

ISSN 0044-1856

Том 59, Номер 3

Май - Июнь 2023



ФИЗИКОХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ЗАЩИТА МАТЕРИАЛОВ



www.sciencejournals.ru



СОДЕРЖАНИЕ

Том 59, номер 3, 2023

Физико-химические процессы на межфазных границах

- Особенности сорбции ионов тяжелых металлов биополимерами полисахаридной и полиамидной природы
Т. Е. Никифорова, В. А. Габрин, П. Б. Разговоров 231
- Межфазное натяжение двухкомпонентных двухфазных упорядоченных твердых систем кубической формы
Е. С. Зайцева, Ю. К. Товбин 244
- Дифференцированная оценка сорбционной активности полимеров биомодифицированной льняной костры в отношении паров фенола и *мета*-крезола
С. А. Кокшаров, О. В. Лепилова, С. В. Алеева 256
- Влияние СВЧ обработки на адсорбционную способность порошков оксидов AlZr(Yb)
Н. Е. Вахрушев, И. И. Михаленко, А. А. Ильичева, А. А. Коновалов 269
- Физико-химический аспект наводораживания палладия
В. А. Ломовской, Т. Р. Асламазова, В. А. Котенев, А. Ю. Цивадзе 277
- Особенности формирования в водных растворах и физико-химические свойства дисперсной системы Ti–Co–Ni
А. Ф. Дресвянников, Л. Е. Калугин 285
-

Наноразмерные и наноструктурированные материалы и покрытия

- Природа аномалии электро- и теплофизических свойств композита на основе углеродных нанотрубок и политетрафторэтилена
А. А. Бабаев, А. В. Щегольков 292
- Получение самоочищающихся композитов шерстяное волокно – TiO₂-пилларный монтмориллонит с УФ-протектными свойствами
Н. Л. Овчинников, Е. Л. Владимирцева, Ф. А. Быков, О. С. Изюмова, М. Ф. Бутман 298
- Импульсное электроосаждение и свойства композиционных покрытий никель–оксид графена
В. Н. Целуйкин, А. С. Джумиева, Д. В. Тихонов, А. А. Стрилец, А. И. Трибис 305
- Термомеханическое, ДСК и электронномикроскопическое исследование смесей Al–Cu после пластического деформирования под высоким давлением
В. А. Жорин, М. Р. Киселев, А. А. Гулин, В. А. Котенев 310
-

Новые вещества, материалы и покрытия

- Особенности выделения оксидной фазы при спекании порошков тантала с большой удельной поверхностью
В. М. Орлов, Т. Ю. Прохорова, В. В. Семушин 318
- Волластонитсодержащий композиционный материал из рисовой соломы
А. Е. Панасенко, С. Б. Ярусова, П. С. Гордиенко 324
-

Физико-химические проблемы защиты материалов

Влияние кадмиевого комплекса нитрило-трис-метиленфосфоновой кислоты на коррозионно-электрохимическое поведение низкоуглеродистой стали в нейтральных водных средах, содержащих хлорид-ионы

И. С. Казанцева, Ф. Ф. Чаусов, Н. В. Ломова, В. Л. Воробьев

330

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ
НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ**

УДК 544.723:546.302:547.458.5+547.458.8+677.31

**ОСОБЕННОСТИ СОРБЦИИ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ
БИОПОЛИМЕРАМИ ПОЛИСАХАРИДНОЙ
И ПОЛИАМИДНОЙ ПРИРОДЫ**

© 2023 г. Т. Е. Никифорова^а, *, В. А. Габрин^а, П. Б. Разговоров^б

^аИвановский государственный химико-технологический университет,
Шереметевский просп., 7, Иваново, 153000 Россия

^бЯрославский государственный технический университет,
Московский просп., 88, Ярославль, 150023 Россия

*e-mail: tatianaenik@mail.ru

Поступила в редакцию 17.10.2022 г.

После доработки 12.11.2022 г.

Принята к публикации 26.11.2022 г.

Представлены результаты исследований сорбционных свойств природных и модифицированных материалов полисахаридной и полиамидной природы и установлены физико-химические закономерности распределения *d*-металлов в гетерофазной системе “биополимер–водный раствор”. Экспериментальные изотермы сорбции обработаны в рамках моделей Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина–Радушкевича. Кинетика сорбции наиболее корректно описывается моделью псевдо-второго порядка. Изучено влияние различных факторов, влияющих на эффективность процесс сорбции, таких как температура, скорость перемешивания и т.д. Установлено влияние pH среды на сорбцию ионов тяжелых металлов полисахаридными и полиамидными сорбентами. Выявлены закономерности процесса конкурентной сорбции катионов M^{2+}/H^+ в кислой области pH с участием различных функциональных групп. Определены перспективы использования биосорбентов полисахаридной и полиамидной природы, модифицированных с применением новых методов, включая направленную модификацию свойств поверхности, в соответствии со взаимосвязью “структура–сорбционная активность материала”.

DOI: 10.31857/S0044185623700298, EDN: SESARQ

ВВЕДЕНИЕ

Быстрый промышленный рост приводит к увеличению спроса на тяжелые металлы, что способствует постепенному истощению мировых запасов богатых металлами руд. Поэтому требуется исследование альтернативных источников тяжелых металлов. Такими источниками могут служить твердые металлосодержащие отходы, а также сточные воды промышленных производств. Среди металлосодержащих отходов следует отметить отработанные нефтяные катализаторы, отходы электронной и металлообрабатывающей промышленности, аккумуляторных батарей, и др. Сточные воды ряда промышленных производств (горнорудной, металлургической, химической, текстильной промышленности, производства аккумуляторов, удобрений, кожи) содержат огромные количества, иногда в десятки раз превышающие ПДК, тяжелых металлов (Au, Ag, Ni, Mo, Co, Cu, Zn, Cd, Pb и Cr), являющихся вредными для окружающей среды и одновременно ценными с точки зрения различных производств [1]. Таким

образом, решение вопроса очистки сточных вод связана не только с загрязнением в глобальном масштабе, но и с необходимостью возвращать ценные металлы в производство.

Тяжелые металлы являются крайне опасными загрязнителями биосферы. Они попадают в окружающую среду как естественным путем, так и в результате антропогенной деятельности. Важными природными источниками тяжелых металлов являются разрушение горных пород, вулканическая активность, эрозия почвы, поверхностное залегание руд, лесные пожары. Антропогенные источники тяжелых металлов включают промышленные стоки, выбросы транспорта, неорганические удобрения, пестициды и ископаемое топливо. Из-за быстрой индустриализации и усиливающегося техногенного воздействия вклад антропогенных источников в загрязнение окружающей среды увеличивается с каждым днем [2]. Интенсивная промышленная деятельность привела к значительному росту загрязнения водных источников тяжелыми металлами, которые выбрасываются в огромных количествах в окружающую

шую среду. Они способны накапливаться в течение длительного времени в объектах окружающей среды и могут переноситься с водными потоками на большие расстояния [3]. Тяжелые металлы, такие как Cr, Cu, Hg, Pb, Cd, Ni и т. д., содержащиеся в сточных водах, опасны для окружающей среды и здоровья, так как многие из них токсичны или канцерогены. Например, медь влияет на свертывание крови человека, приводит к гипертонии, заболеваниям желудочно-кишечного тракта и бессоннице [4].

Особую проблему, связанную с тяжелыми металлами в окружающей среде, представляет собой их накопление в живых организмах по мере продвижения по пищевой цепочке, способность включаться в метаболический цикл, образовывать высокотоксичные металлоорганические соединения, изменять формы нахождения при переходе от одной природной среды в другую, не подвергаясь биологическому разложению [5].

Загрязнение воды токсичными металлами остается серьезной экологической проблемой, вызывающей растущее беспокойство во всем мире. Следовательно, их присутствие в окружающей среде, в особенно в воде, необходимо контролировать.

ПЕРСПЕКТИВЫ СОЗДАНИЯ НОВЫХ СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ МЕТОДАХ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

1. МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ВОДЫ

Для удаления тяжелых металлов из воды и водных растворов используются различные методы, такие как восстановление и химическое осаждение, коагуляция–флокуляция, электрокоагуляция, ионный обмен, электродиализ, мембранная и ультрамембранная фильтрация, обратный осмос и адсорбция. Большинство этих методов, кроме адсорбции, имеют ограничения из-за больших капитальных вложений, эксплуатационных расходов, недостаточной эффективности при низких концентрациях металлов, особенно в диапазоне 1–100 мг/л [6]. Применение некоторых из этих методов приводит к образованию токсичного ила, утилизация которого требует больших затрат, что может отразиться на технико-экономической целесообразности процедуры очистки [7].

Адсорбция в настоящее время рассматривается как один из лучших методов технологической дезактивации воды, благодаря его эффективности, экономичности и экологичности [8]. Процесс адсорбции тяжелых металлов представляет собой процесс массопереноса, при котором вещество (адсорбат) переносится из жидкой фазы на твердую поверхность адсорбента и связывается за счет физических и/или химических взаимодей-

ствий и образует молекулярную или атомарную пленку. Адсорбция является общепринятым и наиболее распространенным методом очистки воды, так как использует наименее сложное оборудование с простыми операциями и может работать с широким спектром адсорбентов. Простой дизайн, нетоксичные, недорогие адсорбенты, невысокая стоимость очистки и мягкие условия проведения процесса обуславливают его широкое применение в самых разных областях [9, 10].

При ионном обмене, представляющем собой обратимую химическую реакцию, ион из раствора обменивается на ион с аналогичным зарядом, закрепленным на неподвижной твердой фазе. Ионообменники способны обменивать положительно заряженный ион (катионообменник) или отрицательно заряженный ион (анионообменник) [11]. Термин “ионный обмен” обычно означает, что исследователи рассматривают неспецифические, электростатические механизмы связывания металлов. Альтернативные подходы позволяют объяснить отклонения в стехиометрии 1 : 1 между ионообменной емкостью сорбента и адсорбционной способностью различных ионов металлов, даже имеющих одинаковую валентность.

Ионный обмен и адсорбция (хемосорбция) широко используются для удаления из воды ионов токсичных тяжелых металлов с использованием различных адсорбентов. В последнее время адсорбция широко используется для удаления металлов из сточных вод, в основном, различных отраслей перерабатывающей промышленности.

2. АДСОРБЕНТЫ И ИОНИТЫ

2.1. Уголь и его модификации

Наиболее часто в качестве адсорбентов используют активированный уголь, глинистые минералы, цеолиты, твердые промышленные отходы и биоматериалы [12]. Адсорбционная очистка сточных вод от таких металлов как Ni(II), Cr(VI), Cd(II), Cu(II) и Zn(II) с использованием активированного угля проходит эффективно из-за его высокой площади поверхности, большого адсорбционного потенциала и удельной поверхностной реакционной способности [13]. Исследование адсорбции ионов Cu^{2+} , Pb^{2+} и Cd^{2+} на магнитном оксиде графена, полученном с использованием ультразвуковой обработки оксида графита с наночастицами Fe_3O_4 , а также на других углеродных сорбентах, показало, что, независимо от вида углеродного адсорбента (оксид графена, многослойные углеродные нанотрубки и активированный уголь) адсорбционная способность в основном зависит от pH; при этом она контролируется ионным обменом между положительно заряженными ионами в растворе и отрицательно

заряженными адсорбционными центрами на поверхности адсорбента [14].

Широкое применение для извлечения ионов тяжелых металлов из сточных вод нашли природные и синтетические цеолиты. В работе [15] показано, что клиноптилолит имеет большой потенциал в удалении ионов тяжелых металлов.

2.2. Синтетические ионообменные смолы

Для ионообменной сорбции тяжелых металлов из различных сред применяют синтетические ионообменные смолы, так как при их использовании удается достичь высокой эффективности очистки. Известно, что ионообменные смолы отличаются высокой скоростью извлечения урана из руд. Быстрая кинетика обусловлена тем, что ионный обмен осуществляется только на поверхности зерен. Было обнаружено, что иониты Purolite S910 и S957 извлекают катион уранила по механизму хелатирования. Напротив, иониты Dowex M4195, Purolite S985 и ряд других продемонстрировали анионообменный механизм поглощения уранила, поскольку соответствующие данные расширенной тонкой структуры поглощения рентгеновских лучей (EXAFS) свидетельствуют в пользу $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3]^{4-}$ структуры [16].

Основная доля выпускаемых ионообменных смол используется для процессов очистки воды и только небольшая часть — для других целей, включая извлечение металлов из руд, в процессе которого смола вводится непосредственно в рудную пульпу, а также разделение металлов [17].

Синтетические ионообменные смолы, получаемые на основе различных органических полимеров, содержащие карбоксильные [18], фосфоновые [19] и сульфоновые кислотные группы [20], а также комбинацию групп фосфорной и сульфоновой кислот [21], широко используются для сорбции тяжелых металлов, редкоземельных элементов и радионуклидов.

Наряду с высокой эффективностью очистки (высокой обменной емкостью), к числу преимуществ ионитов относятся высокая скорость очистки, легкость регенерации, долгий срок службы.

3. ПРИРОДНЫЕ СОРБЕНТЫ

Несмотря на неоспоримые достоинства синтетических ионитов, следует отметить, что они довольно дороги. Поэтому применение побочных продуктов переработки агропромышленного комплекса в качестве адсорбентов для удаления тяжелых металлов из сточных вод вызывает большой интерес. Доступные и дешевые природные материалы, такие как уголь, торф, древесина, скорлупа кокоса и рисовая шелуха, могут быть использованы после их преобразования в активи-

рованный уголь в процессе термической обработки [22]. Эти материалы содержат гидратированный кремний, активные функциональные группы (карбоксильные, гидроксильные) и требуют регенерации или утилизации [23].

Биоуголь является результатом термического разложения органического материала при температурах от 35 до 700°C при ограниченной подаче кислорода. Активированный уголь содержит большое количество углерода и имеет низкое содержание неорганических веществ, обладает большой площадью поверхности, характеризуется быстрой кинетикой и высокой адсорбционной способностью. Активированный уголь [24] из кокосовой стружки при извлечении меди, никеля и свинца показал более высокую емкость, чем у промышленного активированного угля, селективность которого изменялась в ряду: $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Ni}$. Высокая эффективность адсорбции $\text{Cu}(\text{II})$ из водного раствора наблюдалась для образцов угля, полученных из рисовой шелухи пиролизом и активацией паром при 700 и 750°C [25]. При использовании угля, полученного из кофейной шелухи, модифицированного гидроксидом натрия для создания функциональных групп на его поверхности и увеличения площади удельной поверхности, максимальная сорбционная емкость составила 116.3 и 139.5 мг/г для Cd^{2+} и Pb^{2+} , соответственно, что сопоставимо с емкостью промышленных адсорбентов [26].

Поиск новых технологий удаления токсичных металлов из сточных вод привлек внимание к биосорбции, основанной на способности различных биологических материалов связывать металлы. Главными преимуществами биосорбции перед традиционными методами очистки являются низкая стоимость, высокая эффективность удаления металлов из разбавленных растворов, минимизация химических или биологических шламов, отсутствие потребности в дополнительных питательных веществах (как при очистке сточных вод с помощью биомассы активного ила), возможность регенерации и многократного использования биосорбентов, и выделения металлов [27]. Эти материалы являются доступными, недорогими и удобными в использовании, характеризуется экологической чистотой [28].

Отмечается, что биосорбция представляет собой альтернативный метод извлечения ионов металлов из водных растворов, поскольку сорбенты полисахаридной и полиамидной природы получают из возобновляемого сырья, доступного в изобилии, в том числе, отходов агропромышленного комплекса. Они представляют собой биоразлагаемые материалы, которые не наносят вред окружающей среде, являются недорогими и удобными в использовании, при этом в ряде случаев характеризуются достаточно высокой емкостью.

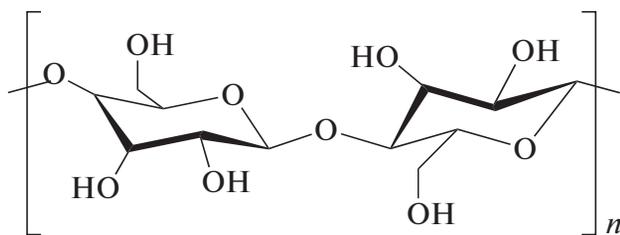


Рис. 1. Структурная формула целлюлозы.

Разработка недорогих и эффективных природных сорбентов, включая вещества животного или растительного происхождения на основе многотоннажных побочных продуктов или отходов сельского хозяйства и пищевой промышленности, а также создание ресурсосберегающих технологий с использованием таких сорбентов является важной задачей.

Основными направлениями исследований в мировой науке являются:

- поиск доступных и недорогих безопасных биоразлагаемых сорбентов на основе отходов агропромышленного комплекса;

- выбор способа модификации сорбента для создания на его поверхности сорбционно-активных групп;

- исследование влияния различных факторов на процесс сорбции сорбции тяжелых металлов из различных сред для выявления оптимальных условий его проведения.

3.1. Сорбенты на основе целлюлозы

Целлюлоза – один из самых распространенных природных полимеров, главная составная часть клеточных стенок растений, обуславливающая механическую прочность и эластичность растительных тканей. Макромолекулы целлюлозы (рис. 1) построены из элементарных звеньев *D*-глюкозы (в пиранозной форме), соединенных 1,4-β-гликозидными связями в линейные неразветвленные цепи.

Используемые для сорбции ионов тяжелых металлов целлюлозосодержащие материалы представлены обширным набором растительного сырья, такими как опилки, листья, кора лиственных и хвойных пород деревьев, шишки, скорлупа орехов, шелуха, семена, плоды и стебли различных растений, жмыхи и шроты, свекловичный жом, кожура фруктов, солома, травянистые и водные растения, торф, ил, морские водоросли, биомасса бактерий, дрожжей; грибов, и др. Так, для извлечения ионов *Cd*(II) используют в необработанном виде такие агропромышленные отходы, как рисовую шелуху, листья инжира, кожуру гороха и бобов, кожуру лимонов и апельсинов,

причем наиболее эффективными сорбентами оказались кожица черного гороха (99%), а также древесина папайи и порошок зеленой оболочки кокосового ореха (98%). В отношении ионов *Ni*(II) эффективными сорбентами являются опилки клена, дуба и белой акации, волокна кокосовой пальмы, семена хлопчатника, соевые бобы, причем при использовании биомассы кассии трубчатой степень извлечения *Ni*(II) достигала 100%. Для очистки сточных вод от ионов *Pb*(II) используют сорбенты на основе высушенных и измельченных сосновых иголок, волокон из бамбука и хлопка, пшеничных отрубей. Полное извлечение ионов свинца(II) наблюдалось при использовании коры фебрифуги [29].

Для получения сорбентов можно использовать отходы, образующиеся при переработке различных фруктов и овощей: яблочный и морковный жмых, выжимки из томатов, жом сахарной свеклы. Указанные растительные материалы за счет содержания пищевых волокон способны к эффективному извлечению металлов из сточных вод. Продукты переработки пшеницы – солома и отруби – также могут служить основой для производства сорбентов. Актуальной задачей является обоснование механизма хемосорбции ионов тяжелых металлов модифицированными биосорбентами. Наличие различных функциональных групп (карбоксильной, гидроксильной, амидной, аминогрупп), высокое содержание целлюлозы (37–39%) обеспечивает высокую сорбционную способность этих материалов.

Однако следует заметить, что для более корректного сопоставления представленных в обзоре экспериментальных литературных данных следует указывать условия проведения процесса сорбции, такие как начальные концентрации ионов тяжелых металлов в водных растворах, модуль сорбент/раствор, температура, pH среды, размер частиц сорбента и др.

Ряд данных по сорбции ионов *Pb*(II), *Cd*(II), *Hg*(II), *Cr*(III), *Cr*(VI), *Ni*(II), *Cu*(II), *Zn*(II), *Fe*(II) целлюлозосодержащими биосорбентами на основе побочных продуктов агропромышленного комплекса представлен в работах [30, 31]. Сорбция из растворов на биополимерных материалах является основой многих физико-химических процессов, связанных как с жизнедеятельностью живых организмов, так и с техногенной деятельностью, аккумулярованием тех или иных веществ и утилизацией побочных продуктов. Сорбенты растительного происхождения на основе целлюлозосодержащих материалов представляют несомненный практический и научный интерес с точки зрения их использования в процессах сорбции ионов тяжелых металлов из водных растворов [32]. Такие сорбционные материалы широко распространены в природе, экологи-

чески безопасны, нетоксичны, биоразлагаемы и обладают высокими поглощающими свойствами в отношении широкого спектра металлов, даже при их низких концентрациях загрязнителей.

Для исследования закономерностей сорбционного извлечения ионов тяжелых металлов целлюлозой и ее производными из водных растворов электролитов и установления возможного механизма процесса сорбции (природы сорбционного центра и связывания иона металла) необходимы сведения о физико-химических свойствах полимерных сорбентов на основе целлюлозы, свойствах водной фазы, а также данные о влиянии на сорбционное равновесие различных факторов, таких как природа металла и полимера, состав и pH среды, температура и др. [33–35].

3.1.1. Сорбционные центры и механизм сорбции.

Изучение сорбции ионов тяжелых металлов с использованием в качестве сорбентов целлюлозы и ее производных началось с 50-х годов XX века. Проведенные в то время систематические исследования сорбционных процессов на целлюлозных материалах подтвердили гипотезу о наличии карбоксильных групп непосредственно в самой целлюлозе, установив, что на каждые 1000 глюкозных остатков цепи макромолекулы целлюлозы приходится 2–3 группы $-\text{COOH}$. Величина сорбционной емкости целлюлозы определяется содержанием карбоксильных групп в полимере, зависит от степени очистки от неорганических и органических веществ и способа варки и находится в пределах от 0.011 до 0.1 мг-экв г^{-1} . К настоящему времени в литературе накоплен большой объем экспериментального материала по сорбции ионов металлов из водных растворов различными целлюлозосодержащими материалами, причем в последние годы наблюдается бурный рост исследований, касающихся использования сорбентов на основе целлюлозы как в нативном, так и в модифицированном виде, для удаления ионов тяжелых металлов из водных сред [36–38].

