносился мелкодисперсный порошок канифоли (с размером частиц 0.2– 0.3 мм) с последующим нагреванием до температуры  $T \approx +150^{\circ}$ С и медленным охлаждением полученной композитной системы со скоростью  $\approx 2$  К/мин. Толщина слоя составила 1 мм.

Состояние поверхности полученной композитной системы канифоль—медь оценивали визуально на наличие трещин и газовых включений в объеме канифоли на оптическом микроскопе Levenhuk 850B (увеличение до 2000).

Удаление канифоли осуществляли ее растворением в этиловом спирте в течение 8 ч при комнатной температуре с последующей сушкой композита до постоянной массы.

Структуру поверхности отожженной медной фольги до обработки и после удаления нанесенной на нее сосновой канифоли исследовали с привлечением атомно-силовой микроскопии (ACM) на зондовом микроскопе Enviroscope с контроллером Nanoscope V фирмы Bruker в полуконтактной моде. Применены кремниевые кантилеверы фирмы TipsNano типа HA\_H, номинальная резонансная частота 230 кГц, коэффициент жесткости 17 H/м, радиус зонда 10 нм. Данные эксперимента обрабатывались программой NanoScope Analysis 1.4.

При проведении эксперимента определяется среднеквадратичная шероховатость  $R_q$ , которая рассчитывается с применением программы обработки данных Nanoscope Analysis по приведенной формуле для каждого сечения, и усредняется по результатам всех (по числу строк) сечений сканируемой поверхности:

$$R_q = \sqrt{\frac{\sum \left(Z_i - Z_{\text{ave}}\right)^2}{N}},$$

где  $Z_{\text{ave}}$  — среднее значение высоты по взятому сечению,  $Z_i$  — текущее значение высоты, N — число точек по длине сечения.

Информация о топографии поверхности, также полученной с применением ACM, дает общее представление о ее характере в виде вертикальной шкалы высоты.

Твердый двухкомпонентный композит: канифоль-целлюлоза готовили следующим образом. На поверхность целлюлозной пластины наносили мелкодисперсный порошок канифоли (с размером частиц 0.2–0.3 мм) с последующим нагреванием до температуры  $\approx$ +70°C и медленным охлаждением полученной композитной системы со скоростью  $\approx$ 2 К/мин. Толщина слоя составила 1 мм.

Спектры внутреннего трения и температурночастотные зависимости снимались при температурах от -150 до +250°C с привлечением динамического релаксационного метода [7–10], который позволяет получать развертку свободно затухающего колебательного процесса, протекающего в исследуемом композите при импульсном возбуждении на горизонтальном крутильном маятнике, устройство которого подробно описано в работе [7]. Температуру регистрируют с применением хромель-копельной термопары, показания которой подаются на универсальный вольтметр B7-21 и преобразуются в градусы по табличным данным с точностью  $\pm 0.5^{\circ}$ .

Из-за хрупкости образцов канифолей исследование их спектров внутреннего трения  $\lambda = f(T)$ проводили с использованием подложек из меди или целлюлозы в качестве формообразующей подсистемы, материал которых может реагировать на внешнее воздействие в гораздо более широком температурно-частотном интервале исследования упруго.

Оценка диссипативных потерь на спектрах  $\lambda = f(T)$ , вызываемых формообразующими материалами, проводили с целью выяснения независимой реакции канифоли на внешнее воздействие.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследование температурно-частотных областей неупругости канифоли, вызываемых локальными диссипативными процессами, с применением динамического релаксационного метода не может быть проведено вследствие хрупкости этого материала в нормальных условиях. В связи с этим применялись образцы композитных систем (канифоль-медь и канифоль-целлюлоза), в которых агрегатной формообразующей структурной подсистемой является подложка меди или целлюлозы [13].

Канифоль и подложка характеризуются различной химической природой и поэтому различными физико-механическими характеристиками, которые квазинезависимо реагируют на внешнее, одинаковое для обеих подсистем воздействие, т.е. процесс релаксации их структурных элементов к



**Рис. 1.** Спектр внутреннего трения  $\lambda = f(T)$  (а) и температурная зависимость частоты колебательного процесса v = f(T) (б) сосновой (1) и таловой (2) канифолей в композите канифоль–медь; 3 – фон диссипативных потерь медной подложки.

своим равновесным состояниям различен. В этом случае, упругая подложка выступает в роли агрегатной формообразующей подсистемы всего композита, позволяющей во всем интервале температур исследования сохранять его форму. Эта формообразующая подложка является несущей подсистемой, а исследуемый компонент композита (канифоль), нанесенный на подложку — модифицирующей структурной подсистемой.

Агрегатная формообразующая несущая подсистема (медь и целлюлоза) отвечает за появление фона диссипативных потерь на спектре внутреннего трения. Потери в этой подсистеме должны быть постоянными во всей области температур исследования и по интенсивности проявления значительно меньшими, чем диссипативные потери, вносимые модифицирующими подсистемами (сосновой или талловой канифолями).

Внутреннее трение, вызываемое формообразующей структурной подсистемой (медной подложкой) в режиме свободно затухающего колебательного процесса, представлено на спектре  $\lambda = f(T)$  в виде фона диссипативных потерь незначительной интенсивности (рис. 1, *3*).

На рис. 1 представлены также спектры внутреннего трения  $\lambda = f(T)$  (а) и температурные зависимости частоты свободного затухающего колебательного процесса v = f(T) (б), возбуждаемого в сосновой и талловой канифолях в композитах канифоль-медь.

Спектр внутреннего трения обоих канифолей  $\lambda = f(T)$  характеризуется интенсивным пиком

диссипативных  $\alpha$ -потерь при температурах от +45 до +93°C (рис. 1а), который предположительно ответственен за структурную подвижность совокупности циклических фрагментов, входящих в их химическую структуру.

Кроме  $\alpha$ -пика, на спектре в области температур от -50 до  $+50^{\circ}$ С наблюдается еще два диссипативных процесса малой интенсивности  $(\lambda_{\infty_{max}} \gg \lambda_{cr_{max}}), (\lambda_{\infty_{max}} \gg \lambda_{\beta_{max}})$  условно обозначенных как  $C_r$  и  $\beta$  – пики потерь, не обнаруживаемых на фоне потерь для медной подложки ( $\lambda_{\infty_{max}}$  – максимальное значение  $\lambda$ , соответствующее  $\alpha$ -процессу). Диссипативные  $C_r$ - и  $\beta$ -потери характеризуют подвижность мелких структурнокинетических элементов локально-упорядоченных систем ( $C_r$ ) и фрагментов молекулярной цепи канифоли ( $\beta$ ) соответственно.

Как следует из зависимости v = f(T) на рис. 16 (v – частота затухающего колебательного процесса),  $\alpha$ -процесс сопровождается снижением частоты в соответствующей области температур, что при проявлении локальных диссипативных процессов на спектре  $\lambda = f(T)$  может указывать на их релаксационную природу [12].

В отличие от  $\alpha$ -процесса, на зависимости v = f(T) (рис. 16) обнаружено повышение частоты свободно затухающего колебательного  $C_r$ -процесса в области проявления его диссипативных потерь на спектре  $\lambda = f(T)$  (рис. 1а), что может указывать на его характерную особенность. Возникновение нового диссипативного  $C_r$ -процесса

Композит	$T_{\alpha_{\max}}, ^{\circ}C$	$\lambda_{\alpha_{max}}$	ν <sub><i>i</i><sub>max</sub>, Гц</sub>	$U_{lpha},$ кДж/моль	$\tau_{\alpha_{max}}, c$	$\tau_i, c$	$\Delta T_{\alpha}$ , °C	$   \nu_{\alpha_n} - \nu_{\alpha_k}, $ Гц	$\Delta G$
Канифоль А-целлюлоза	51	0.54	2.25	62.86	0.071	0.06	26	0.55	0.38
Канифоль А-медь	62	0.14	1.77	65.83	0.090	0.07	20	0.16	0.16
Канифоль ТУ-целлюлоза	54	0.90	2.82	62.87	0.056	0.10	22	1.49	0.63
Канифоль ТУ-медь	60	0.09	1.38	66.06	0.115	0.10	24	0.03	0.03

Таблица 1. Физико-химические и физико-механические характеристики канифоли в композитах на медной и целлюлозной подложках

Обозначения: U<sub>α</sub> – энергия активации α-процесса релаксации.

на спектре и температурной зависимости частоты, может свидетельствовать об образовании новой структурно-кинетической подсистемы, механизм диссипативных потерь которой существенно отличается от релаксационного.