По мере накопления экспериментального материала формировались и теоретические представления о механизме процесса сорбции ионов тяжелых металлов биосорбентами на основе целлюлозы с учетом влияния природы функциональных групп (сорбционных центров) полисахаридных сорбентов, их взаимодействия с ионами металлов, а также влияния на этот процесс различных факторов, таких как pH, температура раствора, концентрация сильного электролита и др. [39].

В большинстве исследований процессов биосорбции отмечается, что карбоксильная группа является основной группой, отвечающей за сорбцию ионов металлов, кроме которой отмечают гидроксильную группу, ароматическое кольцо и аминогруппу. Изучение механизмов биосорбции требует междисциплинарного подхода с учетом

сложного механизма связывания различных ионов токсичных металлов некоторыми координационными группами на поверхности биосорбентов [40].

В ряде работ [41, 42] установлено, что при взаимодействии ионов металлов с целлюлозосодержащими материалами, в том числе, разнообразными отходами сельского хозяйства, в качестве активных центров выступают группы $-\text{CO}-$, $\text{C}=\text{O}$, $-\text{O}-\text{H}$, $-\text{COOH}$, $\text{N}-\text{H}$, $-\text{CH}$, $-\text{CN}$, $-\text{C}=\text{C}-$ биосорбентов, а также различные функциональные группы, появляющиеся в процессе модификации.

Анализ литературных данных показывает, что в настоящее время нет единой точки зрения относительно механизма процесса сорбции металлов из водных сред с использованием целлюлозных сорбентов и выбора модели для описания этого процесса. Механизм биосорбции может включать процессы хемосорбции, комплексообразования, адсорбции плюс комплексообразования на поверхности и в порах, ионный обмен, микроосаждение, выпадение гидроксидов тяжелых металлов на поверхности сорбента и адсорбция на поверхности [43]. Сообщается, что в качестве активных групп полимеров могут выступать $-\text{COOH}$, $-\text{COON}$ и $-\text{CO}$, $-\text{C}=\text{O}$ и $-\text{OH}$, а также $-\text{OH}$ группы [39], способные связывать ионы тяжелых металлов по механизму ионного обмена или комплексообразования.

3.1.2. Модификация природных сорбентов. За последние несколько лет был достигнут заметный прогресс в области биосорбции ионов тяжелых металлов. Расширяются возможности синтеза и модификации сорбентов для повышения эффективности удаления ионов тяжелых металлов из водных растворов, подбираются оптимальные рабочие параметры, анализируются равновесные и кинетические данные. Обсуждаются такие методы улучшения сорбционных свойства биосорбентов, как предварительная химическая и механохимическая обработка, прививка сорбционно-активных групп, иммобилизация и т.д. [44–46]. Одним из наиболее эффективных способов модификации является присоединение функциональных групп в результате процессов свободно-радикальной сополимеризации, инициированной различными химическими соединениями [47]. Отмечается, что прививка ряда функциональных групп, активных в сорбционном отношении, значительно увеличивает адсорбционную способность биосорбентов.

3.1.3. Равновесие и кинетика сорбции. Процесс биосорбции обычно описывается моделью изотермы сорбции Ленгмюра или Фрейндлиха, в то время как наиболее подходящим для кинетической модели является псевдо-второй порядок.

Процесс десорбции в большинстве случаев проводится с использованием кислотного элюента [48].

При удалении Pb(II) и Ni(II) из неочищенных сточных вод с использованием жмыха сахарного тростника степень извлечения достигала Pb (89.31%) и Ni (96.33%). Максимальная адсорбционная емкость монослоя Pb(II) и Ni(II) составляла 1.61 и 123.46 мг/г соответственно, при обработке данных равновесия сорбции, согласно модели изотермы Ленгмюра [49].

3.1.4. Влияние различных факторов на эффективность процесса биосорбции. На сорбцию ионов тяжелых металлов биосорбентами на основе целлюлозы влияют многие факторы, такие как природа сорбента, природа катиона металла, его концентрация в растворе, а также температура и pH водной фазы модуль биосорбент/раствор, ионная сила раствора и т.д. [50].

Для большинства биосорбентов, представленных в литературе, было обнаружено, что оптимальным диапазоном кислотности исходного раствора является pH в области 4.0–5.0. Указанный диапазон pH хорошо подходит для удаления Pb^{2+} [51]. Это объясняется тем, что при более низком начальном pH протоны сильно конкурируют с ионами металлов за сорбционные центры, что приводит к низкой эффективности сорбции. Это особенно важно учитывать при сорбции тяжелых металлов, поскольку при $pH > 6.5$ они находятся в основном в виде $M(OH)_2$.

Изучению процессов сорбции ионов тяжелых металлов природными материалами полисахаридной природы уделяется большое внимание, как в России, так и во всем мире. Это обусловлено тем, что побочные продукты и отходы сельскохозяйственного производства на основе целлюлозы являются перспективными сорбентами для очистки от ионов тяжелых металлов водных растворов различного состава, включая сточные воды промышленных предприятий, природные воды и пищевые системы. К числу достоинств полисахаридных биосорбентов можно отнести доступность, низкую стоимость, возобновляемость, экологическую чистоту, возможность регенерации, биodeградируемость и др. При этом остаются нерешенными многие научные проблемы, связанные с выбором подходящего сорбента для извлечения ионов тяжелых металлов из конкретной системы, знанием закономерностей, влияющих на процесс сорбции, таких как:

- свойства самого сорбента (размер частиц, площадь удельной поверхности, пористость, гидрофильность и набухаемость, количество, природа функциональных групп (сорбционных центров));
- свойства ионов металлов (радиус иона, координационное число, заряд);

- свойства водной фазы (температура, pH среды, концентрация ионов металлов в растворе, присутствие конкурирующих ионов и сильного электролита);

- модуль раствор/сорбент.

Таким образом, добиться высоких результатов при извлечении ионов тяжелых металлов можно за счет модификации сорбента и изменения условий проведения сорбционного процесса.

3.2. Сорбенты на основе хитозана

Поиск новых технологий удаления токсичных металлов из сточных вод привлек внимание к биосорбции с использованием хитозана [52, 53]. Хитозан представляет собой недорогой возобновляемый природный полимер, имеющий идеальные гидрофильность, биосовместимость, биоразлагаемость и нетоксичность, способный сорбировать тяжелые металлы и органические соединения. Амино- и гидроксильные группы в структуре хитозана работают как активные сорбционные центры и определяют способность к адсорбции ионов металлов, что позволяет рассматривать хитозан как перспективный полимер для разработки новых видов сорбентов [54].

Хитозан – линейный полукристаллический полисахарид природного происхождения, представляющий собой деацетилированную форму хитина (рис. 2). Он образуется в результате химического и ферментативного деацетилирования хитина и представляющий собой неразветвленную цепь, состоящую из β -(1 → 4)-2-амино-2-дезоксидеокси-D-глюкановых остатков.

Среди основных преимуществ хитозановых сорбентов отмечают высокие емкостные и кинетические показатели сорбции металлов. Хорошие комплексообразующие свойства хитозана способствуют устойчивому росту интереса к экспериментальным и теоретическим исследованиям взаимодействия полимера и его производных с ионами различных металлов [55, 56], а также стимулируют разработку простых и экономически эффективных методов синтеза производных с высокой сорбционной емкостью и селективностью в отношении тяжелых, переходных и редкоземельных металлов [57, 58].

Недостатком хитозана является низкая пористость сорбентов на его основе, а также высокая чувствительность к изменению pH среды. Поэтому большое число исследований направлено на создание новых сорбентов на основе хитозана, обладающих повышенной устойчивостью к кислотным средам и более высокими показателями сорбции, что достигается за счет сшивания, прививки активных функциональных групп, создания композитных сорбентов, а также нанесением полимера на носители с развитой поверхностью [59, 60].

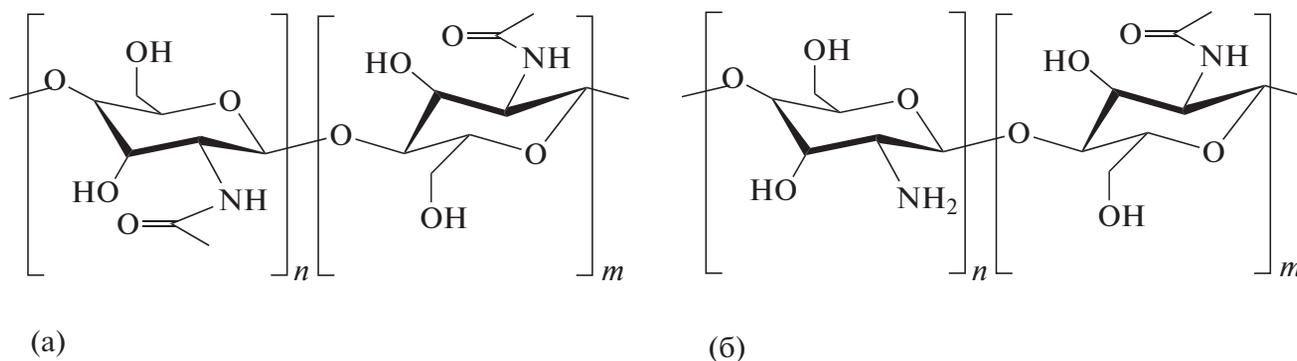


Рис. 2. Структурные формулы хитина (а) и хитозана (б).

Хитозан – один из самых эффективных природных полимерных лигандов, способных связывать широкий спектр ионов металлов, за исключением щелочных и щелочноземельных металлов, не имеющих свободных *d*- и *f*-орбиталей. Высокие комплексообразующие свойства хитозана способствовали устойчивому росту интереса к экспериментальным и теоретическим исследованиям взаимодействия полимера и его производных с различными металлами [61]. Сорбционная способность хитозана во многом зависит от его физико-химических свойств, степени деацетилирования хитозана, характера сорбируемого металла и условий процесса сорбции, включая рН раствора, температуру, время контакта, природу коионов в растворе, начальная концентрация металла и модуль раствор/сорбент.

Низкая механическая прочность, сложность отделения и слабая кислотостойкость ограничивают разработку адсорбента из хитозана в виде порошка или хлопьев. Наличие аминогрупп обуславливает зависимость свойств от рН среды. В области низких значений рН аминогруппы протонируются, приобретая положительный заряд, что приводит к появлению у хитозана водорастворимых свойств. [62]. Растворимость хитозана – серьезная проблема при его использовании в водной среде с рН ниже 6.5 [63].

Необходимо понимание роли кислотности раствора для изучения механизма сорбции ионов тяжелых металлов с участием биосорбентов на основе хитозана [64]. рН среды является наиболее важным фактором, влияющим на процесс сорбции ионов тяжелых металлов материалами на основе хитозана. Значение рН раствора сильно влияет не только на поведение аминогрупп на поверхности биосорбента, но и на состояние ионов тяжелых металлов в растворе: гидролиз, комплексообразование с органическими и/или неорганическими лигандами, окислительно-восстановительные реакции, осаждение и доступность тяжелых металлов для биосорбции. Низкую способность хитозана адсорбировать ионы тяжелых металлов при рН < 3 можно объяснить протонированием

центров адсорбции при низких значениях рН. В кислых растворах (рН < 6.5) хитозан положительно заряжен из-за преобладания аминогрупп, которые протонируются при низких значениях рН среды.

Эффективность адсорбции медленно увеличивается с ростом рН для большинства ионов металлов, которая достигает максимального значения в области рН 5–6. При дальнейшем повышении рН (рН > 7) большинство тяжелых металлов образует осадок, а медь начинает выпадать в осадок уже при рН > 6. Таким образом, влияние кислотности среды обычно оценивается в диапазоне рН 3–7 [65].

Следует учитывать, что в сложной гетерофазной системе рН может изменяться в процессе сорбции металла, что затрудняет изучение процесса биосорбции с участием хитозана. Поэтому важно искать подходящие формы применения хитозана в качестве сорбента и новые виды материалов, лишенных перечисленных недостатков.

В настоящее время основная часть исследований направлена на создание новых сорбентов на основе хитозана с повышенной стойкостью к кислым средам высокими сорбционными характеристиками. Устойчивость хитозана в кислой среде может быть достигнута с помощью сшивающих агентов. Чаще всего сорбент используется в виде шариков, в которых хитозан предварительно превращается в гель путем растворения в уксусной или соляной кислоте, а затем сшивается глutarовым альдегидом или эпихлоргидрином.

Сорбционная емкость хитозана сильно варьируется в зависимости от условий сорбции, природы сорбируемого металла, формы, источника получения и физико-химических характеристик хитозана, степени деацетилирования, а также степени сшивки и вида модификации [67]. Хитозан содержит функциональные группы, способные взаимодействовать с ионами металлов в растворе, при этом в качестве основных адсорбционных центров рассматриваются аминогруппы хитозана, а гидроксильные группы (особенно в положении С-3) также могут участвовать в ад-

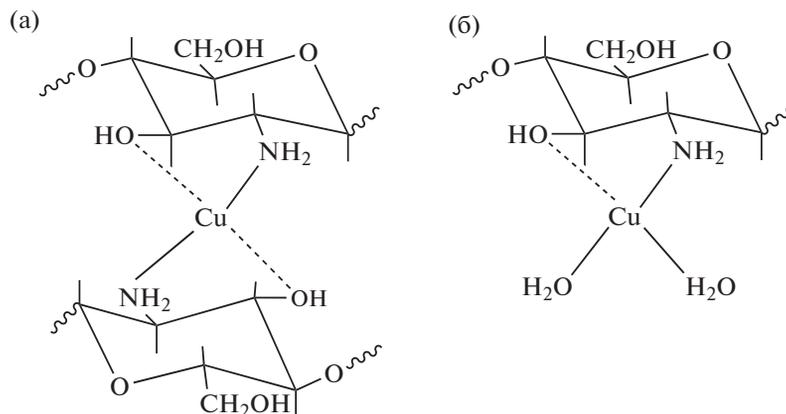


Рис. 3. Связывание ионов меди хитозаном в виде “мостиковой модели” (а) и “подвесной модели” (б).

сорбции [67]. Возможные механизмы адсорбции ионов металлов хитозаном включают хелатообразование, ионообменное (электростатическое) взаимодействие и образование тройных комплексов. При описании адсорбции ионов переходных металлов хитозаном принято считать, что хелатообразование является наиболее вероятным механизмом связывания. В этом случае атомы азота в аминогруппах хитозана могут образовывать ковалентные связи с ионами меди, а гидроксильные группы могут участвовать в координации. Таким образом, образуются хелатные структуры с участием атомов азота протонированных аминогрупп и атомов кислорода гидроксильных групп хитозана. Связывание ионов металлов хитозаном может быть представлено в виде двух моделей – “мостиковой” и “подвесной” (рис. 3) [67].

В “мостиковой модели” ионы металлов связаны с двумя аминогруппами из одной цепи или из разных цепей, посредством меж- или внутримолекулярного комплексообразования, в отличие от “подвесной модели”, в которой ион металла связан только с одной аминогруппой подвесным образом, а гидроксильные группы и атомы кислорода в молекулах воды могут участвовать в координации.

В последние годы ученые исследовали различные методы модификации хитозана, направленные на повышение его сорбционной способности, улучшение его сродства к металлам и изменение оптимального диапазона pH. Для увеличения адсорбционной способности хитозана и повышения его стабильности в кислых растворах широко используется химические и физические способы модификации.

Важным преимуществом хитозана является его универсальность. Полимер может быть модифицирован физическими способами и получен в различной форме – в виде порошка, наночастиц, гелевых шариков, мембран, губки, сотов, волокон или полых волокон для использования в различных областях (очистка сточных вод и водо-

подготовка, фармацевтическая, медицинская, текстильная промышленности и др.).

Химическая модификация хитозана имеет две главные цели: первая цель – предотвратить растворение полимера при проведении сорбции металлов в кислых растворах (или при десорбции металлов в кислых средах) и вторая цель – улучшить сорбционные свойства металлов (увеличить сорбционную емкость или повысить селективность сорбции) [68].

Эффективным способом повышения стабильности хитозана в кислых средах является сшивание его полимерных цепей бифункциональными реагентами, такими как глутаровый альдегид, диглицидиловый эфир этиленгликоля или полиглицидиловый эфир глицерина, полиальдегид циклодекстрина, гексаметилендиизоцианат. Возможно также использование монофункциональных реагентов, соединений – в частности, эпихлоргидрина. Последний может реагировать с одной полимерной цепью хитозана путем присоединения эпоксидной группировки к аминогруппе, в то время как хлорсодержащая группа может взаимодействовать с аминогруппами другой полимерной цепи хитозана или с другими функциональными группами [68]. Сообщается также о применении в качестве сшивающих агентов формальдегида, фенолтиомочевины и натриевой соли полиаспарагиновой кислоты [69, 70]. Дополнительная ионная сшивка достигается при использовании полианионных кросслинкеров, в качестве которых могут выступать фосфаты и сульфаты щелочных металлов [71].

Триполифосфат обычно используют в качестве кросс-линкера для приготовления гранул хитозанового геля (эффект нейтрализации/коагуляции). Часть протонированных аминогрупп в хитозане взаимодействует с отрицательно заряженным противоионом триполифосфата за счет электростатического взаимодействия. В результате такой ионной сшивки образуются полимерные сети, которые позволяют предотвратить рас-

творение хитозана при адсорбции металлов в кислых средах.

Сшивающие агенты, применяемые для улучшения химической и механической стабильности хитозана, обычно снижают сорбционные свойства получаемых сорбентов. Снижение сорбционной емкости обусловлено уменьшением количества аминогрупп, способных участвовать в сорбции ионов тяжелых металлов, поскольку часть из них участвует в реакции со сшивающими агентами. Однако при невысоких степенях сшивки триполифосфатом натрия, препятствующих образованию плотно упакованных цепей и, следовательно, снижению способности к набуханию, можно наблюдать увеличение адсорбционной способности хитозана [68]. Авторы объясняют данный эффект также увеличением пространства между хитозановыми цепями за счет снижения кристалличности полимера, что приводит к увеличению доступности аминогрупп для сорбции ионов металлов. При более высоких степенях сшивки хитозан имел меньшую способность к набуханию и, следовательно, меньшую доступность аминогрупп для связывания ионов металлов из-за более плотной структуры трехмерной сетки полимера.

Адсорбционная способность сшитых материалов на основе хитозана может быть повышена в результате использования таких способов модификации, как прививка сорбционно-активных групп, включения твердых адсорбентов (например, металлов, глины и активированного угля) или их комбинации.

Важнейшим способом модификации служит прививка к хитозану различных соединений. Она позволяет присоединить функциональные группы, содержащие координационные атомы, такие как N, O и S, которые служат местом прикрепления молекул загрязняющих веществ [72, 73].

Благодаря наличию в полимерной молекуле большого количества амино- и гидроксильных функциональных групп, хитозан может быть модифицирован различными способами, включая реакции ацилирования, этерификации, алкилирования, кватернизации и привитой сополимеризации. Эти реакции могут протекать с участием NH_2 -групп при C_2 , OH -групп при C_6 и C_3 , гликозидной связи или их сочетания. Общеизвестно [74], что главное преимущество хитозана по сравнению с другими полисахаридами заключается в том, что его легко модифицировать по аминогруппе.

Большое количество производных хитозана было получено путем прививки новых функциональных групп на хитозановый остов. Прививка функциональных групп преследует следующие цели: 1 – увеличение числа сорбционных центров, 2 – расширение диапазона pH для сорбции металлов, 3 – изменение природы сорбционных центров и/или механизма сорбционного взаимо-

действия для повышения селективности сорбции по целевому металлу.

В случае использования хитозана в виде гелевых гранул сильное набухание полимера в кислых средах и, следовательно, большое содержание воды приводит к невысокой концентрации сорбционных центров в таких гранулах. Отмеченный недостаток может быть компенсирован прививкой дополнительных сорбционно-активных центров, например, аминогрупп, путем присоединения полиэтиленimina и с использованием различных сшивающих агентов (глутаровый альдегид, гексаметилендиизоцианат, эпихлоргидрин) [11].

Химическое модифицирование хитозана позволяет получить сорбент, содержащий различные функциональные группы. Так, в процессе карбоксиметилирования реакция протекает в основном по гидроксильным группам при C_6 или по аминогруппам с образованием соединения N,O-карбоксиметилхитозана, содержащего в молекулярных цепях как незамещенные NH_2 -группы, так и первичные и вторичные амины ($-\text{NH}-\text{CH}_2\text{COOH}$; $-\text{N}-(\text{CH}_2\text{COOH})_2$) [75].

Карбоксиметилхитозан может быть получен по реакции хитозана с хлоруксусной кислотой, карбоновыми кислотами или ангидридами карбоновых кислот [76].

Несмотря на интересные сорбционные свойства фосфорилированных производных хитозана (получаемых путем присоединения к хитозану фосфатных групп по реакции с пятиокисью фосфора или оксихлоридом фосфора, а также путем присоединения фосфоновой кислоты), их использование для сорбции ионов металлов ограничено из-за растворимости в воде и средства этих производных к щелочным и щелочноземельным металлам, которое может привести к сильной конкуренции за извлечение тяжелых металлов из промышленных сточных вод.

Прививка соединений серы на хитозан является предметом многих исследований по разработке хелатирующих смол на основе хитозана. Для получения этих производных использовались различные методы, такие как реакция с сероуглеродом с образованием дитиокарбаматхитозана, реакция с меркаптоуксусной кислотой или прививка тиомочевины с помощью сшивающего агента (такого как глутаровый альдегид или эпихлоргидрин) [76].