Учитывая связь частоты колебательного процесса с упругими характеристиками исследуемой композитной системы в виде соотношения  $v^2 \sim G$  [14], по ее изменению можно теоретически проанализировать упругие характеристики *G* (модуль упругости). Кроме того, резкое изменение частоты (аномальность), а следовательно, и модуля упругости описывается так называемым дефектом модуля  $\Delta G$  в виде:

$$\Delta G = \frac{\mathbf{v}_{\alpha_{\rm H}}^2(T) - \mathbf{v}_{\alpha_{\rm K}}^2(T)}{\mathbf{v}_{\alpha_{\rm H}}^2(T)},\tag{1}$$

где  $v_{\alpha_{\rm H}}^2(T)$  и  $v_{\alpha_{\rm K}}^2(T)$  – значение квадрата частоты колебательного процесса при температуре начала аномального излома кривой v = f(T) и конца соответственно (рис. 16, 26).

В работе [14] дано представление о дефекте модуля  $\Delta G$ , который может быть использован для оценки механизма диссипативных процессов. Он оценивается по величине отрезка, отсекаемого касательными на кривой температурно-частотзависимости колебательного процесса ной v = f(T) в области ее спада. Отрицательная величина дефекта модуля (локальное увеличение частоты колебательного процесса) может свидетельствовать о релаксационном механизме, как это имеет место в случае α-процесса. При положительной величине дефекта модуля, который наблюдается в случае C<sub>r</sub>-процесса, можно говорить о его нерелаксационном (фазовом, структурном) механизме. Обнаруживаемые диссипативные *C<sub>r</sub>*-потери, соответствующие возникновению иной структурно-кинетической подсистеме, могут говорить об особой роли поверхности раздела медь-канифоль, на которой, по-видимому, имеет место их взаимодействие, изменяющее структурные характеристики граничной поверхности.

Уместно отметить, что неупругость (эластичность) материала тем выше, чем выше дефект модуля  $\Delta G$ , значение которого может быть определено экспериментально как отрезок на кривых температурно-частотной зависимости в температурной области  $\alpha$ -процесса [13]. Дефект модуля можно использовать для описания неупругих свойств материала: чем меньше значение  $\Delta G$ , тем выше его жесткость и соответственно упругость.

Следует также отметить, что на спектрах  $\lambda = f(T)$  обоих канифолей в составе композитов канифоль—медь было обнаружено проявление  $C_r$ -пика диссипативных потерь, тогда как он не наблюдается на спектре чистой меди (рис. 1а, 3).

Сопоставление спектров сосновой и талловой канифолей  $\lambda = f(T)$  в композитах канифоль медь показывает, что пик  $\alpha$ -потерь последней имеет меньшую интенсивность, чем пик  $\alpha$ -потерь на спектре сосновой канифоли, значение которых представлены в табл. 1. Кроме того, температурная ширина пика ( $\Delta T$ ) на высоте, соответствующей внутреннему трению  $\lambda_{\alpha max}/2$  (точки A и В), проявления данного диссипативного процесса у композита с талловой канифолью больше.

Различие в интенсивности пиков α-потерь и температуры ему соответствующей можно объяснить различием в химическом составе сосновой и таловой канифолей, получаемых с привлечением принципиально разных методов ее выделения из природной живицы и целлюлозных отходов соответственно.

Для оценки влияния медной подложки на спектр  $\lambda = f(T)$  и температурную зависимость v = f(T) композита медь—канифоль было проведено экспериментальное исследование и сопоставление с диссипативными процессами, протекающими в композите: канифоль—целлюлоза. В данном случае целлюлоза, также как и медь, выступала в роли формообразующей подсистемы композита.

На рис. 2а представлены спектры внутреннего трения  $\lambda = f(T)$  сосновой и таловой канифолей в композите канифоль—целлюлоза, который также характеризуется одним интенсивным пиком дис-



**Рис. 2.** Спектр внутреннего трения  $\lambda = f(T)$  (а) и температурная зависимость частоты колебательного процесса v = f(T) (б) сосновой (*1*) и таловой (*2*) канифолей в композите канифоль–целлюлоза; *3* – фон диссипативных потерь целлюлозной подложки.

сипативных  $\alpha$ -потерь при температурах от +29 до +95°С. Фон диссипативных потерь на этих спектрах целлюлозной подложки также гораздо ниже величины внутреннего трения композита для обоих видов канифоли.