Сообщается, что прививка на хитозан тиоловых и сульфоновых групп способствует повышению его сорбционной способности по отношению к ионам тяжелых металлов [77]. Введение в хитозан большого количества амино- и гидроксильных групп в процессе модифицирования полидопамином, также приводит к увеличению его сорбционной емкости [78].

Обычно сорбционное поведение производных хитозана следует той же тенденции, что и исходного хитозана: кислотно-основные свойства про-

изводного материала могут просто сдвигать оптимальный диапазон рН для сорбции металлов.

Получение композитов на основе хитозана также имеет целью улучшение сорбционных свойств полисахаридного сорбента, которое может быть достигнуто за счет увеличения его площади удельной поверхности, а также удешевление сорбента.

В последнее время для удаления тяжелых металлов разработаны гибридные материалы на основе хитозана, а также полимеров, наночастиц и оксидов металлов, которые вместе обуславливают отличный синергетический эффект. В композиционных материалах достигается сочетание лучших характеристик используемых материалов и открываются новые возможности в области технологий обработки водных растворов. Таким образом, композиты являются перспективными материалами для очистки воды [79].

Для получения композитов с высокоразвитой поверхностью, эффективных и недорогих используют комбинации хитозана и различных материалов, например, вулканических горных пород (перлит), цеолитов, диатомита, сульфата бария, диоксида кремния, диоксида титана, монтмориллонита, бумаги, целлюлозы и др. [80]. В среднем максимальные сорбционные емкости композитных сорбентов в пересчете на хитозан по отношению к ионам меди составляют 1.4–3 моль/кг [81], что согласуется с результатами [80].

Важно отметить, что сорбция металлов хитозаном может проходить по механизму хелатообразования или за счет электростатического взаимодействия в зависимости от состава и рН раствора, так как эти параметры оказывают влияние как на состояние полимера (протонирование аминокрупп хитозана), так и состояние металлов в растворе.

Использование хитозана совместно с другими полимерами или материалами позволяет существенно улучшить свойства композитов [80, 81]. Разработка подобных сорбентов очень важна для решения ряда экологических и практических задач по сорбции ионов тяжелых металлов из водных растворов различной природы.

3.3. Сорбенты полиамидной природы

Наряду с полимерами полисахаридной природы, для извлечения из водных растворов ионов различных тяжелых металлов, таких как медь, хром, ртуть, свинец и др., используются сорбенты полиамидной природы. Кератин – природный полимер, один из самых распространенных непищевых белков, являющийся основным компонентом шерсти, шелка, перьев и др. Кератин шерсти рассматривается как потенциально эффективный сорбент для извлечения токсичных химических соединений и ионов металлов благодаря наличию функциональных групп с кислот-

ными и основными свойствами, а также большому количеству отходов, образующихся при переработке шерстяного волокна, в том числе коротких волокон, которые не могут быть использованы в текстильной промышленности) [82].

Важные свойства кератина – биоразлагаемость и отсутствие токсичности делают его перспективным биополимером, который может производиться в различных формах, таких как гели, пленки, шарики и микро- или наночастицы. В настоящее время кератин играет важную роль в качестве биосорбента в зеленой химии.

Белковые молекулы содержат определенный набор аминокислот с уникальными свойствами и характерными функциональными группами, такими как карбоксильные, аминогруппы и дисульфидные мостики. Это определяет способность кератина шерсти к селективному связыванию ионов различных металлов, а также органических соединений и, таким образом, открывает возможность нетрадиционного использования шерсти в различных технологических процессах.

Шерсть является удобным объектом для исследований, так как представляет собой практически чистый кератин – водонерастворимый фибриллярный белок, α -спиральные полипептидные цепи которого стабилизированы водородными связями и внутрицепочечными дисульфидными мостиками в качестве основных структурных элементов [82].

Следует отметить, что изучению сорбционных свойств материалов на основе целлюлозы уделялось гораздо больше внимания [29, 32], чем исследованию закономерностей сорбции ионов тяжелых металлов природными полиамидными биосорбентами. В связи с этим важно развивать исследования сорбционных свойств материалов белковой природы для расширения ассортимента сорбентов, позволяющих очищать водные растворы от ионов тяжелых металлов. Необходимо также выявить особенности конкурентного механизма обмена катионов металлов в гетерофазной системе “водный раствор–биосорбент на белковой основе”.

Наличие в кератине ряда функциональных групп, таких как амино- ($-\text{NH}_2$) и карбоксильная ($-\text{COOH}$) группы, а также дисульфидные мостики ($-\text{S}-\text{S}-$), делают кератин активным в сорбционном отношении. Кроме того, в сорбции ионов тяжелых металлов кератином шерсти также могут принимать участие такие функциональные группы как $-\text{SH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{OSO}_3\text{H}$, а также дисульфидные мостики [83]. Однако в настоящее время широкое применение кератина ограничивается невысокими кинетическими характеристиками и более низкой, по сравнению с полисахаридными сорбентами, сорбционной емкостью.

Для сокращения времени достижения равновесия и увеличения сорбционной емкости шерстяного волокна применяют физические, хими-

ческие и физико-химические способы модифицирования. Методы, использующие плазму, коронный разряд или СВЧ-излучение, изменяют свойства поверхности шерсти, способствуют увеличению доступности активных центров для сорбции ионов металлов и создают дополнительные карбоксильные группы. Перспективным методом модификации шерсти является ее поверхностная функционализация с использованием газоразрядной плазмы низкого давления и плазмы разряда атмосферного давления, а также облучения пучком ускоренных электронов. Такие виды обработки приводят к появлению на поверхности кератина новых функциональных групп, что способствует его повышению его сорбционной способности [84, 85].

Новым направлением в получении эффективных кератиновых сорбентов является получение порошков шерсти из измельченного шерстяного волокна [86, 87]. При измельчении шерстяных волокон можно получать порошки, содержащие микрочастицы, сохраняющие присущую белку шерсти микроструктуру, кристалличность и пористость. Это приводит к заметному росту сорбционной емкости и улучшению кинетических характеристик кератина шерсти.

Порошки шерсти показывают значительно более высокую (в 2–9 раз) сорбционную способность по отношению к ионам тяжелых металлов по сравнению с коммерческими катионообменными смолами. Такие порошки на основе кератина шерсти имеют потенциал для применения при очистке сточных вод крупнотоннажных производств от ионов тяжелых металлов. Следует отметить, что эффект от использования порошков заметно усиливается, если они подвергаются химической модификации. В этом случае сорбционная емкость порошков по сравнению с волокнами шерсти может увеличиваться в несколько раз, а скорость поглощения ионов металлов возрастать в десятки раз и превосходить промышленные катионообменные смолы.

С использованием методов инфракрасной спектроскопии и электронно-протонного резонанса выявлено, что во взаимодействии нативного кератина шерсти с ионами Cu(II) принимают участие, главным образом, карбоксильные группы. Две карбоксильные группы соседних белковых цепей шерсти в слабокислой водной среде могут реагировать с ионами Cu(II) с образованием межцепочечного электронейтрального комплекса. Таким образом, для повышения сорбционной емкости кератина шерсти на поверхности сорбента необходимо создать дополнительные сорбционные центры, в том числе, COOH – и др. группы.

В последние годы разработаны новые сорбенты на основе шерстяного волокна в результате его химической модификации путем введения новых центров сорбции [88, 89]. Образцы модифицированного кератина с высокой сорбционной емко-

стью получали путем обработки шерсти различными модифицирующими агентами, содержащими активные функциональные группы [90, 91]. Функционализация шерстяного волокна карбоксильными группами позволила получить эффективный сорбент для извлечения ионов Cu(II) и Pb(II) из водного раствора [90].

В пользу ионообменного механизма сорбции на COOH – группах свидетельствует характер влияния pH раствора на этот процесс, указывающий на конкуренцию протонов и катионов металлов за сорбционные центры кератина. В кислых средах происходит протонирование части NH_2 – групп и подавление диссоциации COOH – групп, что приводит к тому, что поверхность кератина становится положительно заряженной.

Процессы сорбции катионов металлов и протонов биополимерными материалами с монофункциональными и полифункциональными сорбционными центрами отличаются друг от друга. Так, для полисахаридных биополимеров с COOH – группами (целлюлоза) в водной фазе при $\text{pH} < 7$ характерна конкурентная ионообменная сорбция катионов различных металлов ($\text{M}^{2+}/2\text{Na}^+$) или катионов металлов и протонов ($\text{M}^{2+}/2\text{H}^+$) на карбоксильных группах в анионной форме с образованием $\text{Cell}(-\text{COO}-)2\text{M}^{2+}$. В отличие от полисахаридных сорбентов с одним видом функциональных центров (COOH – групп), на полиаминсахаридах хитозане происходит конкурентная солевая сорбция катионов (металлов и протонов) на аминогруппах в основной форме с образованием хелатных комплексов $\text{CS}[(\text{NH}_2)_2\text{CuX}_2]$. Однозарядные катионы (Na^+) не могут образовывать комплексы с аминогруппами. Такие биополимерные материалы, как целлюлоза и хитозан, имеющие монофункциональные однотипные центры ($\text{Cell}-\text{COOH}$) и $\text{CS}[(\text{NH}_2)_2]$ соответственно, существенно отличаются по сорбционным свойствам от биополимеров, имеющих функциональные центры различных типов. Кератин шерсти (протеиновый сорбент) является биополимерным амфолитом с кислотными и основными сорбционными центрами ($\text{H}_2\text{N}-\text{W}-\text{COOH}$). В водной фазе при $\text{pH} < 7$ он существует в цвиттер-ионной форме $^+\text{H}_3\text{N}-\text{W}-\text{COO}^-$, и способен к конкурентной, солевого типа сорбции катионов металлов и протонов на карбоксильных группах в анионной форме и анионов – на катионных аммониевых группах. Методом квантово-химических расчетов на модельных соединениях было показано, что сорбция ионов d-металлов из водных сред кератином шерсти протекает с участием карбоксильных кислотных групп в виде хелатных металлокомплексов [92]. Это подтверждает влияние фонового электролита (NaCl) на сорбцию катионов тяжелых металлов (M^{2+}) на карбоксильных группах кератина за счет участия в конкурентной сорбции на сорбционных центрах сорбента. Эквивалентный механизм ионного обмена ($\text{M}^{2+}/2\text{Na}^+$)

обусловлен конкуренцией катионов за сорбционные центры – карбоксильные группы сорбента в гетерофазной системе “H₂O–MSO₄–NaCl–кератин шерсти” [83].

Понимание механизмов сорбции необходимо для прогноза эффективности разрабатываемых сорбентов. Новые возможности применения модифицированных шерстяных волокон включают сорбцию ионов тяжелых металлов из промышленных сточных вод, очистку загрязненной воды, извлечение ионов благородных металлов из жидких отходов и их возвращение в производство [93].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Знание природы, строения, основности, координационного числа, числа сорбционных центров, а также влияния различных факторов на состояние катионов металлов в водном растворе и сорбенте необходимо для управления сложным механизмом хемосорбции катионов *d*-металлов из водно-кислотных сред различными биополимерными материалами (полианионитами, полиамфолитами, поликатионитами),

На основании исследования литературных данных отечественных и зарубежных ученых, рассматривающих проблемы создания новых активных центров на поверхности сорбционных материалов, выявлены основные направления и пути увеличения сорбционной емкости биополимеров и повышения селективности их сорбции к различным примесным металлам водных сред.

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671). Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР. Тема № FZZW-2020-0010.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Vardhan K.H., Kumar P.S., Panda R.C.* // J. Mol. Liq. 2019. V. 290. P. 111197.
2. *Jeevanantham S., Saravanan A., Hemavathy R.V. et al.* // Environ. Technol. Innov. 2019. V. 13. P. 246–276.
3. *Duan C., Ma T., Wang J., Zhou Y.* // J. Water. Process. Eng. 2020. V. 37. P. 101339.
4. *Naushad M., Lichtfouse E.* (Eds.) Green Materials for Wastewater Treatment. Springer International Publishing. Cham. 2020.
5. *Joseph L., Jun B.-M., Flora J.R.V. et al.* // Chemosphere 2019. V. 229. P. 142–159.
6. *Nikiforova T.E., Kozlov V.A., Telegin F.Y.* // Materials Science & Engineering B – Advanced Functional Solid State Materials 2021. V. 263. P. 114778.
7. *Mishra A., Clark J.H.* (Eds.) Green Materials for Sustainable Water Remediation and Treatment. Royal Society of Chemistry. Cambridge. 2013.
8. *Pap S., Kirk C., Bremner B. et al.* // Water Res. 2020. V. 173. P. 115573.
9. *Khan T.A., Chaudhry S.A., Ali I.* // J. Mol. Liq. 2015. V. 202. P. 165–175.
10. *Разговоров П.Б., Игнатъев А.А., Абрамов М.А., Нагорнов П.С.* // Умные композиты в строительстве. 2020. Т. 1. № 1. С. 10–26.
11. *Al-Asheh S., Aidan A.* A Comprehensive Method of Ion Exchange Resins Regeneration and its Optimization for Water Treatment. IntechOpen. 2020. Book: Promising Techniques for Wastewater Treatment and Water Quality Assessment. Eds. Ahmed I., Summers J.K.
12. *Singh N., Gupta S.K.* // Int. J. Innov. Res. Sci. Eng. Technol. 2016. V. 5(2). P. 2267–2281.
13. *Manjuladevi M., Anitha R., Manonmani S.* // Appl. Water Sci. 2018. V. 8(1). P. 36.
14. *Hur J., Shin J., Yoo J., Seo Y.S.* // Sci. World J. 2015. P. 1–11.
15. *De la Villa Mencia R.V., Goiti E., Ocejó M., Gimenez R.G.* // Microp. Mesop. Mater. 2020. V. 293. P. 109817.
16. *Amphlett J.T.M., Choi S., Parry S.A. et al.* // Chem. Eng. J. 2020. V. 392. P. 123712.
17. *Foster R.I., Amphlett J.T., Kim K.W. et al.* // J. Ind. Eng. Chem. 2020. V. 81. P. 144–152.
18. *Hajiyeva S.R., Bahmanova F.N., Alirzaeva E.N. et al.* // Uranium, Radiochemistry. 2018. V. 60(2). P. 195–200.
19. *Graillot A., Bouyer D., Monge S. et al.* // J. Hazard. Mater. 2013. V. 244–245. P. 507–515.
20. *Page M.J., Soldenhoff K., Ogden M.D.* // Hydrometallurgy. 2017. V. 169. P. 275–281.
21. *Vasudevan T., Pandey A.K., Das S., Pujari P.K.* // Chem. Eng. J. 2014. V. 236. P. 9–16.
22. *Krishnan S., Zulkapli N.S., Kamyab H. et al.* // Environmental Technology & Innovation. 2021. V. 22. P. 101525.
23. *Meretin R.N., Nikiforova T.E.* // Chem Chem Tech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2021. V. 64. № 11. P. 147–155.
24. *Kamari A., Yusoff S.N.M., Abdullah F., Putra W.P.* // J. Environ. Chem. Eng. 2014. V. 2(4). P. 1912–1919.
25. *Zhang J., Fu H., Ly X. et al.* // Biomass Bioenergy. 2011. V. 35 (1). P. 464–472.
26. *Quyen V., Pham T.-H., Kim J.* // Chemosphere. 2021. V. 284. P. 131312.
27. *Fu F., Wang Q.* // J. Environ. Manage. 2011. V. 92. P. 407–418.
28. *Li A., Lin R., Lin C. et al.* // Carbohydr. Polym. 2016. V. 148. P. 272–280.
29. *Nikiforova T.E., Kozlov V.A.* // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2016. V. 52. № 3. 399–424,
30. *Hubbe M.A., Hasan S.H., Ducoste J.J.* // Bio Resources. 2011. V. 6. № 2. 161–287.
31. *Nikiforova T.E., Kozlov V.A.* // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2012. V. 48. № 3. P. 310–314.
32. *Kozlov V.A., Nikiforova T.E., Loginova V.A., Koifman O.I.* // J. Hazard. Mater. 2015. V. 299. P. 725–732.
33. *Kozlov V.A., Ivanov S.N., Koifman O.I.* // J. Phys. Org. Chem. 2017. P. 3715.
34. *Ivanov S.N., Kozlov V.A., Koifman O.I.* // J. Solut. Chem. 2021. V. 50. P. 630–651.
35. *Kozlov V.A., Nikiforova T.E.* // Fibre Chemistry. 2019. V. 51. № 4. P. 250–253.
36. *Bhatnagar A., Sillanpaa M., Witek-Krowiak A.* // Chem. Eng. J. 2015. V. 270. P. 244–271.
37. *Yadav S., Yadav A., Bagotia N. et al.* // Water Process Engineering. 2021. V. 42. P. 102148.
38. *Chai W.S., Cheun J.Y., Kumar P.S. et al.* // J. Cleaner Production. 2021. V. 296. P.126589.

39. *Nikiforova T.E., Kozlov V.A.* // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2012. V. 48. № 6. P. 620–626.
40. *Nurchi V.M., Crisponi G., Villaescusa I.* // Coordination Chemistry Reviews. 2010. V. 254. P. 2181–2192.
41. *Beni A.A., Esmaeili A.* // Environmental Technology & Innovation. 2020. V. 17. P. 100503.
42. *Agarwal A., Upadhyay U., Sreedhar I. et al.* // J. Water Process Engineering. 2020. V. 38. P. 101602.
43. *Kozlov V.A., Nikiforova T.E., Islyaikin M.K., Koifman O.I.* // Can. J. Chem. 2017. V. 95. P. 28–36.
44. *Losev N.V., Nikiforova T.E., Makarova L.I., Lipatova I.M.* // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2017. V. 53. № 5. P. 801–806.
45. *Nikiforova T.E., Kozlov V.A., Karaseva E.N.* // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2021. V. 57. № 4. P. 680–686.
46. *Fufaeva V.A., Nikiforova T.E.* // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2022. V. 58. № 2. P. 262–268.
47. *Kumar R., Sharma R.Kr., Singh A.P.* // J. Mol. Liquids 2017. V. 232. P. 62–93.
48. *Agarwal A., Upadhyay U., Sreedhar I. et al.* // J. Water Proc. Eng. 2020. V. 38. P. 101602.
49. *Ezeonuegbu B.A., Machido D.A., Whong C.M.Z. et al.* // Biotechnology Reports. 2021. 30. P. e00614.
50. *Nikiforova T.E., Kozlov V.A.* // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2011. V. 47(1). P. 20–24.
51. *Ahmad R., Hasan I.* // Groundw. Sustain. Dev. 2017. V. 5. P. 75–84.
52. *Dotto G.L., Campana-Filho S.P., Pinto L.A.A.* (Eds) Frontiers in Biomaterials. V. 3. Chitosan Based Materials and its Applications. 2017. Bentham Science Publishers – Sharjah, UAE.
53. *Naushad M., Lichtfouse E.* (Eds.) Green Materials for Wastewater Treatment, Springer International Publishing, Cham. 2020.
54. *Ahmed S., Ikram S.* (Eds.) Chitosan Derivatives, Composites and Applications. 2017. Scrivener Publishing Wiley.
55. *Lucia L., Ayoub A.* (Eds.) Polysaccharide-based Fibers and Composites. Chemical and Engineering Fundamentals and Industrial Applications. 2018. Springer International Publishing AG.
56. *Bautista-Banos S.* Chitosan in the Preservation of Agricultural Commodities. 2016. Elsevier. Boston MA.
57. *Bai R., Zhang Y., Zhao Z. et al.* // J. Ind. Eng. Chem. 2018. V. 59. P. 416–424.
58. *Kim S.-K.* Chitin, Chitosan, Oligosaccharides and their Derivatives: Biological activities and applications. 2011. CRC Press. Taylor & Francis/Boca Raton.
59. *Vieira R.M., Vilela P.B., Becegato V.A., Paulino A.T.* // J. Environ. Chem. Eng. 2018. V. 6. P. 2713–2723.
60. *Nagireddi S., Katiyar V., Uppaluri R.* // Int. J. Biol. Macromol. 2017. V. 94. P. 72–84.
61. *Nikiforova T.E., Kozlov V.A., Islyaikin M.K.* // Can. J. Chem. 2019. V. 97. P. 621–628.
62. *Jennings J.A., Bumgardner J.D.* // Chitosan Based Biomaterials. V. 2. 2017.
63. *Salehi E., Daraei P., Shamsabadi A.A.* // Carbohydr. Polym. 2016. V. 152. P. 419–432.
64. *Wang J., Chen C.* // Bioresour. Technol. 2014. V. 160. P. 129–141.
65. *Gutha Y., Munagapati V.S.* // Int. J. Biol. Macromol. 2016. V. 93. P. 408–417.
66. *Hussain M.S., Musharraf S.G., Bhangar M.I., Malik M.I.* // Int. J. Biol. Macromol. 2020. V. 147. P. 643–652.
67. *Yu K., Ho J., McCandlish E. et al.* // Colloids Surf. A. 2013. V. 425. P. 31–41.
68. *Guibal E.* // Sep. Purif. Technol. 2004. V. 38. P. 43–74.
69. *Kuczajowska-Zadrozna M., Filipkowska U., Joźwiak T.* // Environ. Chem. Eng. 2020. V. 8. P. 103878.
70. *Wang J., Zhuang S.* // J. Cleaner Production. 2022. V. 355. P. 131825.
71. *Jennings J.A., Bumgardner J.D.* (Eds.) Chitosan Based Biomaterials. 2017. V. 1. Fundamentals. Woodhead Publishing Series in Biomaterials. № 122.
72. *Tahira I., Aslam Z., Abbas A.* // Int. J. Biol. Macromol. 2019. V. 136. P. 1209–1218.
73. *Saheed I.O., Oh W.D., Suah F.B.M.* // J. Hazard. Mater. 2021. V. 408. P. 124889.
74. *Wang J., Zhuang S.* // J. Cleaner Production. 2022. V. 355. P. 131825.
75. *Nunes Y.L., de Menezes F.L., de Sousa I.G.* // Int. J. Biological Macromolecules 2021. V. 181. P. 1124–1170.
76. *Liang X., Mu M., Fan R. et al.* // Carbohydrate Polymers. 2022. V. 290. P. 119452.
77. *Federer C., Kurpiers M., Bernkop-Schnurch A.* // Bio-macromolecules. 2021. V. 22(1). P. 24–56.
78. *Guo D.-M., An Q.-D., Xiao Z.-Y. et al.* // Carbohydrate Polymers. 2018. V. 202. P. 306–314.
79. *Fatima B., Rathi G., Ahmad R., Chaudhry S.A.* Composites: Types, Method of Preparation and Application as An Emerging Tool for, Environmental Remediation. 2019.
80. *Nikiforova T.E., Kozlov V.A., Telegin F.Y.* // Materials Science & Engineering B – Advanced Functional Solid State Materials. 2021. V. 263. P. 114778.
81. *Dragan E.S., Dinu M.V.* // React. Funct. Polym. 2020. V. 146. P. 104372.
82. *Khosa M.A., Ullah A.A.* // J. Food Proc. Bev. 2013. V. 1(1). P. 1–8.
83. *Никифорова Т.Е., Козлов В.А., Сионихина А.Н.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55. № 5. С. 496–506.
84. *Abd J.R.* // J. Mater. Sci. 2015. V. 50. P. 5913–5943.
85. *Hanzlikova Z., Braniša J., Hybler P.* // Chem. Pap. 2016. V. 70 (9). P. 1299–1308.
86. *Naik R., Wen G., Dharmaprasanth M.S. et al.* // J. Appl. Polym. Sci. Symp. 2010. V. 115. P. 1642–1650.
87. *Wen G., Naik R., Cookson P.G. et al.* // Powder Technol. 2010. V. 197. P. 235–240.
88. *Zhang R., Wang A.* // J. Cleaner Production. 2015. V. 87. P. 961.
89. *Hanzlíková Z., Braniša J., Jomová K. et al.* // Separation and Purification Technology. 2018. V. 193. P. 345–350.
90. *Yin Z., Chen M., Hu S., Cheng H.* // Desalin. Water Treat. 2015. V. 57. P. 17367–17376.
91. *Sekimoto Y., Okiharu T., Nakajima H. et al.* // Environ. Sci. Pollut. Res. Int. 2013. V. 20. P. 6531–6538.
92. *Nikiforova T.E., Kozlov V.A., Islyaikin M.K.* // J. Environ. Chem. Eng. 2019. V. 7(5). P. 103417.
93. *Шаихуев И.Г.* // Вестник технологического университета. 2017. Т. 20. № 21. С. 139.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 541.12+536.77

МЕЖФАЗНОЕ НАТЯЖЕНИЕ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ ДВУХФАЗНЫХ УПОРЯДОЧЕННЫХ ТВЕРДЫХ СИСТЕМ КУБИЧЕСКОЙ ФОРМЫ

© 2023 г. Е. С. Зайцева^а, Ю. К. Товбин^{а, *}^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: tovbinyk@mail.ru

Поступила в редакцию 11.12.2022 г.