Как следует из проведенного сопоставления (рис. 1а, 2а), на спектре композита канифольцеллюлоза отсутствует  $C_r$ -процесс диссипативных потерь. Кроме того, на температурной зависимости v = f(T) (рис. 2б) не наблюдается повышения частоты свободно затухающего колебательного процесса, характерного для композитов с медной подложкой.

Кроме того, в отличие от медной подложки на спектре канифоли в композите канифоль—целлюлоза  $\lambda = f(T)$  (рис. 2а) величина внутреннего трения  $\lambda_{\alpha_{max}}$  снижается при переходе от талловой к сосновой канифоли, в температурном интервале от 62 до 51°С (табл. 1).

Исходя из полученных результатов, можно предположить, что наблюдаемые эффекты связаны с особой ролью природы медной подложки. Это следует из сопоставления соответствующих диссипативных процессов на спектрах (рис. 1 и рис. 2). По-видимому, это связано с определенным химическим взаимодействием между поверхностью медной подложки и канифолью при повышенных температурах. Известно, что в расплавленном состоянии последняя способна легко растворять поверхностные оксидные пленки металлов, по сути, частично восстанавливая их до металлов, а частично, превращая в легкоплавкие соли [2–4]. Данное предположение подтверждается исследованием состояния поверхности медной подложки до нанесения на нее канифоли и после нанесения и последующей очистки в этиловом спирте, проведенное методом атомно-силовой микроскопии.

На рис. 3 представлены топографии и приведены значения шероховатостей медных поверхностей до и после обработки. Структура поверхности существенно изменяется, а шероховатость увеличивается с  $R_a$  1.43 до 27.5 нм.

Полученные с применением ACM данные о топографии поверхности (рис. 3а, б) представлены в вертикальной шкале высоты и дают общее представление о ее характере. При этом профиль сечения, представленный на рис. 3 (в, г), берется в определенном месте поверхности и для него можно точно оценить формы и размеры неоднородностей, расстояние между ними и т.д., что подтверждается данными о шероховатости.

Кроме того, различие в спектрах сосновой и талловой канифолей может быть обусловлено химической природой целлюлозы, которая характеризуется микрофибриллярной структурой. В свя-





**Рис. 3.** Топография поверхности (а, б) и профиль сечения (в, г): а, в – исходная поверхность меди; б, г – обработанный образец.

зи с такой структурой можно отметить, что главные элементы надмолекулярной структуры целлюлозы имеют аморфные и кристаллические участки, плавно переходящие друг в друга. Кристаллические участки могут быть охарактеризованы упорядоченным расположением макромолекул. В разных типах целлюлозы количество, а главное протяженность кристаллических участков неодинаковая, что и объясняет различие в величине предельной степени полимеризации, поскольку при гидролизе разрушаются прежде всего аморфные участки. Такая структура целлюлозной подложки может обусловить различие в спектрах внутреннего трения.

Представленные на рис. 2 спектры внутреннего трения сосновой и талловой канифоли в композите канифоль-целлюлоза позволяют отнести α-процесс к процессу стеклования аморфной фазы канифоли, имеющему релаксационный механизм диссипативных потерь. В отличие от меди эффект целлюлозной подложки в композите канифоль-целлюлоза на лиссипативные процессы. протекающие в обоих канифолях, отличаются интенсивностью α-пика, большей в талловой канифоли, чем в сосновой. Их значения представлены в табл. 1. Полагаем, что это отличие можно объяснить условиями формирования данного композита, которые включают в себя не только нанесение канифоли на целлюлозу, но и некоторую пропитку благодаря ее сродству к талловой канифоли.

Теоретический анализ природы механизмов внутреннего трения, вследствие которых на спектре проявились локальные по температуре диссипативные процессы, как указывалось выше, может быть проведен по температурной зависимости частоты колебательного процесса в том интервале температур, в котором проявляется тот или иной диссипативный процесс на спектре внутреннего трения  $\lambda = f(T)$ . В данной работе не рассматриваются механизмы  $C_r$  и  $\beta$  диссипативных процессов. Все теоретические расчеты и анализ проведены только для  $\alpha$ -процесса релаксации.

Теоретическая оценка пика α-процесса релаксации канифоли в композите проводилась с учетом фона диссипативных потерь в подложке. Так как этот фон значительно меньше, чем пик αпроцесса релаксации, он не вносит значительных погрешностей в результаты расчета физико-механических и физико-химических характеристик этого релаксационного процесса.

Величина энергии активации  $\alpha$ -процесса релаксации для одной температуры  $T_{\alpha_{\max}}$  определялась по соотношению [13]:

$$U_{\alpha} = \ln \frac{\tau}{\tau_0} R T_{\alpha_{\max}}, \qquad (2)$$

где т – время релаксации в максимуме пика  $\alpha$ -процесса релаксации  $\lambda_{\alpha_{max}}$  на спектре внутреннего трения  $\lambda = f(T)$  (рис. 1а, 2а). С учетом точности измерения температуры, составляющей  $\pm 0.5^{\circ}$ , погрешность расчета эффективной энергии активации может составлять не более 1%.

Пик потерь на спектре  $\lambda = f(T)$ , имеющий релаксационный механизм внутреннего трения,

может быть описан феноменологической моделью стандартного линейного тела [15]:

$$\frac{d\sigma}{dt} + \frac{G_1}{\eta}\sigma = \left[ (G_1 + G_2)i\omega + \frac{G_1G_2}{\eta} \right] \gamma_0 \exp(i\omega t), \quad (3)$$

где  $G_1$  и  $G_2$  — модули сдвига подсистемы (канифоль), вызывающей появление пика потерь на спектре  $\lambda = f(T)$ , и подложки (медь), вызывающей появление фона диссипативных потерь на спектре соответственно;  $\eta$  — вязкость канифоли,  $\sigma$  — механическое напряжение, возникающее в образце при кручении,  $\gamma$  — угол закручивания композита в устройстве,  $\omega$  — угловая частота колебательного процесса. Решение данного уравнения для затухающего колебательного процесса, возбуждаемого в исследуемой системе, имеет вид:

$$\lambda_i = 2\lambda_{\alpha_{\max}} \frac{2\pi\nu\tau}{1 + (2\pi\nu\tau)^2},\tag{4}$$

 $(\tau -$  время релаксации) т.е. величина диссипативных потерь будет равна максимальному значению  $\lambda_i = \lambda_{\alpha_{max}}$  при выполнении условия:

$$2\pi\nu\tau = 1 \Rightarrow \tau = \frac{1}{2\pi\nu},$$
 (5)

где  $v = v_{\alpha_{max}}$ , а  $\tau = \tau_{\alpha_{max}}$  ( $\tau_{\alpha_{max}}$  – время релаксации в максимуме пика  $\alpha$ -процесса).

Из соотношения (5) определяется время релаксации, входящее в соотношение (2) расчета энергии активации. Расчет релаксационной микронеоднородности α-процесса релаксации в канифоли производился по соотношению:

$$\Delta \tau_i = \Delta \tau_{i_A} - \Delta \tau_{i_R},\tag{6}$$

где текущее время релаксации для точек *A* и *B* на спектрах  $\lambda = f(T)$  (рис. 1a, 2a) определялось по соотношению:

$$\tau_i = \tau_0 \exp \frac{U_\alpha}{RT_i},$$

где  $T_i$  — текущее значение температуры из интервала температур  $\Delta T_{\alpha}$ , определяемого на полувысоте экспериментальных пиков диссипативных для  $\alpha$ -процесса релаксации в канифоли на полувысоте (точки *A* и *B* на спектрах  $\lambda = f(T)$  (рис. 1а, 2а).

Расчет физико-механических и физико-химических характеристик α-процесса релаксации в канифоли приведены в табл. 1.

Из полученных значений дефекта модуля  $\Delta G$ , характеризующего неупругость канифоли в обоих композитах, следует, что эластичность как сосновой, так и талловой канифоли ниже в композите канифоль—медь. Кроме того, эластичность талловой канифоли в композите канифоль—медь ниже, чем в случае сосновой канифоли. При этом наблюдается обратная картина в композите кани-

фоль-целлюлоза, для которой эластичность ниже в случае сосновой канифоли.

Таким образом, из полученных данных можно сделать следующие выводы.

Экспериментально установлено, что на спектрах внутреннего трения композиционных систем канифоль—медь и канифоль—целлюлоза присутствует три локальных диссипативных  $\alpha$ -,  $\beta$  и  $C_r$ -процессов, расположенных в различных температурных интервалах, отличающихся интенсивностью и механизмом внутреннего трения.

Установлено, что в соответствующих температурных интервалах проявления локальных диссипативных процессов на температурно-частотных зависимостях колебательного процесса наблюдается повышение частоты  $C_r$ -процесса и уменьшение частоты  $\alpha$ -процесса. Это указывает на нерелаксационный (фазовый, структурный) механизм внутреннего трения в случае  $C_r$ -процесса и релаксационный — в случае  $\alpha$ -процесса.