После доработки 05.03.2023 г.

Принята к публикации 16.03.2023 г.

Проведен численный анализ термодинамического определения межфазного натяжения (МН) между двумя упорядоченными фазами твердого тела как избыточной величины свободной энергии ΔF двухфазной системы с учетом и без учета наличия границы раздела фаз. Граница раздела упорядоченных фаз рассмотрена в рамках данной геометрии домена как совокупность кубических монослоев с переменной плотностью компонентов, включая кубическую форму разделяющей поверхности. Дан микроскопический анализ обобщения термодинамического подхода Гиббса, вводящего межфазное натяжение на математической поверхности раздела фаз, на случай сложной кубической формы границы, содержащей угловые области куба с локальными межфазными натяжениями для граней, ребер и вершин граней. Расчет проведен в простейшем варианте модели решеточного газа при учете взаимодействия ближайших соседей в квазихимическом приближении. Каждый узел двухкомпонентной смеси на жесткой решетке может быть занят компонентами смеси $A + B$ и вакансиями V . Сопоставлены два основных способа расчета МН, которые выражаются через разные парциальные вклады M_f^i в избыточную свободную энергию ΔF (здесь $i = A, B, V$ – вакансии, $1 \leq f \leq t$, t – число типов узлов разного типа, зависящее от положения узла внутри угловых областей куба). Получена неоднозначность значений МН в зависимости от вида функций M_f^i для зависимости МН от размера домена при фиксированной температуре. Обсуждается роль вакансий как основной механической характеристики двухкомпонентной смеси в МРГ при условии строгого фазового равновесия по трем частным равновесиям (механического, теплового и химического). Показано, что если проводить расчеты МН для двух плотных расслаивающихся фаз в пренебрежении учета вакансий, то это искажает реальную величину МН.

Ключевые слова: двухкомпонентные двухфазные системы, межфазное натяжение, система твердое–флюид, модель решеточного газа, квазихимическое приближение, малые системы

DOI: 10.31857/S0044185623700304, EDN: SEURGV

ВВЕДЕНИЕ

Твердые упорядоченные системы обладают широким разнообразием форм своих доменов с разными фазами [1–3]. Домены в виде прямоугольных параллелепипедов являются характерными представителями многих твердофазных систем, которые отличаются по своим физическим свойствам. Это многокомпонентные твердые растворы [1, 2, 4], сегнетоэлектрики типа смещения и порядок – беспорядок [3, 5–8], антиферромагнетики [9, 10]. Общим свойством этих систем является наличие упорядоченного расположения атомов с формированием некоторого озора, периодически повторяемого в пространстве [11–13]. В указанных монографиях речь преимущественно идет о доменах макроскопических размеров. В первых работах по доменным стенкам в

упорядоченных твердофазных системах речь так же шла об фазах несферической формы [14–17]. В последние десятилетия экспериментальные возможности позволили выйти на анализ доменов меньшего размера, см. например для сегнетоэлектриков обзоры [18–21], поэтому для них начались обсуждения размерных эффектов.

Напомним, что термодинамическое понятие фазы, введенное Гиббсом [22], автоматически подразумевает наличие границы, которая характеризуется поверхностным натяжением (ПН) или межфазным натяжением (МН). (Для границы фазы, находящейся в равновесии со своим паром традиционного используют термин ПН, а для границы между двумя плотными фазами – МН.) Величина ПН/МН определяется как избыточная свободная энергия на границе раздела фаз по отношению к

ее значениям внутри соседних фаз $\Delta F = F_2 - F_1$, где F_2 – свободная энергия с учетом и F_1 – свободная энергия без учета наличия границы раздела фаз [22]. Если есть фаза, то должно быть ПН/МН, и наоборот. Это хорошо было известно создателям феноменологической теории фазовых переходов [14–17] в работах 1934–1935 гг. еще до ее формулировки (термин ПН доменной стенки был позже использован в учебнике [23]). Однако, со временем понятие о ПН уходит из литературы для фазовых переходов (ФП) в твердых телах. Так, в работах [1] (стр. 296) и [3] (стр. 202) понятие о ПН заменяется на удельную (избыточную) поверхностную энергию стенки. С точки зрения термодинамики Гиббса эта замена не является эквивалентной по двум причинам: 1) есть термодинамическое различие между понятиями свободной и внутренней энергиями, и 2) величина ПН/МН характеризуется не просто разностью свободных энергий ΔF , но и должно быть сформулировано условие на положение разделяющей поверхности, к которой относится данное ПН/МН. Это факт особенно важен для искривленных границ и малых систем [24]. Эти различия не обсуждаются ни в указанных работах, ни в последующих работах по многофазным системам твердых тел, использующих данную замену.

В тоже время для ФП 1-го рода с расслаиванием компонентов понятие ПН было сохранено и более чем семьдесят лет размерная зависимость ПН является основным объектом теории и эксперимента [24]. В последнее время получены новые подходы и результаты, позволившие исследовать размерная зависимость ПН. Различие теоретических работ по ФП 1-го рода и структурным фазовым переходам 2-го рода во многом обусловлены разной сложностью изучаемых систем: в работах ФП 1-рода ориентировались на простейшие системы, которые много проще, чем ФП в многоатомных кристаллах со сложными потенциальными взаимодействиями. Это позволило значительно дальше продвинуться в анализе размерных эффектов ФП 1-го рода [24–26].

В данной работе демонстрируется, что общие термодинамические принципы работают и в случае твердофазных систем. Для них также сохраняется корректность и необходимость использования понятий МН и их размерной зависимости для оценки возможных следствий в доменах разного размера упорядоченных систем типа порядок–беспорядок. Этот аспект демонстрируется в данной работе на примере рассчитываемых значений МН для двух компонентных систем: система состоит из компонентов А и В, а также из вакансий V, которые не являются термодинамическими переменными. В первых работах по упорядоченным системам [27–29] рассматривались двухкомпонентные системы без учета вакан-

сий. Однако в работах [30, 31] было показано, что для отражения механической природы МН на жесткой решетке в МРГ необходимо использовать вакансии, которые отражают механические свойства системы. Это позволяет описать размерные зависимости критические температуры ФП упорядочения, а также МН.

Размерные эффекты для критической температуры при ФП 2-го рода были описаны в рамках подхода [27, 28], поэтому в данной работе все внимание уделяется способам расчета МН также с помощью МРГ. Использован простейший вариант МРГ при учете взаимодействия ближайших соседей в квазихимическом приближении (КХП). Сопоставлены два основных способа расчета МН, которые выражаются через разные парциальные вклады M_i^j в избыточную свободную энергию ΔF (здесь $i = A, B, V$), $1 \leq j \leq t$, t – число типов узлов разного типа, зависящее от положения узла внутри угловых областей куба), а также расчеты МН сопоставлены с расчетами МН как избыточной величины свободной энергии ΔF для МРГ без присутствия вакансий.

Учитывая, что для объемной фазы свободная энергия F может быть представлена как $F = \sum_{i=1}^s M_i(k)\theta_i$, где $M_i(k)$ – парциальный вклад в свободную энергию компонента решеточной системы из s компонентов, θ_i – мольная доля компонента i , символ k отражает условия расчета функции $M_i(k)$, то для получения корректных величин МН следует учитывать природу решеточной системы [30, 31]. В данной работе величина $k = 1$ и 2 , где $k = 1$ – отвечает выражению, полученному перегруппировкой слагаемых выражения для F с парным потенциалом взаимодействия [32], $k = 2$ – относится к производной от свободной энергии по числу вакансий или переменному числу узлов типа f [33]. Два значения k соответствуют минимальному числу неоднозначного определения МН. Другие варианты вкладов k из [31] для двухкомпонентной системы не обсуждаются, так как они также не отвечают физическому смыслу ПН. В работе обсуждается роль вакансий в МРГ как основной механической характеристики системы в МРГ при условии строгого фазового равновесия по трем частным равновесиям (механического, энергетического и химического).

МОДЕЛЬ УПОРЯДОЧЕННОЙ ФАЗЫ

Рассмотрим систему ограниченных по объему элементарных объемов, внутри которых находится компоненты бинарной смеси А + В в пропорции 1 : 1 в присутствии вакансий. Также для простоты примем, что удельные объемы компонентов соизмеримы и их различием можно пренебречь. Пусть упорядоченная система образуется из двух

взаимопроникающих простых кубических подрешеток (например, $z = 6$, где z – число ближайших узлов к данному узлу решеточной структуры). Первую подрешетку, узлы которой заняты частицами А с большей энергией взаимодействия между частицами, обозначим через α , вторую подрешетку, узлы которой преимущественно заняты частицами В с меньшей энергией взаимодействия между частицами, обозначим через β . Каждый узел α -подрешетки окружен узлами β -подрешетки, и наоборот. Это позволяет задать упорядоченное состояние частиц с помощью введенных функций распределений узлов разного типа: $F_\alpha = F_\beta = 1/2$, и $z_{\alpha\beta} = z_{\beta\alpha} = z$.

Считаем, что латеральное взаимодействие компонентов смеси описывается параметром парного потенциала ϵ_{ij} , где $i, j = A$ или B . Статистическое распределение компонентов данной модели описывается параметром взаимобмена $\omega = \epsilon_{AA} + \epsilon_{BB} - 2\epsilon_{AB}$. Взаимодействия частиц с вакансиями равны нулю ϵ_{iV} , где $i = A$ или B .

Для описания локальных распределений молекул используем дискретную версию МРГ [34]. Концентрацию компонента i характеризуют величиной $\theta_i = N_i/M$. Связь общепринятой n_i (число частиц в единице объема) и решеточной концентрации частиц сорта i запишется как $\theta_i = n_i \cdot v_0$, v_0 – элементарный объем ячейки решетки. Локальную плотность частиц i в узле подрешетки $\gamma = \alpha$ и β будем обозначать θ_γ^i . Локальные плотности нормированы: $\theta_\gamma^A + \theta_\gamma^B + \theta_\gamma^V = 1$. Средняя концентрация θ_i компонента i в объеме фазы определяется через локальные концентрации как $\theta_i = F_\alpha \theta_\alpha^i + F_\beta \theta_\beta^i$.

ПРИГРАНИЧНАЯ ОБЛАСТЬ ДОМЕНА

Неоднородность узлов возникает из-за влияния границ между ограниченными по объему доменами. В результате получаем переходную область шириной κ между фазой и границей раздела доменов, в которой наблюдается градиент плотности на каждой подрешетке. Влияние на узел переходной области в пределах κ числа монослоев может оказывать n_s число границ домена, $1 \leq n_s \leq 3$. Таким образом, в переходной области можно выделить области граней при $n_s = 1$, области ребер при $n_s = 2$ и области вершин $n_s = 3$. Домен обладает центральной симметрией относительно центра куба, что позволяет сократить число типов узлов и понизить размерность задачи.

При данной температуре T рассматривается система, состоящая из доменов кубической формы со стороной L и переходных областей между ними, в центре которых проходит граница раздела фаз. Переходная область разделяется на ячейки со стороной λ (λ – среднее расстояние между

молекулами в жидкой фазе). Ячейки разбиваются на типы f (всего t типов: $1 \leq f \leq t$). Также в переходной области между фазами выделяются кубические монослои. Эти монослои нумеруются индексом q , где q – номер узла, относящийся к рассматриваемому монослою, $1 \leq q \leq \kappa$, здесь κ – ширина переходной области плюс по одному монослою от объемных фаз ($q = 1$ отвечает жидкости и $q = \kappa$ – монослой, примыкающий к границе раздела фаз).

Для описания распределений узлов переходной области домена по типам используется усреднение следующего типа: переходная область представляет собой вложенные в друг друга монослои, которые делятся на области граней, ребер и углов.

На рис. 1 показаны примеры разбиения узлов переходной области домена с шириной $\kappa = 5$, $1 \leq q \leq \kappa$, на типы на примере одной стороны куба.

На рис. 1 узлы с нечетными номерами f относятся к подрешетке α , с четными – к подрешетке β . На рис. 1 узлы из монослоя $q = 1$ с номерами $f = 1$ и 2 относятся к объему фазы, т.е. свойства узлов в данном монослое воспроизводят свойства во всей фазе. (Разбиение узлов на число типов t более детальное, чем разбиение на число монослоев κ .) Также в центре рис. 1 между двумя волнистыми линиями в монослоях $2 \leq q \leq \kappa$ показано распределение узлов по типам $3 \leq f \leq 10$ в области граней куба. По другую сторону от волнистых линий показано распределение узлов по типам $11 \leq f \leq 18$ в области ребер куба и узлов по типам $19 \leq f \leq 26$ в области вершин куба.

Таким образом, тип узла f зависит от количества стенок куба n_s , которые находятся в пределах его $(\kappa - 1)$ к. с., от удаленности узла от одной из ближайших стенок и от типа подрешетки, в которой он находится. Число типов узлов внутри переходной области равно $6(\kappa - 1)$. Вместе с типами узлов фазы всего типов узлов будет $6(\kappa - 1) + 2$.

Всего число узлов N_f заданного типа f из области граней равно $N_f = 3L^2$, из области ребер – $N_f = 6L(2q(f) - 3)$, из области вершин – $N_f = 4[3(q(f) - 1)(q(f) - 2) + 1]$. Вес узла заданного типа f равен $F_f = N_f/N$, где $N = \sum_f N_f$.

Размеры областей граней, ребер и вершин куба при фиксированном L : $N_{\text{facet}} = 6L^2(\kappa - 2)$, $N_{\text{edge}} = 12L(\kappa - 2)^2$ и $N_{\text{vertex}} = 8(\kappa - 2)^3$, а размер всей переходной области составляет $N_{\text{transition}} = N_{\text{facet}} + N_{\text{edge}} + N_{\text{vertex}} = (L + \kappa - 2)^3 - L^3$.

Каждый узел системы f имеет всего z число связей с окружающими узлами, т.е. имеет z число ближайших соседей. Число связей одного узла

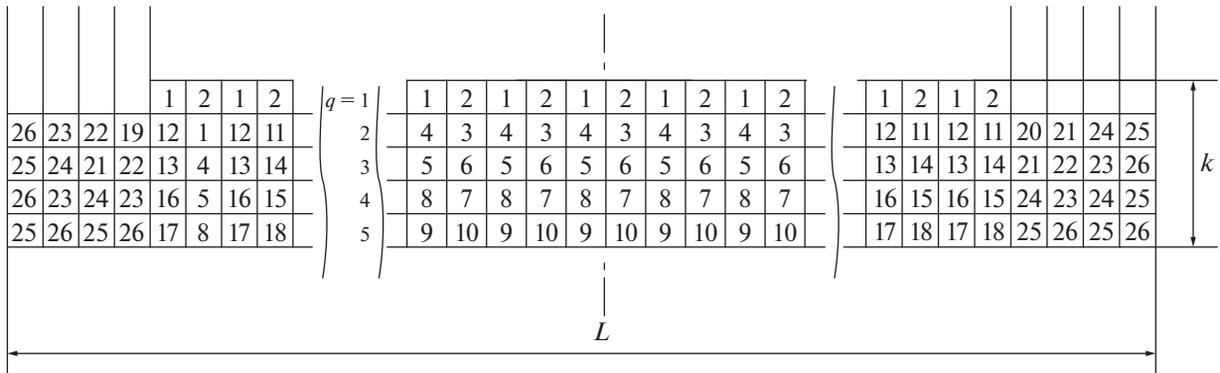


Рис. 1. Схема разбиения переходной области на типы.

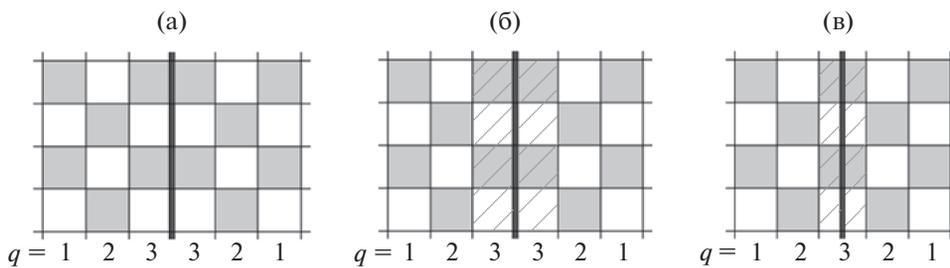


Рис. 2. Модель границы раздела фаз в переходной области между доменами.

типа f с узлами типа g обозначим как z_{fg} . Выполняется: $\sum_g z_{fg} = z$.

Числа связей z_{fg} одного узла типа f с узлами типа g рассчитываются путем взвешивания общего числа пар N_{fg} , образуемых всеми узлами типа f , на число узлов N_f типа f : $z_{fg} = N_{fg}/N_f$. Выполняется баланс $N_f z_{fg} = N_g z_{gf}$.

В результате, происходит усреднение числа связей z_{fg} для узлов f на грани куба по всем узлам грани с соответствующим расстоянием от одной из стенок куба, усреднение числа связей z_{fg} для узлов f на ребре куба по всем узлам ребра с соответствующими расстояниями от одной ближайшей из двух стенок куба, и усреднение числа связей z_{fg} для узлов f в углу куба по всем узлам угла с соответствующим расстоянием от одной ближайшей из трех стенок куба.

МОДЕЛЬ ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА ФАЗ МЕЖДУ ДОМЕНАМИ

Между фазами требуется задать условие на границу, которая бы обеспечивала градиент плотности в переходной области. Рассмотрим три типа границы между доменами, представленные на рис. 2 для переходной области с $k = 3$, где белые и черные ячейки – узлы α и β соответственно, а гра-

ница между доменами показана толстой вертикальной линией:

1) Граница проходит между соседними монослоями $q = k$ переходных областей соседних доменов. На границе в переходной области между фазами имеет место сдвиг подрешеток на постоянную λ , так что узлы подрешетки α из монослоя $q = k$ со стороны одного домена в качестве соседей имеют узлы той же подрешетки α из монослоя $q = k$ со стороны соседнего домена [29]. Данный тип границ показан на рис. 2а.

2) Граница проходит между соседними монослоями $q = k$ переходных областей соседних доменов. В узлах монослоев $q = k$ задается разупорядоченное состояние, т.е. плотность на подрешетках α и β равна [29]. Данный тип границ показан на рис. 2б, где узлы с общей плотностью на двух подрешетках заштрихованы.

3) Граница проходит по центру монослоя $q = k$, так что монослой $q = k$ является общим для двух переходных областей соседних доменов. В узлах монослоя $q = k$ задается разупорядоченное состояние, т.е. плотность на подрешетках α и β равна. Данный тип границ показан на рис. 2в, где узлы с общей плотностью на двух подрешетках заштрихованы. Данный тип границ рассмотрен для случая отсутствия сдвига подрешеток на границе между фазами.

СИСТЕМА УРАВНЕНИЙ НА КОНЦЕНТРАЦИОННЫЙ ПРОФИЛЬ КОМПОНЕНТОВ СМЕСИ

Плотности θ_f^i компонентов смеси i в узлах типа f в объеме фазы и в переходной области раздела фаз получаем в рамках решения общей системы уравнений [34–36]:

$$\Lambda_f^i P^i = \theta_f^i \Lambda_f^i / \theta_f^s, \quad (1)$$

$$\Lambda_f^i = \prod_g \left[\prod_{j=A,B,V} t_{fg}^{ij} \exp[(\beta(\epsilon_{Vj} - \epsilon_{ij}))] \right]^{z_{fg}^i(R)}.$$

Величины $a_f^i P^i$ фиксируют значения химических потенциалов компонентов i в разных узлах заданного типа f . Для объемной фазы величина a_f^i (представляющая собой постоянную удерживания решеточной системой или аналог коэффициента Генри в адсорбции), определяется как отношение $a_f^i = Q_f^i / Q_i^0$ статсумм молекулы в решеточной структуре (Q_f^i) и в объемной фазе (Q_i^0).

Здесь Λ_f^i – функция неидеальности в КХП, зависящая от размера домена L ; $\beta = (R_B T)^{-1}$; R_B – газовая постоянная; P^i – давление компонента i ; t_{fg}^{ij} – условная вероятность нахождения молекулы сорта j в узле типа g рядом с частицей i в узле типа f ; ϵ_{ij} – энергия взаимодействия частиц сорта i и j , описываемая потенциальной функцией Леннарда–Джонса: $\epsilon_{ij} = 4\epsilon_{ij}^0 \{ (\sigma_{ij}/r_{qp})^{12} - (\sigma_{ij}/r_{qp})^6 \}$, где σ_{ij} и ϵ_{ij}^0 – Леннарда–Джонсовские параметры, характеризующие расстояние между твердыми несжимаемыми сферами молекул сорта i и j и глубину потенциальной ямы соответственно.

Решение системы (1) предполагает использование нормировочных связей на унарные ($\sum_i \theta_f^i = 1$) и парные $\sum_j \theta_{fg}^{ij} = \theta_f^i$ функции.

Система уравнений (1) строится из условия равенства химического потенциала μ_f^i частиц $i = A$ и B во всех узлах f . Также выполняются условие на заданное соотношение компонентов в системе $\theta_A : \theta_B = 1 : 1$, и условие на равенство средней концентрации θ_V вакансий в объеме фазы заданной величине.

По концентрационному профилю по нормали к единице поверхности раздела фаз рассчитывается локальное МН согласно одному из следующих определений:

$$A_{\text{field}} \sigma_{\text{field}} = \frac{1}{F_{q^*(\text{field})}} \times \quad (2)$$

$$\times \sum_{i=A,B,V} \sum_{f(\text{field})} F_{f(\text{field})} \left(M_{f(\text{field})}^i(1) - M_{\gamma(f)}^i(1) \right) \theta_{f(\text{field})}^i,$$

$$A_{\text{field}} \sigma_{\text{field}} = \frac{1}{F_{q^*(\text{field})}} \times \quad (3)$$

$$\times \sum_{f(\text{field})} F_{f(\text{field})} \left(M_{f(\text{field})}^i(2) - M_{\gamma(f)}^i(2) \right),$$

где тип узла f варьируется в пределах рассматриваемого локального участка (field) переходной области: грани, ребра и вершины куба; в формулах (2) и (3) $A_{(\text{field})}$ – площадь поверхности ячейки решеточного газа в области (field); $F_{f(\text{field})}$ и $F_{q^*(\text{field})}$ – доля узлов типа f и узлов, лежащих в монослое q^* , через который проходит разделяющая поверхность, соответственно от узлов данной области (field); функции $M_f^i(k)$, $k = 1, 2$, определяются как:

$$M_f^i(1) = v_f^i + kT \ln \theta_f^i + \frac{kT}{2} \sum_g z_{fg} \ln \frac{\hat{\theta}_{fg}^{ij} \hat{\theta}_{fg}^{ik}}{(\theta_f^i)^2 \theta_{fg}^{ki}}, \quad (4)$$

$$\hat{\theta}_{fg}^{ij} = \theta_{fg}^{ij} \exp(-\beta \epsilon_{ij}),$$

$$M_f^i(2) = kT \ln \theta_f^i + \frac{kT}{2} \sum_g z_{fg} \ln \frac{\theta_{fg}^{ij}}{\theta_f^i \theta_g^j}, \quad (5)$$

$M_{\gamma(f)}^i$ – функция, характеризующая свойства в объеме фазы на той же подрешетке γ , на которой лежит узел типа f в переходной области.

Во втором определении (3) расчет МН проводится для выбранного опорного компонента i (в нем отсутствует суммирование по сортам частиц как в выражении (2)). Будем ниже обозначать такие величины МН, рассчитанные по формулам (3) как $2-i$ ($i = A, B, V$), а величины МН рассчитанные по формулам (2) как их 1-ое определение.

Разделяющая поверхность в переходной области между доменами в любой точке равно удалена от соседних доменов и потому имеет форму туже, что и домены, а именно форму куба, и проходит строго по границе заданного типа (см. рис. 2).

Среднее ПН на неоднородной поверхности рассчитывается путем взвешивания локальных ПН σ_{fac} , σ_{ed} и σ_{ver} (σ_{fac} , σ_{ed} и σ_{ver} – локальные ПН в области граней, ребер и вершин соответственно) по площади локальных однородных участков поверхности раздела фаз A_{fac} , A_{ed} и A_{ver} (A_{fac} , A_{ed} и A_{ver} – площади ячеек на поверхности раздела фаз в области граней, ребер и вершин соответственно) на среднюю площадь ячейки во всей разделяющей поверхности в переходной области:

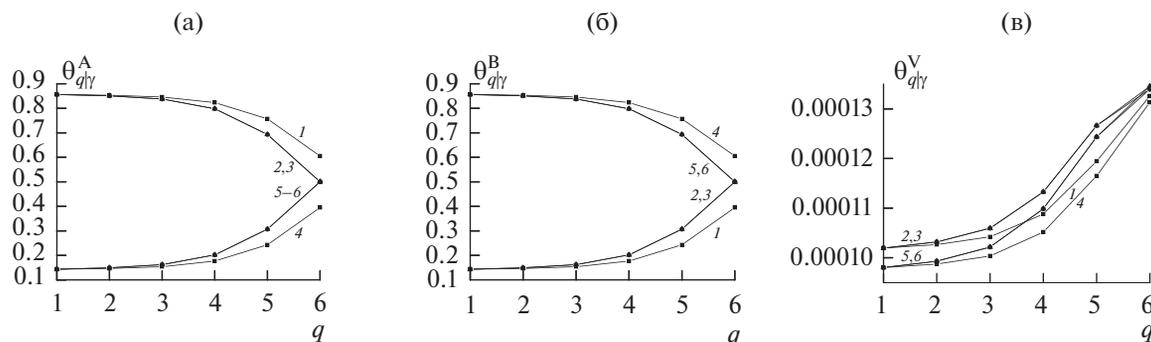


Рис. 3. Сравнение концентрационных профилей для различных типов границ.

$$\begin{aligned}
 A\sigma &= F_{q^*(\text{fac})}A_{\text{fac}}\sigma_{\text{fac}} + F_{q^*(\text{ed})}A_{\text{ed}}\sigma_{\text{ed}} + \\
 &\quad + F_{q^*(\text{ver})}A_{\text{ver}}\sigma_{\text{ver}}, \\
 A &= F_{q^*(\text{fac})}A_{\text{fac}} + F_{q^*(\text{ed})}A_{\text{ed}} + F_{q^*(\text{ver})}A_{\text{ver}}.
 \end{aligned}
 \quad (6)$$

УСЛОВИЯ РАСЧЕТА

Использован простейший вариант МРГ с жесткой решеточной структурой при учете взаимодействия $z = 6$ ближайших соседей в КХП. Для простоты расчетов принято $a_q^i = 1$, означающее отсутствие внешнего потенциала.

Ширина границы раздела фаз k и длина стороны куба L измеряется в единицах параметра решеточной структуры λ или в числах монослоев, где $\lambda = 2^{1/6}\rho$ – среднее расстояние в плотной фазе, на котором лежит потенциальный минимум (в метрах), ρ – расстояние между соседними центрами частиц. Т.е. k и L являются безразмерными величинами.

Расчитанные величины МН представлены в единицах σA [кал/моль]. Перевод к общепринятым единицам [мН/м] выглядит следующим образом: [кал/моль] = $4.187 \text{ [мН/м]} / (\lambda^2 N_A)$, где коэффициент 4.187 относится к переводу калорий в Джоули, $N_A = 6 \times 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ – число Авогадро.

Сравнения величин МН было проведено для бинарной системы CuAu: $\varepsilon^{AA} = \varepsilon^{\text{AuAu}} = 4892 \text{ кал/моль}$, $\varepsilon^{BB} = \varepsilon^{\text{CuCu}} = 4237 \text{ кал/моль}$ и $\varepsilon^{AB} = 4\varepsilon^{AA} = 19568 \text{ кал/моль}$. Значения энергетических параметров соответствуют рекомендациям [37]. Здесь эти величины выбраны для анализа физического смысла определений МН, как избытка свободной энергии, а не для количественного моделирования межфазных свойств паро-жидкостных систем. В работе [36] также даны пояснения по технике проведения расчетов в двухкомпонентных системах, связанных с понижением размерности системы КХП уравнений, которые здесь не повторяются (см. также [35]).

Все расчеты проведены для приведенной температуры $\tau = T/T_{\text{cr}} = 0.85$, где T_{cr} – критическая температура упорядочения в рассматриваемой системе и для плотностей $\theta_A : \theta_B = 1 : 1$ и $\theta_V = 10^{-4}$.

ПРОФИЛИ НА ГРАНИЦЕ УПОРЯДОЧЕННЫХ ДОМЕНОВ

Для двухкомпонентной упорядоченной системы на рис. 3 сравниваются концентрационные профили на гранях куба для границ типа 1 (кривая 1, 4 с символами-квадратами), 2 (2, 5 с символами-кругами) и 3 (3 и 6 с символами-треугольниками) между доменами со стороной $L = 40$ компонента А (рис. 3а), В (рис. 3б) и вакансий V (рис. 3в) на подрешетках α (1–3) и β (4–6).

Согласно рис. 3 граница типа 1 дает сближение локальных плотностей А (рис. 3а) и В (рис. 3б) на подрешетках α (1) и β (4) от фазы $q = 1$ к границе $q = 6$, однако упорядочение на самой границе $q = 6$ сохраняется.

В отличие от границы типа 1 для границ типа 2 и 3 задается разупорядочение на границе. В итоге, границы типа 2 и 3 дают сближение локальных плотностей А (рис. 3а) и В (рис. 3б) на подрешетках α (2 и 3 соответственно) и β (5 и 6 соответственно) от фазы $q = 1$ к границе $q = 6$, так что на границе $q = 6$ плотности на разных подрешетках совпадают, т.е. наблюдается упорядочение. Для границ типа 2 и 3 получена общая плотность 0.5 на границе $q = 6$. Все профили плотности А, В и V для границ типа 2 и 3 практически совпадают.

Согласно рис. 3в 1-ый тип границы (1, 4) дает профили плотности вакансий ниже, чем 2-ой (2, 5) и 3-ий (3, 6).

На рис. 4 на примере 1-ого типа границ сравниваются между собой концентрационные профили в различных областях куба: на гранях куба (1, 5 с символами-квадратами), усредненные по ребру (2, 6 с символами-кругами), усредненные по вершине (3, 7 с символами-треугольниками-вершиной-вверх) и усредненные по всем обла-

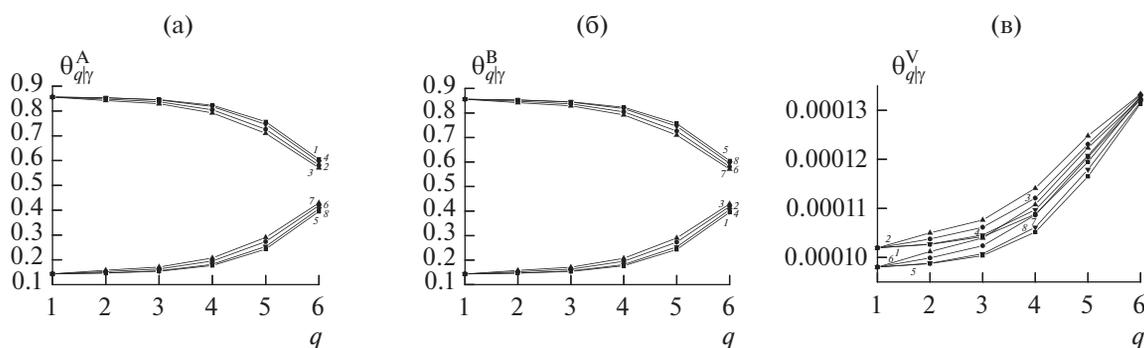


Рис. 4. Сравнение концентрационных профилей в различных областях куба.

стям (4, 8 с символами-треугольниками-вершинной-вниз) компонента А (рис. 4а), В (рис. 4б) и вакансий V (рис. 4в) на подрешетках α (1–4) и β (5–8).

Согласно рис. 4а и 4б на подрешетках α и β наблюдается сближение плотностей А и В по мере приближения к границе фаз $q = 6$. Для упорядоченной системы в отсутствие вакансий V получаем профили А и В на подрешетках α и β , с высокой точностью совпадающие с профилями для системы с вакансиями на рис. 4а и 4б, так как концентрация вакансий мала: порядка 10^{-4} .

Согласно рис. 4в концентрация вакансий растет от фазы к границе раздела фаз. Вакансий V меньше на гранях (1, 5), а в вершинах (3, 7) их больше всего.

Согласно рис. 4в вакансий больше на подрешетке α (1–3), на которой преобладает компонент с наибольшей энергией взаимодействия. Это результат отличается от расчетов [38], где рассматриваются профили плотности между двумя расслаивающимися плотными фазами без упорядочения (происходит расслаивание на разупорядоченную фазу α , где преобладает компонент А, и на разупорядоченную фазу β , где преобладает компонент В). В работе [38] было получено, что вакансий больше наоборот в фазе β , в которой преобладал элемент с наименьшей энергией взаимодействия. Расчеты [38] отличаются от данной работы соотношением взаимодействий между частицами одного сорта ϵ_{AA} и ϵ_{BB} и взаимодействия между частицами разного сорта ϵ_{AB} : в работе [38] $\epsilon_{AB} \ll \epsilon_{AA}, \epsilon_{BB}$, а в данной работе, наоборот, $\epsilon_{AB} \gg \epsilon_{AA}, \epsilon_{BB}$. Следовательно, данные соотношения определяют, в каких узлах α или β будут преобладать вакансии.

МН НА ГРАНИЦЕ УПОРЯДОЧЕННЫХ ДОМЕНОВ

По полученным концентрационным профилям рассчитываются локальные значения МН по

выражениям (2) и (3) в области граней, ребер и вершин и средние МН по всей переходной области по выражению (6).

Рассмотрим прежде всего значения МН при макроскопических размерах куба (плоская граница) в системе с вакансиями. На рис. 5 показаны температурные зависимости МН по определениям 1 (рис. 5а) и 2-V (рис. 5б) на грани куба (1, 5, 9 – эти же кривые также в точности отражают средние значения МН), на ребре (2, 6, 8) и в вершине (3, 7, 11) куба. Сравниваются границы упорядоченных фаз типа 1 (сплошные кривые 1–3), типа 2 (пунктирные кривые 4–6) и типа 3 (штрих-пунктирные кривые 7–9).

Аналогичные кривые на рис. 5б с высокой точностью описывают МН по определению 2 с опорными сортами А и В. В системе без вакансий кривые будут совпадать с кривыми на рис. 5а по определению 1 и с кривыми на рис. 5б по определению 2 с опорными сортами А и В. (Данный результат также наблюдался и для ПН при паро-жидкостном расслаивании в макросистеме.) Наибольшее отклонение значений МН(2-А) и МН(2-В) от МН(2-V) можно наблюдать при низких температурах в области вершин, где имеет место размерный эффект – он составляет один процент. Таким образом, на плоской границе все опорные сорта дают примерно общие значения МН(2).

Определение 1 (рис. 5а) на гранях дает те же значения МН, что и определение 2 (рис. 5б), что также наблюдалось и для ПН при паро-жидкостном расслаивании в макросистеме. Для ребер и вершин, где имеет место размерный эффект, значения МН(1) и МН(2) уже различаются, особенно для вершин: значения МН(1) ниже МН(2). Тем не менее, качественно температурные зависимости МН(1) имеют тот же вид, что МН(2).

Роль модели границы видна из следующего. Границы типа 2 (4–6) и типа 3 (7–9), для которых задано разупорядочение, дают значения МН(2) (рис. 5б) наибольшие на гранях (1, 4, 7) и наименьшие в вершинах (3, 6, 9), что полностью соответствует физическому смыслу МН. Граница

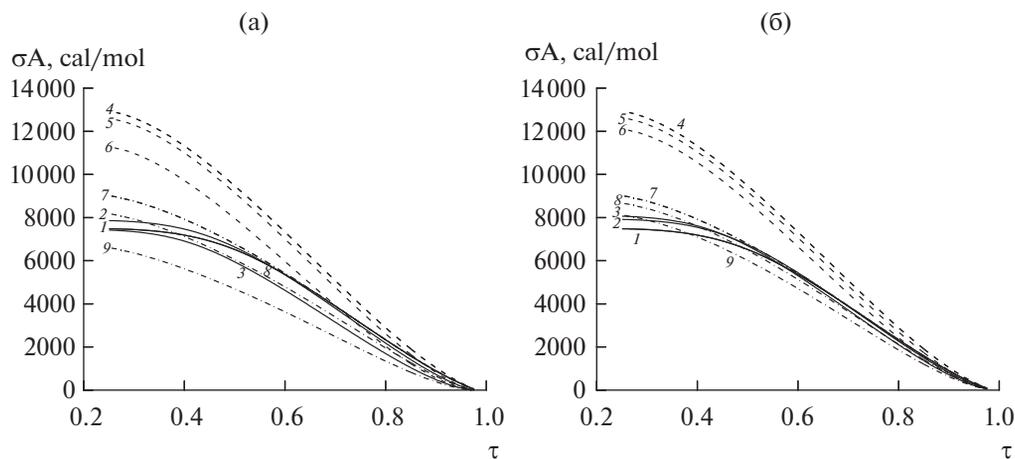


Рис. 5. Температурные зависимости МН.

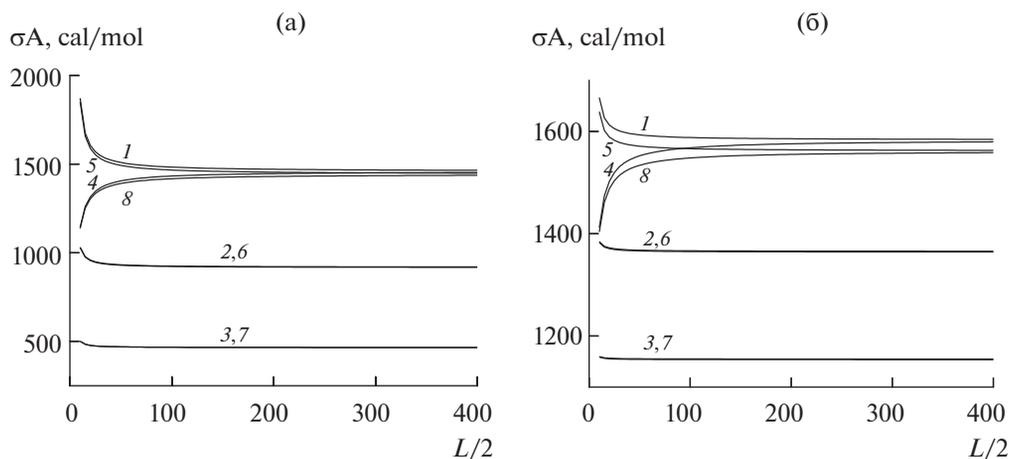


Рис. 6. Сравнение МН по определениям 1, 2-А и 2-В.

типа 1 (1–3), для которой задано смещение подрешеток, при $\tau > 0.68$ дает значения МН(2) (рис. 5б) также наибольшие на гранях (1, 4, 7) и наименьшие в вершинах (3, 6, 9), а при $\tau < 0.68$ дает значения МН(2) наоборот наименьшие на гранях (1, 4, 7) и наибольшие в вершинах (3, 6, 9) – такое поведение искажает физический смысл МН.

Сказанное в предыдущем абзаце справедливо и для значений МН(1) (рис. 5а) за исключением того, что для границы типа 1 кривая 3 для вершин полностью лежит ниже кривой 1 для граней, что связано с размерным эффектом в вершинах, который занижает МН по определению 1.

РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ МН

Рассмотрим размерные эффекты для кубов с конечной длиной стороны L при температуре $\tau = 0.85$, при которой согласно рис. 5 все типы границ да-

ют верное соотношение МН на локальных областях: МН(вершина) < МН(ребро) < МН(грань).

Ниже на рис. 6 и 7 сравниваются размерные зависимости МН по определениям 1 (рис. 6а), 2-А и 2-В (рис. 6б) и 2-В (рис. 7) на границе доменов в форме куба со стороной L по 2-ой модели куба с упорядочением.

На рис. 6 на примере 1-ого типа границ для системы с вакансиями (1–4) и без (5–8) представлены размерные зависимости МН по определениям 1 (рис. 6а), 2-А и 2-В (рис. 6б – кривые на рисунке общие для обоих опорных сортов А и В) на границе куба (1, 5), среднее по ребру (2, 6), среднее по вершине (3, 7) и усредненное по всем областям (4, 8).