Расчет дефекта модуля сдвига  $\Delta G$ , проведенный с учетом температурно-частотных зависимостей и их изменения в температурном интервале  $\alpha$ -пика, позволил прийти к заключению, что наиболее интенсивный локальный диссипативный процесс, связанный со стеклованием канифоли в композите, имеет положительное значение. Это приводит к общему снижению модуля сдвига и проявлению в этом интервале температур неупругой реакции на внешнее воздействие.

На основании экспериментальных данных предполагается, что в процессе нагревания композитов до температур порядка  $+70^{\circ}$ С между компонентами композита канифоль—медь может происходить химическая реакция, приводящая к изменению поверхностного слоя, разделяющего компоненты. Это сопровождается появлением на спектре внутреннего трения локального диссипативного *C<sub>r</sub>*-процесса нерелаксационной природы.

Дефект модуля сдвига  $C_r$ -процесса имеет отрицательное значение, что приводит к локальному повышению модуля сдвига всей системы в данном интервале температур.

Расчет и теоретический анализ ширины непрерывного спектра времен релаксации для процесса стеклования сосновой и талловой канифолей показал различную степень релаксационной микронеоднородности их структуры. Более детальное изучение микронеоднородности структуры канифоли разных марок и ее роль в проявлении упругих свойств явится предметом дальнейшей работы.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Модифицированная канифоль. М.: Лесная промышленность, 1968. С. 2.
- Канифоль, ее состав и строение смоляных кислот. М.: Лесная промышленность, 1965. С. 52.
- Шаламова Е.Н., Чудинов С.А. Внедрение инновационных технологий, конструкций и материалов в дорожном хозяйстве // Фундаментальные и прикладные исследования молодых ученых. Список материалов III Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. 2019. С. 245–248.
- Флейшер В.Л. Модифицированная канифоль: получение, свойства и применение: монография / В.Л. Флейшер, Н.В. Черная. Минск: БГТУ, 2019. 10 с.
- Прокопчук Н.Р., Горщарик Н.Д., Клюев А.Ю., Козлов Н.Г., Рожкова Е.И., Латышевич И.А. Исследование возможности использования модифицированной канифоли в модельных составах для точного литья. Минск: БГТУ, 2012. С. 111.
- Славинский А.К. Технология лесохимических производств / А.К. Славинский, Ф.А. Медников. М.: Лесная пром-сть, 1970. 341 с.
- 7. Ломовской В.А. Устройство для исследования локальных диссипативных процессов в твердых материалах различной химической природы // Научное приборостроение. 2019. Т. 29. № 1. С. 33–45.
- Startsev V.O., Lebedev M.P., Molokov M.V. Determination of the glass-transition temperature of GRPS and CFRPS using a torsion pendulum in regimes of freely damped vibrations and quasi-static torsion of speciments // Mechanics of Composite Materials. 2018. V. 54. № 1. P. 13–22.
- 9. Lomovskoy V.A., Abaturova N.A., Lomovskaya N.Yu., Khlebnikova O.A. Low-temperature local dissipative processes in polyvinyl alcohol. // Mechanics of Composite Materials. 2019. V. 54. № 6. P. 815–820.
- 10. *Новик А., Берри Б.* Релаксационные явления в кристаллах. М.: Атомиздат, 1975. 471 с.
- 11. Ломовской В.А. Релаксационные явления в полиметилметакрилате (Обзор). // Тонкие химические технологии. 2015. Т. 10. № 3. С. 5–49.
- Ломовской В.А. Проблемы структурообразования в дисперсных системах. Современные проблемы физической химии. Modern Problems of Physical Chemistry. М.: Изд-во "Граница", 2005. С. 696.
- Ломовской В.А. Спектры внутреннего трения и диссипативная подвижность элементов агрегатной и модифицирующих подсистем. М.: Материаловедение. 2007. Т. 4. С. 3–11.
- 14. Ломовской В.А., Абатурова Н.А., Ломовская Н.Ю., Галушко Т.Б. Влияние соотношения компонентов в композите поливиниловый спирт-хитозан на температурные области неупругости // Механика композитных материалов. 2020. Т. 56. № 1. С. 43–58.
- Гольдберг И.И. Механическое поведение полимерных материалов (математическое описание). М.: Химия, 1970. 192 с.