Согласно рис. 6 наибольший размерный эффект наблюдается на гранях (1, 4, 7), а наименьший в вершинах (3, 6, 9). Это очевидный результат, который объясняется тем, что области граней не содержат в себе искривление поверхности раздела фаз, а ребра и вершины характеризуются

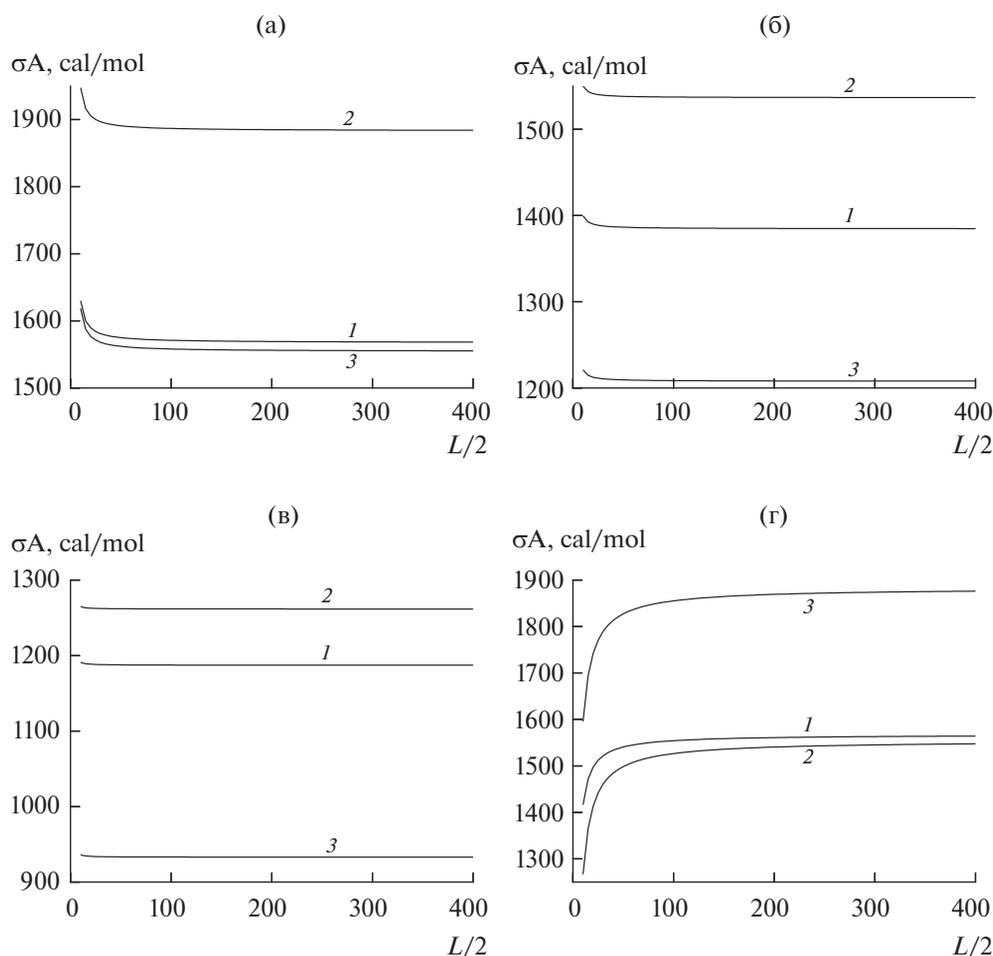


Рис. 7. МН по определению 2-V.

сильно искривленной поверхностью раздела фаз при всех размерах куба.

Все МН(1) (рис. 6а), МН(2-А) и МН(2-В) (рис. 6б) на рис. 6 имеют положительные значения. Однако, согласно рис. 6, МН по определениям 1, 2-А и 2-В в системах с вакансиями (1–4) и без (5–8) на гранях (1, 5), на ребрах (2, 6) и в вершинах (3, 7) растет с уменьшением стороны куба L , а средневзвешенное МН по всем областям куба (4, 8) убывает, благодаря тому, что с уменьшением размера домена растет вклад в средневзвешенное МН от вершин, где МН меньше, чем на гранях. Таким образом, эффект от уменьшения доли областей граней с уменьшением L , дающий убывание МН, доминирует над эффектом локального роста МН на гранях с уменьшением L . Т.е. получаем, что обратная зависимость локальных значений МН от размера домена L – противоречит их физической природе, тогда как использование средневзвешенного значения по домену устраняет это противоречие.

Согласно описанию рис. 6б, кривые МН(2) по двум опорным компонентам А и В совпадают, что

объясняется следующим. Как показано на рис. 4а и б, профили плотности А и В на одной и той же подрешетке разные, но профили плотности А на α и В на β имеют схожее поведение, как и профили плотности В на α и А на β . Это объясняет общее поведение МН(2-А) и МН(2-В) с уменьшением размера домена L . Высокая точность совпадения МН(2) по двум опорным компонентам А и В объясняется тем, что ключевую роль в молекулярных распределениях играет энергия взаимодействия между разноименными компонентами АВ, ϵ_{AB} , которая в 4 раза выше ϵ_{AA} . Таким образом, разница в энергиях ϵ_{AA} и ϵ_{BB} не играет существенную роль, из-за чего мы получаем практически точно совпадающие профили А и В (рис. 6б), потому мы имеем подобные вклады в МН от подобных профилей А и В на соответствующих подрешетках. Вследствие этого, МН(2-А) и МН(2-В) совпадают. Из сказанного также следует, что в рассматриваемой системе компонент В не может служить в качестве эффекта маскировки в отсутствии или присутствии вакансий V.

Очевидно, что качественно размерные зависимости МН(1) (рис. 6а), МН(2-А) и МН(2-В) (рис. 6б) совпадают для двух систем с вакансиями (1–4) и без (5–8). Количественно кривые в системе без вакансий (5–8) дают меньшие значения МН, чем аналогичные кривые в системе с вакансиями (1–4). На гранях (1, 5) самые заметные количественные расхождения между s_2 и s_3 , а на ребрах (2, 6) и вершинах (3, 7) расхождения минимальны.

Таким образом, система без вакансий позволяет получить качественное совпадение размерных зависимостей МН по определениям 1, 2, с аналогичными кривыми в системе с вакансиями при небольшом количественном расхождении. (В системе без вакансий отсутствует определение МН(2-В), которое рассматривается для системы с вакансиями.)

На рис. 7 представлены размерные зависимости МН по определению 2-В в области грани куба (рис. 7а), в области ребра (рис. 7б), в области вершины (рис. 7в) и усредненное по всем областям (рис. 7г). Сравниваются границы упорядоченных фаз типа 1 (1), типа 2 (2) и типа 3 (3).

Все МН(2-В) на рис. 7 имеют положительные значения, что отвечает физическому смыслу МН.

Согласно рис. 7, размерные зависимости МН(2-В) во всех областях качественно повторяют поведение кривых по определениям 1 (рис. 6а) и 2 с опорным компонентом А и В (рис. 6б): МН на гранях (рис. 7а), на ребрах (рис. 7б) и в вершинах (рис. 7в) растет с уменьшением стороны куба L , а средневзвешенное МН по всем областям куба (рис. 7г) убывает. Данный результат, полученный для упорядоченного куба, отличается от ПН для паро-жидкостного расслаивания куба и МН при расслаивании жидкость-жидкость, где было получено убывание ПН(2-В) и МН(2-В) во всех областях. Таким образом, увеличение зависимости МН при уменьшении размера L – это особенность упорядоченного куба с заданными типами границ, которые в рамках рассматриваемой модели фактически считаются неравновесными, так как задаются в виде сдвига подрешеток или введением границы с разупорядочением, а не самостоятельно определяются в рамках модели путем минимизации свободной энергии системы.

Также стоит отметить, что в случае разупорядоченного куба ранее было получено, что воспроизводить качественно размерные кривые МН(2-В) может только опорный сорт В, чьи концентрационные профили качественно совпадают с профилями вакансий, т.е. концентрация В убывает от той же фазы, от которой убывает плотность вакансий В. В данной работе для упорядоченного куба получено, что МН(2) по всем опорным сортам имеют качественно совпадающие размерные зависимости, что также является особенностью исключительно упорядоченного куба. Данное об-

стоятельство очевидно связано с наличием двух подрешеток, на каждой из которых есть один компонент А и В, который обязательно будет убывать вместе с вакансиями (см. рис. 3).

Наибольшее МН(2-В) на гранях (рис. 7а), наименьшее – в вершинах (рис. 7в), что отвечает физическому смыслу МН. МН(2-В) наибольшее для границы типа 2 (2), наименьшее – для границы типа 1 (1). Качественно кривые схожи для всех типов границ.

В итоге, система с вакансиями единственная, способная дать механические характеристики. Однако компоненты А и В в случае упорядоченного куба оба несут в себе эффект маскировки, благодаря чему размерные зависимости МН(2-А) и МН(2-В) качественно воспроизводят зависимости МН(2-В).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрен микроскопический подход для расчета МН на границе между двумя упорядоченными фазами твердого тела. Сформулирован метод введения локальных МН для приповерхностных областей куба: для граней, ребер и вершин куба, и средних МН, характеризующих границу фаз в целом во всей переходной области.

Для кубических доменов упорядоченных твердофазных систем рассмотрены зависимости МН от температуры для плоских границ и от размера домена при фиксированной температуре. Расчеты проведены для двухкомпонентных (с компонентами А и В) двухфазных систем при наличии и без учета вакансий В. Фазовое равновесие выполняется при наличии трех частных равновесий (механического, энергетического и химического). Расчет МН через избыточную свободную энергию ΔF соответствует корректной его трактовке как механической характеристике только в том случае, если в МРГ учитывается присутствие вакансий.

Рассматриваются разные варианты границы между фазами: через задание сдвига подрешеток соседних фаз относительно друг друга и через задание разупорядоченного состояния на границе фаз. Анализ разных типов границ для основного определения МН(2) показал следующее. Граница типа 1, для которой задано смещение подрешеток, при температуре выше некоторой величины дает значения МН(2) наибольшие на гранях и наименьшие в вершинах, а при температуре ниже дает значения МН(2) наоборот наименьшие на гранях и наибольшие в вершинах – что неверно описывает физический смысл МН. Границы типа 2 и 3, для которых задано разупорядочение, дают значения МН(2) наибольшие на гранях и наименьшие в вершинах во всей области температур – что верно описывает физический смысл МН.

Границы типа 2 и 3 дают качественно близкие температурные и размерные зависимости.

Результаты анализа величины МН для ФП 2-го рода проведены для априори заданной модели границы раздела фаз — как структурный дефект (1-й тип границы) и как термодинамическое условие, ограничивающее понятие упорядоченной фазы в виде разупорядоченного состояния границы (2-й и 3-й типы границ). В обоих случаях вводимый граничный монослой внутри переходной области между соседними упорядоченными фазами не возникает в ходе общей минимизации свободной энергии всей системы, хотя ширина переходной области по обе стороны от граничного монослоя определяется минимизацией локальных свободных энергий в монослоях приграничной области. Этим процедура описания границ раздела фаз для ФП 2-го порядка отличается от аналогичной процедуры для ФП 1-го порядка. При таких условиях положение разделяющей поверхности находится посередине переходной области границы.

По температурным зависимостям для макроскопического куба получено, что значения МН на гранях и средние значения по всем областям совпадают по разным определениям 1 и 2. Наибольшее отклонение значений МН(2-А) и МН(2-В) от МН(2-У) можно наблюдать при низких температурах в области вершин, где имеет место размерный эффект, и оно составляет один процент. Таким образом, на макроскопическом кубе все опорные сорта дают примерно общие значения МН(2).

Проведенные расчеты с помощью МРГ демонстрируют, что использование традиционного понятия о МН по Гиббсу полностью сохраняется для упорядоченных твердофазных систем. Использование понятия о МН позволило выйти на анализ размерных зависимостей поверхностных свойств и доменов, что отсутствовало ранее при использовании понятия избыточной поверхностной энергии. Отказ от использования понятия о межфазном натяжении искажает корректные термодинамические поверхностные характеристики этих систем.

Размерные зависимости МН по определениям 1 и 2 с различным опорным сортом качественно совпадают и показывают, что МН на гранях, на ребрах и в вершинах растет с уменьшением стороны куба L , а средневзвешенное МН по всем областям куба убывает. Также стоит отметить, что для упорядоченного куба средние МН(2) по всем опорным сортам имеют качественно совпадающие размерные зависимости. Оба компонента А и В несут в себе эффект маскировки, благодаря чему размерные зависимости МН(2-А) и МН(2-В) качественно воспроизводят зависимости МН(2-У), занижая его численные значения. В целом, расче-

ты МН в отсутствие вакансий и при их наличии качественно совпадают.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Хачатурян А.Г.* Теория фазовых переходов и структура твердых тел. М.: Наука, 1974. 384 с.
2. *Штремель М.А.* Прочность сплавов. Часть 1. Дефекты решетки. М.: МИСИС, 1999. 384 с.
3. *Иона Ф., Ширане Д.* Сегнетоэлектрические кристаллы. М.: Мир, 1965. 556 с.
4. *Кацнельсон А.А., Олемской А.И.* Микроскопическая теория неоднородных структур. М.: Изд-во МГУ, 1987. 333 с.
5. *Иона Ф., Ширане Д.* Сегнетоэлектрические кристаллы. М.: Мир, 1965. 556 с.
6. *Вакс В.Г.* Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков. М.: Наука. 1973. 327 с.
7. *Лайнс М., Гласс А.* Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. М.: Мир, 1981.
8. *Струков Б.А., Леванюк А.П.* Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. М.: Наука, 1983. 240 с.
9. *Хуберт А.* Теория доменных стенок в упорядоченных средах. М.: Мир, 1977. 308 с.
10. *Киттель Ч.* Введение в физику твердого тела. М.: Книга по Требованию, 2012. 789 с.
11. *Чернов Ф.Ф., Гиваргизов Е.И., Багдасаров Х.С., Демьянец Л.Н., Кузнецов В.А., Лобачев А.Н.* Современная кристаллография. Т. 3. 1980. 408 с.
12. *Сиротин Ю.И., Шаскольская М.П.* Основы кристаллофизики. М.: Наука, 1979. 640 с.
13. *Займан Дж.* Модели беспорядка. М.: Мир, 1972. 592 с.
14. *Ландау Л.Д.* // Сбор. научн. тр. М.: Наука, 1969. Т. 1. С. 97.
15. *Ландау Л.Д.* // Сбор. научн. тр. М.: Наука, 1969. Т. 1. С. 123.
16. *Ландау Л.Д.* // Сбор. научн. тр. М.: Наука, 1969. Т. 1. С. 234.
17. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* // Сбор. научн. тр. М.: Наука, 1969. Т. 1. С. 128.
18. Физика сегнетоэлектриков. Современный взгляд. Под редакцией К.М. Рабе, Ч.Г. Ана, Ж.-М. Трискона. Москва БИНОМ. Лаборатория знаний 2015. 442 с.
19. *Кочервинский В.В.* // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 2005. Т. 47. № 3. С. 542.
20. *Фридкин В.М.* // УФН. 2006. Т. 176. № 2. С. 203–212.
21. *Фридкин В.М., Дюшарм С.* // УФН. 2014. Т. 184. № 6. С. 646.
22. *Гиббс Дж. В.* Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука. 1982. 584 с.
23. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.*, Теоретическая физика. Т. 8. Электродинамика сплошных сред. 1982. С. 212, 216.

24. *Товбин Ю.К.* Малые системы и основы термодинамики. М.: Физматлит, 2018. 408 с. (*Tovbin Yu.K.*, Small systems and fundamentals of thermodynamics, CRC Press, Boca Raton, FL, 2019).
25. *Товбин Ю.К., Зайцева Е.С., Рабинович А.Б.* // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 10. С. 1730.
26. *Товбин Ю.К., Зайцева Е.С.* // Теплофизика высоких температур. 2018. Т. 56. № 3. С. 381.
27. *Зайцева Е.С., Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 6. С. 951.
28. *Зайцева Е.С., Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 10. С. 1481.
29. *Зайцева Е.С., Михайлова Т.Ю., Долин С.П., Товбин Ю.К.* // Неорганические материалы. 2022. Т. 58. № 6. С. 484.
30. *Зайцева Е.С., Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 10. С. 1411.
31. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 11. С. 1547.
32. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 5. С. 1395.
33. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 7. С. 1059.
34. *Товбин Ю.К.* Теория физико–химических процессов на границе газ–твердое тело. М.: Наука, 1990. (*Tovbin Yu.K.* Theory of physical chemistry processes at a gas–solid surface processes. Boca Raton, FL.: CRC Press, 1991.)
35. *Товбин Ю.К.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2020. Т. 56. № 4. С. 339.
36. *Зайцева Е.С., Товбин Ю.К.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2020. Т. 56. № 5. С. 451.
37. *Гирифельдер Дж., Кертис Ч., Берд Р.*, Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: изд-во иностр. лит., 1961. 929 с. (*Hirschfelder J.O., Curtiss C.F., Bird R.B.* Molecular Theory of Gases and Liquids. N.Y.: Wiley, 1954.)
38. *Зайцева Е.С., Товбин Ю.К.* // Химическая физика. 2023. Т. 42. № 8. В печати.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ
НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 544.723

ДИФФЕРЕНЦИРОВАННАЯ ОЦЕНКА СОРБЦИОННОЙ АКТИВНОСТИ
ПОЛИМЕРОВ БИОМОДИФИЦИРОВАННОЙ ЛЬНЯНОЙ КОСТРЫ
В ОТНОШЕНИИ ПАРОВ ФЕНОЛА И МЕТА-КРЕЗОЛА

© 2023 г. С. А. Кокшаров^а, О. В. Лепилова^а, С. В. Алеева^{а, *}

^аИнститут химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия

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

Поступила в редакцию 06.12.2022 г.

После доработки 21.12.2022 г.

Принята к публикации 11.01.2023 г.

Методы сканирующей электронной микроскопии и низкотемпературной адсорбции азота применены для оценки состояния поверхности и формирования мультимодальной поровой системы в ксилеме льняных отходов, модифицируемых для получения воздушных фильтров. Методом Фурье-ИК-спектроскопии прослежено изменение строения модифицированного лигнина. Сорбционные свойства нативной и биомодифицированной костры в отношении паров фенола и *m*-крезола исследованы при температуре 298–333 К, дифференцированы показатели хемосорбции для полисахаридных компонентов и лигнина. Адекватное описание кинетики сорбции обеспечивает кинетическая модель псевдо-второго порядка. По данным удельного объема удерживаемого сорбата определены термодинамические параметры сорбции паров фенола и *m*-крезола. По результатам сопоставления сорбционных характеристик с данными для поглощения *орто*- и *пара*-изомеров крезола выявлены обобщенные закономерности сорбции летучих фенольных соединений с учетом особенностей строения лигнина льняной костры и положения заместителя в молекуле сорбата.

Ключевые слова: льняная костра, биомодификация, пористость, адсорбция паров фенолов, кинетика, термодинамика

DOI: 10.31857/S0044185623700316, EDN: SEYRWZ

ВВЕДЕНИЕ

В целях неуклонного улучшения экологической обстановки в Российской Федерации с 1 марта 2021 г. введены в действие новые санитарные правила и нормы СанПиН 1.2.3685-21 “Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания”, в которых для ряда загрязняющих веществ установлены более жесткие гигиенические нормативы. В связи с изменившимися критериями по результатам мониторинга атмосферных загрязнений в промышленных центрах страны ([1], С. 72–85) количество городов с неудовлетворительным состоянием воздуха возросло в 2021 году более чем на треть и составило 211, хотя по ранее действующим требованиям ГН 2.1.6.3492-17 их число сократилось бы на 5 единиц. В перечне городов с высоким и очень высоким уровнем загрязнения атмосферы превышение ПДК по фенолам зафиксировано для 34 населенных пунктов.

Фенолы проявляют раздражающее и токсичное действие при очень низких концентрациях. Из-за этого большое количество фенольных со-

единений подпадает под действие правил для загрязнителей воздуха и воды во всем мире. В частности, Агентство по охране окружающей среды США (USEPA) указывает в числе приоритетных загрязнителей одиннадцать фенольных соединений [2], а в Индии регламентационные действия в отношении фенолов предусмотрены Правилами охраны окружающей среды (защиты) 1986 г. [3].

Исследования и разработка эффективных систем очистки газо-воздушных потоков постоянно находятся в центре внимания научной общественности [4–8]. Высококачественные фильтры должны обладать низким перепадом давления, высокой проницаемостью, большой площадью поверхности и высокой плотностью адсорбционных центров [9]. Передовые решения предусматривают создание материалов с иерархической структурой пор, получаемой за счет использования волоконистых и гибридных систем с мультимодальными размерными параметрами волокон и наполнителей [10–13]. Перспективно применение легких аэрогелевых материалов с открытой системой пор на основе нанокристаллической целлюлозы и целлюлозных нановолокон [14–16].

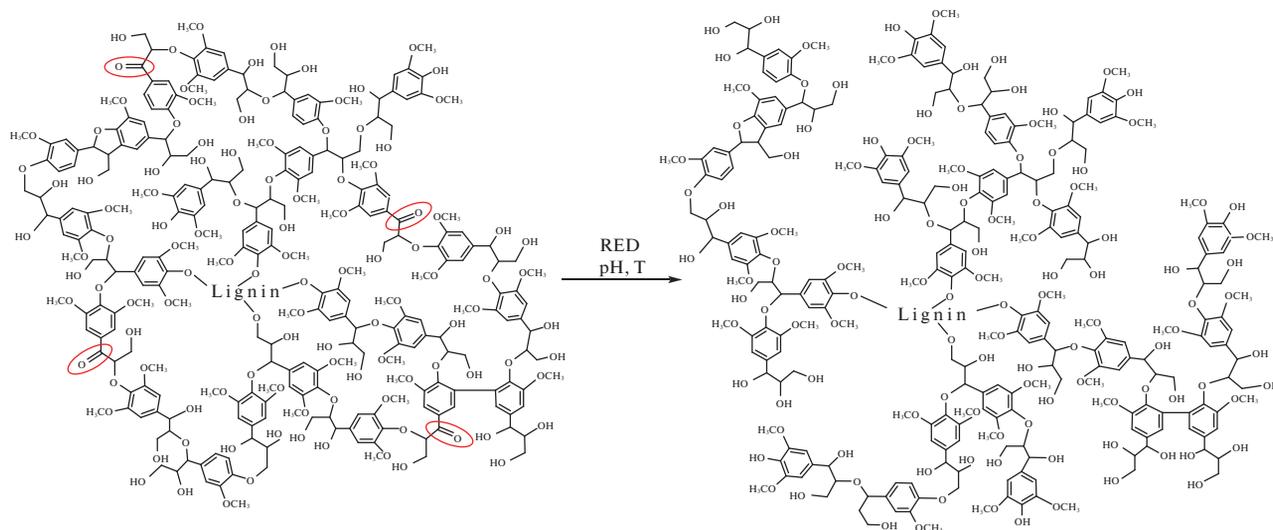


Рис. 1. Схема редокс-превращений лигнина при биохимической модификации костры.

Предлагаются методы получения пенопластов с мультимодальной мезопористой структурой [17], а также блочно-ячеистых адсорбционных кассет с аксиально выровненными углеродными нанотрубками в термоусаживаемой полимерной оболочке [18].

Альтернативный вариант получения сотовых сорбционных материалов возможен с применением частиц ксилемы льняного стебля, которая сформирована из множества тонкостенных каналов [19], обеспечивающих перенос влаги и питательных веществ в процессе роста растения. На долю костры — остатков древесной части стебля — приходится 70% отходов переработки льна и конопли при выделении лубяных волокон. Имеются сведения об эффективности ее применения для связывания органических поллютантов [20–22], как и костры масличных сортов льна [23], посевы которых в России составляют свыше 700 тыс. гектаров.

Сорбционные свойства отходов переработки льна и конопли связывают с высоким содержанием лигнина. При этом нативный “сырой” лигнин (*Raw lignin*) считается непористым материалом [24], и для его активации рекомендуют использование физических или химических модифицирующих воздействий, уменьшающих блокирование функциональных групп или способствующих появлению дополнительных сорбционных центров [25, 26]. Для обоснования путей повышения эффективности сорбции фенольных соединений большое значение имеет понимание механизмов протекания сорбционных взаимодействий. Поэтому анализ адсорбционных характеристик, описание и моделирование процессов с участием биосорбентов по-прежнему является актуальной исследовательской задачей [27–30].

Настоящая работа является частью исследований, в которых моделирование сорбционного процесса используется как эффективный инструмент выявления механизмов межчастичных взаимодействий и закономерностей управления межфазным массопереносом за счет целенаправленного изменения химического состояния биополимерных сорбентов [31–34]. Исходя из положения о потенциальной способности всех полимерных компонентов вторичного льняного сырья к участию в адсорбционных взаимодействиях, нами предлагаются методы регулируемой биохимической модификации костры, которые ориентированы не на удаление веществ из материала, а на его аморфизацию и повышение доступности функциональных центров [35, 36]. При этом реализуется оригинальный прием использования ферментируемых низкомолекулярных сахаров в качестве реагентов для термоинициируемых редокс-превращений в макромолекулах лигнина, которые сопровождаются, как показано на рис. 1, разрывом эфирных связей, прилегающих к восстанавливаемым карбонильным группам [37–39].

Ранее [40] на примере связывания паров *орто*- и *пара*-изомеров крезол показано, что нарушение целостности трехмерной сетчатой структуры лигнина обеспечивает преодоление исходной сорбционной инертности полимера. Причем положение заместителя в молекуле сорбата оказывает влияние на кинетические и термодинамические характеристики его связывания как на полиуглеводных компонентах биомодифицированной костры, так и на лигнине.

Целью работы является определение сорбционных характеристик биомодифицированной льняной костры в отношении паров фенола и *мета*-крезола и выявление обобщенных закономер-

ностей сорбции с учетом особенностей строения лигнина и положения заместителя в молекуле сорбата, что обеспечит расширение существующих представлений о природе и механизмах протекания адсорбционных взаимодействий при связывании летучих фенольных соединений, о методах повышения сорбционного потенциала и эффективного использования вторичного растительного сырья для уменьшения антропогенного загрязнения воздушной среды.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для преемственного продолжения исследований и получения сопоставимых результатов использовали образцы той же партии льняной костры (ООО “Корона”, РФ), которую измельчали на двухшнековом экструдере и подвергали биохимической модификации с применением композиции гемицеллюлазных и пектолитических ферментов в соответствии с описанием [40].

Состояние исходной и модифицированной костры характеризовали по изображениям срезов, полученным с применением сканирующего электронного микроскопа Quattro S, а также по результатам оценки параметров мезопоровой структуры методом низкотемпературной адсорбции–десорбции азота на газовом сорбционном анализаторе NOVA Series 1200e. Расчет распределения пор по размерам осуществлен на основании анализа ниспадающей ветви адсорбционно-десорбционной кривой методом Баррета–Джойнера–Халенда (ВЖН).

В качестве модельных субстратов для проведения сорбционных экспериментов использовали препараты лигнина, выделенные из исходной и модифицированной костры путем последовательной экстракции гемицеллюлоз соляной кислотой (0.5 н; 95°C; 3 ч), пектиновых веществ щавелевой кислотой (0.02 н; 80°C; 2 ч) и целлюлозы медно-аммиачным раствором (0.1%; 20°C; 2 ч). После промывки водой лигнин коагулировали в присутствии абсолютного диэтилового эфира с вакуумной сушкой осадка для обезвоживания.

Оценку химической трансформации лигнина осуществляли по колебательным спектрам поглощения, которые записывали на инфракрасном Фурье-спектрометре Vertex 80v. Разложение спектров на гауссовы составляющие проводили с помощью программы Origin Pro v 9.5.1.195. Идентификацию полос осуществляли по атласу ИК-спектров поглощения полимеров [41].

Использованы препараты фенола и *m*-крезола (“ос. ч.”, содержание основного вещества 99.0%; производитель ООО “ЭКРОСХИМ”, Россия). Кинетику сорбции паров фенолов исследовали в статических условиях при 298–333 К. Образцы сорбента после предварительной вакуумной суш-

ки выдерживали в сетчатых лотках над емкостью с сорбатом в эксикаторах, установленных в воздушном термостате, в течение 240 ч с периодическим отбором проб.

Фенолы экстрагировали 20%-ным раствором этанола. Содержание в экстракте (C_t) определяли при длине волны 270 и 272 нм для фенола и *m*-крезола соответственно [42, 43]. Количество фенольных соединений в пробе в момент времени t (q_t , мг/г) рассчитывали по уравнению: $q_t = C_t V / m$, где m – навеска субстрата (г); V – объем раствора, взятого на анализ (мл).

Для анализа эмпирических данных использовали кинетические модели псевдо-первого порядка Лагергрена и псевдо-второго порядка Хо и Маккея [44, 45].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анализ структурных преобразований в биомодифицированной льняной костре

СЭМ-изображение на рис. 2а характеризует поперечные размеры полых трахеальных элементов ксилемы. Ширина трахеид составляет 5–30 мкм. Более крупные каналы (трахеи) имеют отверстия перфорации, которые обеспечивают быстроту тока поглощаемых из почвы растворов. Дополнительное увеличение фрагмента, выделенного на изображении продольного среза костры (рис. 2б), демонстрирует монолитность и гладкость стенок ксилемы в исходном материале, что является необходимым условием для обеспечения капиллярного впитывания жидкости на большую высоту льняного стебля. При увеличении выделенного фрагмента изображения на рис. 2в наглядно проявляется эрозия стенок ксилемы в результате воздействия композиции ферментов гемицеллюлазного и пектолитического действия и последующих термоинициируемых превращений лигнина. На поверхности клеточных стенок наблюдается появление полостей с диаметром, превышающим 200 нм, а также множества более мелких поровых образований.

Результаты оценки развития мезопоровой системы в клеточных стенках ксилемы представлены на рис. 3. В исходной костре (**К**) внутренний свободный объем (V_f) формируют немногочисленные поры с диаметром 90 нм. В модифицированной костре (**Км**) в дополнение к аксиальной проницаемости микропоровой системы трахеальных элементов достигается радиальная проницаемость клеточных стенок в результате возникновения поровых пространств с мультимодальным распределением их размеров. Основной прирост величины V_f обеспечивается за счет пор с шириной до 15 нм. Можно полагать, что их формирование происходит в результате деполимери-

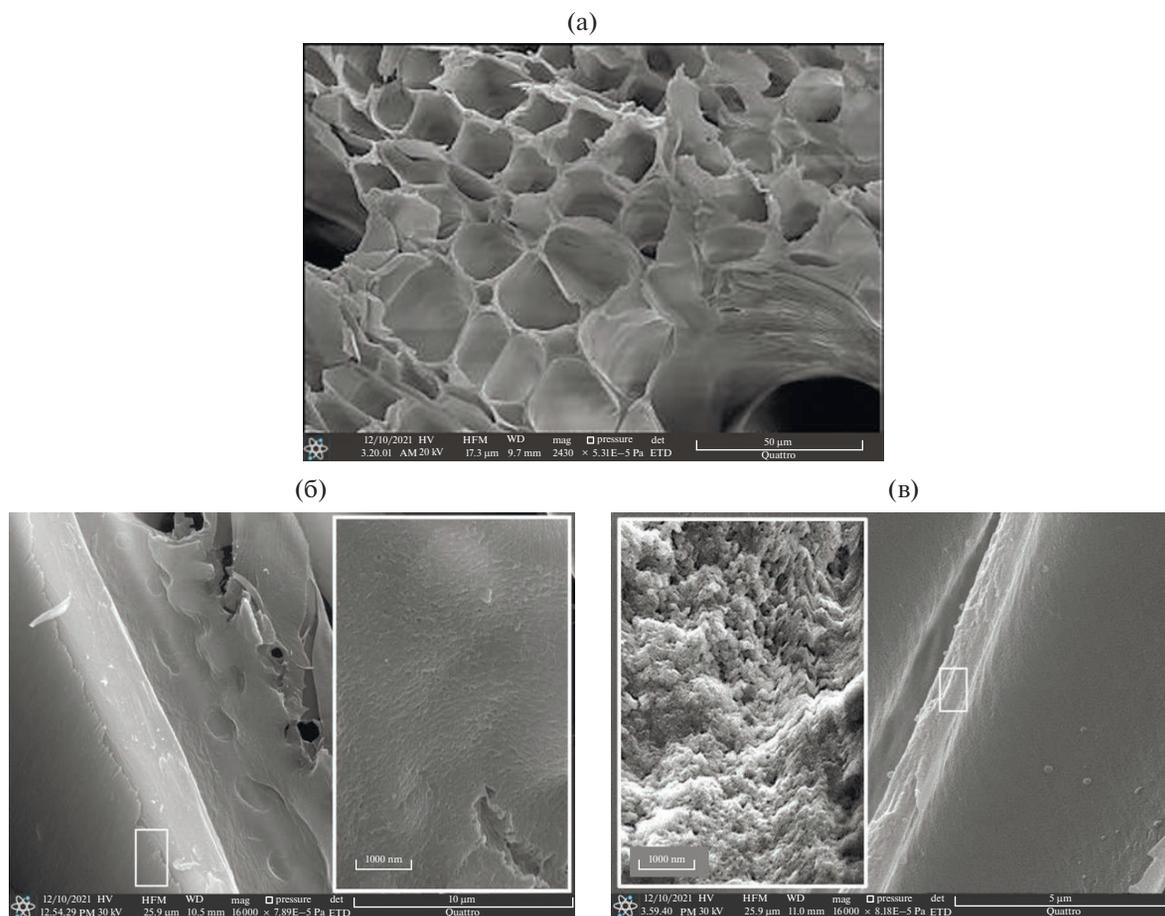


Рис. 2. СЭМ-изображения поперечного (а) и продольного (б) среза исходной льняной костры и состояния поверхности в модифицированном субстрате (в).

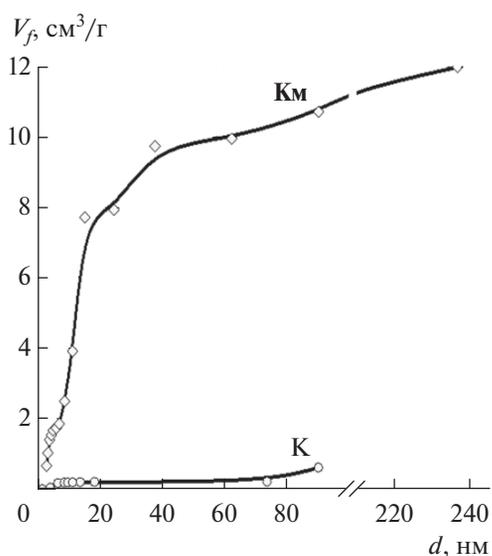


Рис. 3. Распределение по диаметру пор (d) величины внутреннего свободного объема в образцах костры в исходном состоянии (К) и после биомодификации (Км).

зации лигнина. Причем даже субмикроскопические поровые пространства с размерами 3–5 нм являются сорбционно активными образованиями, поскольку согласно литературным данным, сопоставленным в [42], диаметр негидратированной молекулы фенола составляет около 6.0 Å.

Прирост V_f при значениях диаметра пор 35–40 нм и выше 100 нм, очевидно, обусловлен нарушением связей между полимерами более аморфного углевод-белкового комплекса, окружающего микрофибриллы целлюлозы. В образце Км пористость клеточной стенки возрастает почти в 20 раз и достигает 0.12 см³/г, что сопоставимо с показателем для поглотителей фенола из сверхсшитых синтетических полимеров – 0.23 см³/г [12].

Трансформацию лигнина в биомодифицированной костре характеризовали по изменению ИК-спектров, изображенных на рис. 4а. Спектрограмма полимера представляет собой суперпозицию полос поглощения с наложением нескольких межатомных колебательных процессов в разных функциональных центрах. Для вычлене-

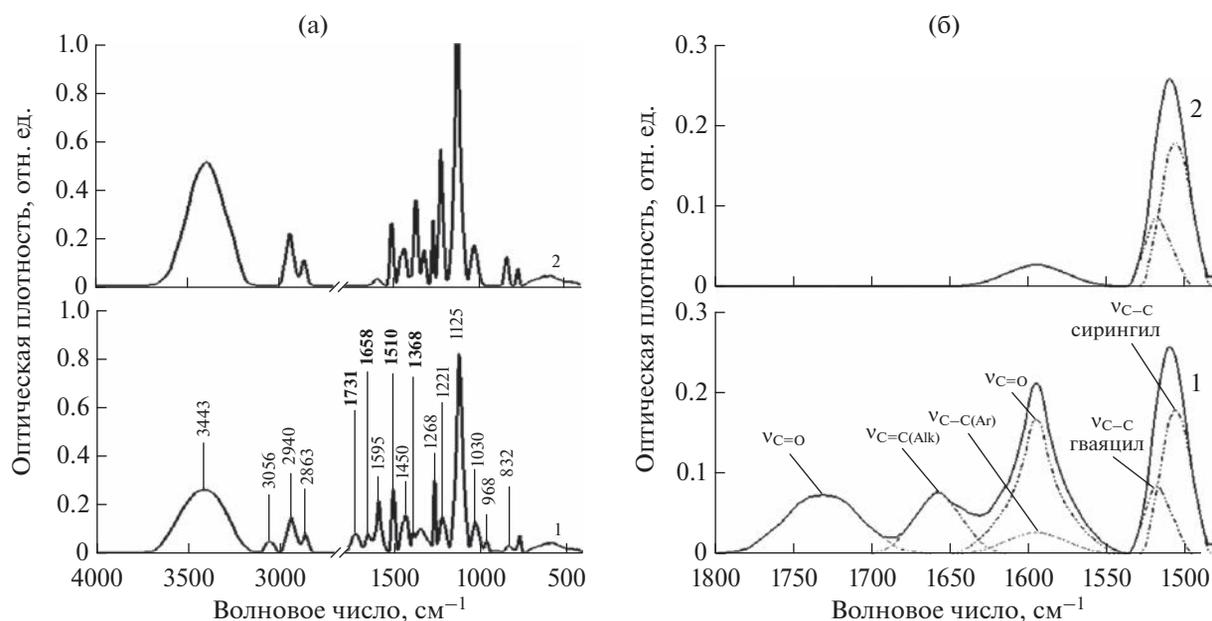
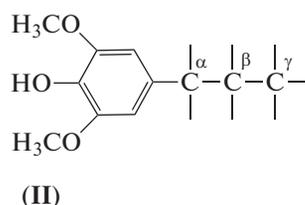
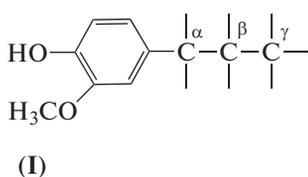


Рис. 4. ИК-спектры поглощения (а) нативного (1) и биомодифицированного (2) лигнина и дифференциация индивидуальных полос на участке колебаний неспределенных связей (б).

ния индивидуальных откликов использовали процедуру разложения спектральной кривой на гауссовы составляющие. На рис. 4б показан результат дифференциации полос поглощения для участка, на котором расположены пики неспределенных связей в нативном полимере, а также основной пик валентных С–С-колебаний бензольного кольца, используемый в качестве полосы внутреннего

стандарта при анализе спектров ароматических соединений, и его обертона при 1590 см^{-1} .

Для исследуемых сорбционных процессов принципиальное значение имеет несимметричность интегральной полосы $\nu_{\text{C-C(Ar)}}$ при 1510 см^{-1} , что обусловлено наложением скелетных колебаний в ароматическом кольце двух разновидностей фенилпропанового звена:



У гваяцила (I) максимум поглощения приходится на 1515 см^{-1} , у сирингила (II) — на 1502 см^{-1} [46]. Из соотношения интенсивности индивидуальных полос следует, что в лигнине льняной костры преобладают звенья сирингилового типа. Их содержание составляет более 67%, что, как показано ниже, осложняет взаимодействие с молекулами замещенных фенольных соединений.

В ИК-спектре нативного лигнина карбонильные группы формируют парные полосы валентных колебаний $\nu_{\text{C=O}}$ при 1731 и 1595 см^{-1} . Полоса при 1658 см^{-1} отвечает за валентные колебания

двойной связи $\nu_{\text{C=C}}$ в алкеновой группировке. Подбор условий биомодификации осуществляли, контролируя полноту протекания редокс-превращений по исчезновению указанной группы индивидуальных полос в спектре модифицированного лигнина. Нарастание интенсивности полос валентных ($\nu_{\text{C=O}}$ при 1221 см^{-1}) и деформационных ($\delta_{\text{O-H}}$ при 1368 см^{-1}) колебаний в фенольном гидроксиле характеризует деполимеризацию лигнина с образованием структурных звеньев в оксиарильной форме, проявляющих сорбционную активность.

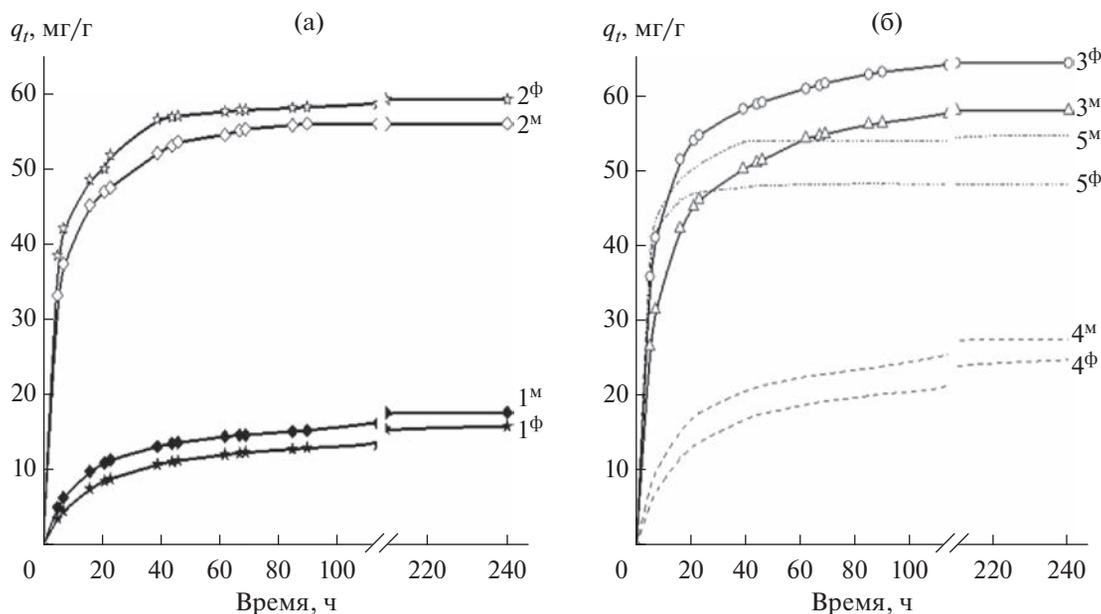


Рис. 5. Кинетика сорбции фенола (индекс “Ф”) и *m*-крезола (индекс “М”) на образцах льняной костры (а) и параметры удельной сорбции на ее полимерных компонентах (б): 1^Ф, 1^М – исходная костра; 2^Ф, 2^М – модифицированная костра; 3^Ф, 3^М – лигнин модифицированной костры; 4^Ф, 4^М – гликаны исходной костры; 5^Ф, 5^М – гликаны модифицированной костры.

Анализ кинетики сорбции паров фенола и *m*-крезола при 298 К

Для анализа представленных на рис. 5а кинетических кривых поглощения фенолов образцами костры использовали отработанную ранее [40] процедуру дифференцированного определения удельной сорбции на полисахаридных компонентах льняного субстрата (гликанах) и лигнине. Предварительными исследованиями показано, что модифицированный лигнин после 10-дневной экспозиции над емкостью с фенолом или *m*-крезолом при опрыскивании раствором FeCl₃ приобретал соответственно темно-фиолетовую или красно-фиолетовую окраску, в то время как тест с нативным полимером не давал цветных качественных реакций на присутствие сорбатов. В связи с этим динамика нарастания количества сорбируемых веществ q_t на исходной костре (кр. 1^Ф и 1^М) полностью отнесена к проявлению сорбционной активности гликанов. Значения удельного поглощения сорбатов на полимерных компонентах (см. рис. 5б) определены с учетом данных [40] о соотношении массовой доли гликанов и лигнина 0.66 : 0.34 в образце **К** и 0.59 : 0.41 в образце **Км**.

Экспериментальные данные показывают, что экспозиция в течение 240 ч достаточна для достижения сорбционного равновесия в исследуемых системах. Для исходной костры сорбция *m*-крезола дает более высокие результаты, а образец **Км** более эффективно поглощает пары фенола. Модификация субстрата не меняет взаимное поло-

жение кривых сорбционной активности гликанов в отношении сравниваемых веществ (см. рис. 5б). В то же время на модифицированном лигнине удельная сорбция фенола в 1.6 раза выше поглощения паров *m*-крезола, что и обуславливает общее увеличение связывания фенола на образце **Км**.

Иллюстрационные материалы описания сорбционных процессов с применением кинетической модели псевдо-первого порядка в статье не приведены в связи с получением неудовлетворительных результатов аппроксимации экспериментальных данных: величина коэффициента детерминации R^2 составляет 0.66–0.84. На рис. 6 показаны результаты, подтверждающие применимость модели псевдо-второго порядка. Линеаризация эмпирических данных (точки) достигается как при описании экспериментов с образцами костры, так и при дифференцированной оценке сорбционных свойств полимеров. По тангенсу угла наклона линейных зависимостей определена величина предельной сорбционной емкости субстратов q_e^* (мг г⁻¹), а константа скорости сорбции псевдо-второго порядка k_2 (г мг⁻¹ ч⁻¹) определяется, исходя из величины свободного члена аппроксимирующего уравнения. Полученные результаты суммированы в табл. 1.

Степень аппроксимации данных в координатах кинетической модели Хо и Маккея значительно превышает необходимый минимум коэффициента детерминации $R^2 > 0.9$, что отражает корректность описания кинетики сорбции корреляционным со-

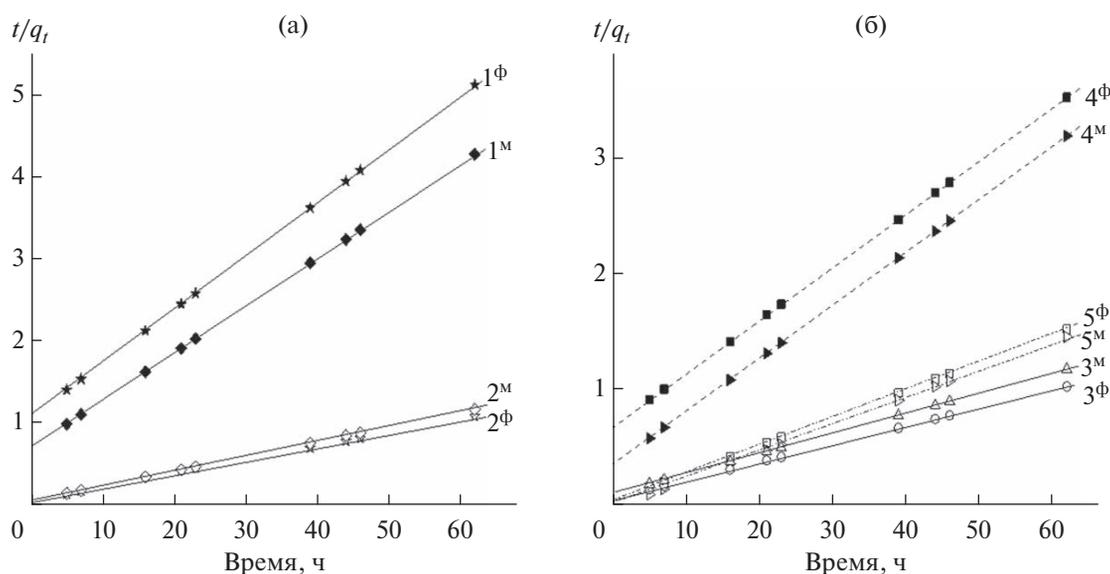


Рис. 6. Описание сорбции фенола (Φ) и *m*-крезола (М) на образцах льняной костры (а) и на ее полимерных компонентах (б) в координатах кинетической модели псевдо-второго порядка: $1^\Phi, 1^M$ – исходная костра; $2^\Phi, 2^M$ – модифицированная костра; $3^\Phi, 3^M$ – лигнин модифицированной костры; $4^\Phi, 4^M$ – гликаны исходной костры; $5^\Phi, 5^M$ – гликаны модифицированной костры.

отношением: $t/q_t = 1/(k_2 q_e^2) + t/q_e^*$. Как показано в табл. 1, модель позволяет получить расчетные величины q_e^* с малыми отклонениями от эмпирических данных равновесной сорбции q_e .

Сопоставляя характеристики q_e^* и k_2 для гликанов исходной и модифицированной костры (Γ и $\Gamma\text{М}$ соответственно) с данными [40] можно проследить нарастание показателей в ряду *o*-крезол < фенол < *n*-крезол < *m*-крезол симбатно увеличе-

нию дипольного момента молекулы сорбата μ . Взаимосвязь с полярностью фенольных соединений представляется вполне вероятной с учетом обратимости их связывания по механизму водородной связи с электронодонорными группами в макромолекулах гликанов. Данные рис. 7 свидетельствуют о наличии прямо пропорциональной зависимости. Нарастание скорости сорбции на субстрате Γ описывается соотношением $\Delta k_2 = (0.289 \times \Delta\mu) \times 10^{-2}$, для субстрата $\Gamma\text{М}$ коэф-

Таблица 1. Кинетические параметры поглощения сорбатов образцами льняной костры и полимерных компонентов при 298 К

Сорбат	Сорбент	q_e , мг г ⁻¹	Модель псевдо-второго порядка		
			q_e^* , мг г ⁻¹	k_2 , г мг ⁻¹ ч ⁻¹	R^2
Фенол	К	15.9	15.3	0.0040	0.993
	КМ	58.9	59.2	0.0084	0.979
	Г	24.8	24.5	0.0028	0.985
	ГМ	48.2	48.0	0.0114	0.994
	ЛМ	64.3	64.1	0.0040	0.979
<i>m</i> -Крезол	К	17.7	17.3	0.0048	0.989
	КМ	55.8	56.0	0.0061	0.978
	Г	27.6	27.3	0.0033	0.993
	ГМ	54.2	54.6	0.0150	0.988
	ЛМ	58.0	57.8	0.0030	0.976

Примечание. Сорбенты: **К** и **КМ** – костра исходная и модифицированная соответственно; **Г** и **ГМ** – гликаны исходной и модифицированной костры соответственно; **ЛМ** – лигнин модифицированной костры.

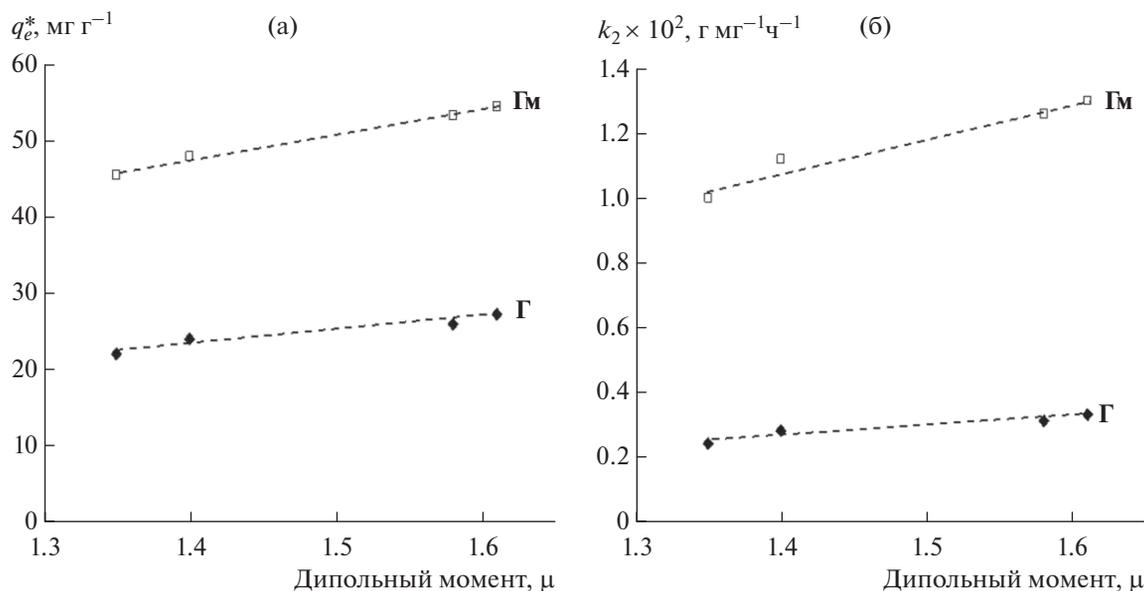


Рис. 7. Зависимость предельной сорбционной емкости (а) гликанов исходной костры (Γ) и модифицированного субстрата (Γ_m) и константы скорости сорбции (б) от величины дипольного момента фенола и его производных.

коэффициент пропорциональности возрастает в 3.6 раза: $\Delta k_2 = (1.038 \times \Delta \mu) \times 10^{-2}$. Влияние дипольного момента на прирост предельной сорбционной емкости гликанов до модификации ($\Delta q_e^* = 17.06 \times \Delta \mu$) усиливается после модификации субстрата в 1.93 раза ($\Delta q_e^* = 32.86 \times \Delta \mu$).

Корреляций между величинами дипольного момента сорбатов и кинетическими параметрами их связывания на модифицированном лигнине (Γ_m) не наблюдается, несмотря на наличие алифатических гидроксильных групп и в его молекуле. Это позволяет предполагать, что в данных системах преобладающую роль играют другие виды сорбционных взаимодействий.

Анализ термодинамических параметров сорбции паров фенольных соединений

Природу хемосорбционного связывания фенола и изомеров крезоло на биополимерных компонентах костры проясняет анализ термодинамических параметров межфазного массопереноса. Для построения изотерм сорбции определены значения параметра q_e^* при температурах 298, 303, 313 и 333 К.

Термодинамические параметры сорбционных взаимодействий определяли в отношении активно участвующих полимерных компонентов в льянных материалах. В соответствии с подходом, предложенным в ([47], С. 122), для анализа использовали показатель удельного объема удерживаемого сорбата V_g (мл/г), величину которого определя-

ли по данным q_e^* с учетом сведений о мольном объеме веществ при соответствующей температуре [48]: $V_g = q_e^* V_m / M \times 1000$, где M – молярная масса крезоло (г/моль); V_m – мольный объем (см³/моль).

Продемонстрированная на рис. 8 линеаризация результатов в полулогарифмических координатах свидетельствует, что изменения адсорбционного равновесия в исследуемом интервале температур подчиняются распределению Аррениуса. Это позволяет определить энтальпийный и энтропийный вклады в энергетику адсорбционных взаимодействий. Выражения для определения внутренней энергии (ΔH), энтропии адсорбции (ΔS) и свободной энергии Гиббса (ΔG) по данным удельного объема сорбированных веществ имеют вид:

$$\ln V_g = -\Delta H/RT + \Delta S/R;$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -RT \ln V_g,$$

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

В табл. 2 термодинамические характеристики сорбции фенола и м-крезола сопоставлены с данными [40] для поглощения паров *орто*- и *пара*-изомеров крезоло. Общим для всех систем является типичное для адсорбционных процессов уменьшение свободной энергии поверхности ($\Delta G < 0$). Поглощение паров фенольных соединений на всех субстратах протекает самопроизвольно и сопровождается выделением тепла ($\Delta H < 0$). Энтропийная составляющая адсорбции также характеризуется отрицательными значениями, поскольку

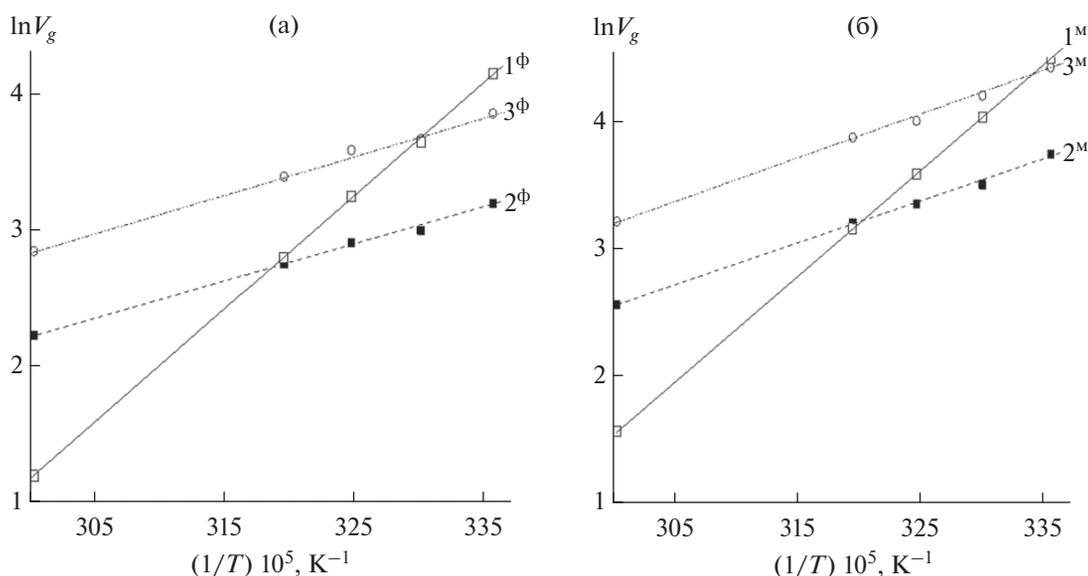


Рис. 8. Температурная зависимость равновесной абсорбции фенола (Φ) и *m*-крезола (M) на гликанах и лигнине льняной костры: 1 Φ , 1 M – лигнин модифицированной костры; 2 Φ , 2 M – гликаны исходной костры; 3 Φ , 3 M – гликаны модифицированной костры.

молекулы сорбата при взаимодействии утрачивают определенное количество степеней свободы и ограничивают сегментальную подвижность молекул полимеров.

Для каждого из сорбатов энтальпия связывания на образцах Г и ГМ имеет сопоставимые значения и соответствует энергии образования водородной связи (20–30 кДж/моль) [49]. При этом просматривается закономерное нарастание величины экзотермического эффекта адсорбции с повышением величины дипольного момента сорба-

та. Пошаговый прирост энтальпии в ряду *o*-крезол–фенол–*n*-крезол–*m*-крезол осуществляется с коэффициентом пропорциональности 18.54 Дж для нативных гликанов и 18.63 Дж для гликанов модифицированной костры. Также несложно проследить нарастание абсолютной величины показателя ΔS , что отражает повышение стабильности адсорбционного комплекса с ростом полярности фенолов.

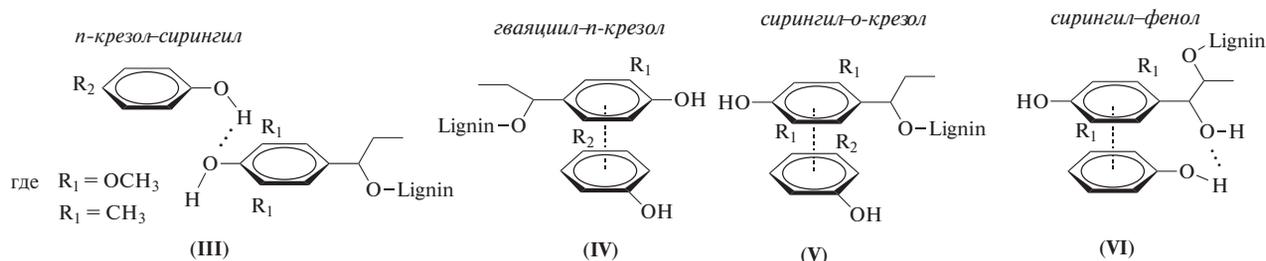
Анализ значений ΔH для всей совокупности фенольных соединений на модифицированном

Таблица 2. Термодинамические параметры сорбции паров фенольных соединений на активных полимерных компонентах исходной и модифицированной льняной костры

Сорбат	Сорбент	$-\Delta H$, кДж моль $^{-1}$	$-\Delta S$, Дж моль $^{-1}$ К $^{-1}$	$-\Delta G$, кДж моль $^{-1}$		
				298 К	313 К	333 К
Фенол	Г	23.12	50.99	7.93	7.16	6.14
	ГМ	23.94	48.23	9.56	8.84	7.88
	ЛМ	69.87	199.96	10.28	7.28	3.28
<i>m</i> -Крезол	Г	27.97	62.76	9.27	8.33	7.07
	ГМ	28.49	58.84	10.95	10.07	8.89
	ЛМ	69.02	194.27	11.12	8.21	4.32
<i>o</i> -Крезол	Г	22.18	45.08	8.75	8.07	7.17
	ГМ	22.00	38.60	10.50	9.93	9.15
	ЛМ	60.09	165.56	10.85	8.57	4.96
<i>n</i> -Крезол	Г	25.18	56.60	9.12	8.31	7.23
	ГМ	25.02	47.39	10.90	10.19	9.24
	ЛМ	35.29	91.92	7.90	6.52	4.69

лигнине позволяет выявить преимущественный тип взаимодействия с учетом преобладания в полимере звеньев сиригилового типа (см. рис. 4) и положения заместителя в молекуле крезола. Наименьшее значение энтальпии зафиксировано для *p*-крезола, причем его величина лишь ненамного превышает уровень теплового эффекта при образовании водородных связей. С учетом подразделяемых авторами [42, 50] вариантов ориентации сорбируемой молекулы фенолов в данном случае наиболее вероятной формой взаимодействий с сиригильовыми звеньями макромолекулы является концевое связывание через функциональ-

ность $-OH$ (III). Сближению бензольных колец *p*-крезола и сиригила препятствует совпадающее расположение заместителей. При этом гваяциловые звенья, переведенные в структурно высвобожденное состояние, могут связывать *p*-крезол за счет электростатических π - π -взаимодействий бензольных колец, реализуя при этом единственный вариант ориентации заместителей для планарного расположения (IV). Как следствие, усредненное значение энтальпии превышает предельную величину показателя для межмолекулярных донорно-акцепторных взаимодействий.

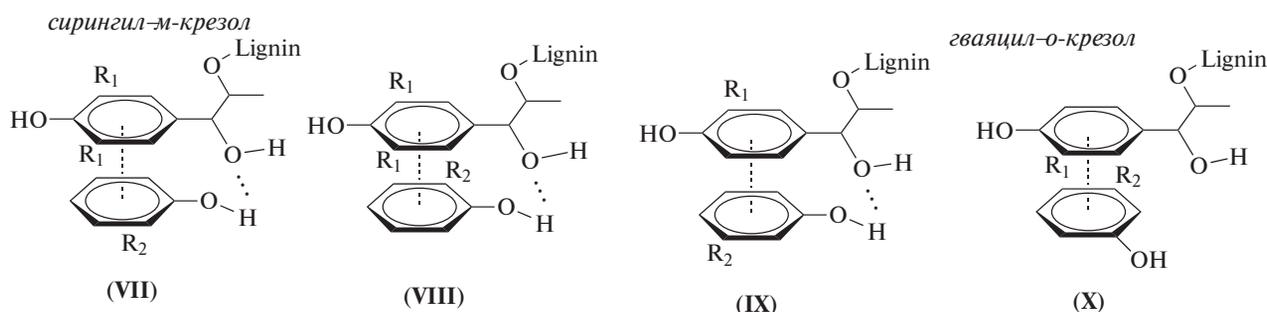


Для *o*-крезола величина энтальпии преодолевает энергетический уровень возникновения межплоскостных стеклинг-взаимодействий (50 кДж/моль) [49]. Единственный вариант планарной ориентации его молекулы с сиригильовым звеном лигнина, исключающий стерические препятствия метоксильных группировок, демонстрирует схема (V).

В случае сорбции фенола и *m*-крезола значения энтальпии существенно превышают величину энергетического уровня стеклинг-взаимодействий. Очевидной причиной обнаруженного эффекта является наличие условий для комбинированной формы создания ассоциатов с одновременным проявлением двух типов взаимодействий. Известно [51], что гидроксильная группа в феноле имеет изогнутую форму с почти тетраэдрическим

углом связи 109.5° . Благодаря этому, при наличии OH -группы в α -положении фенилпропанового звена, совпадает расположение атома водорода фенольной группы и электроотрицательного атома кислорода в алифатическом гидроксиле, что благоприятно для возникновения водородной связи в дополнение к межплоскостному взаимодействию бензольных колец (VI).

Положение метильной группы в *m*-крезоле также позволяет реализовать два варианта ориентации его молекулы относительно сиригильового звена для беспрепятственного возникновения стеклинг-взаимодействий (VII) и (VIII). При этом оба варианта обеспечивают одностороннюю ориентацию (*син*-расположение) гидроксильных группировок, участвующих в дополнительном образовании водородной связи.



Комбинированная форма образования ассоциата возможна также при связывании *o*-крезола

на доступных гваяциловых звеньях (IX). При наличии альтернативного варианта планарного рас-

положения (X) в данной системе водородная связь является не просто дополнительным якорем, а обеспечивает перевод ее в наиболее термодинамически выгодное состояние. По-видимому, максимальная степень образования комплекса (IX) при имеющемся дефиците гваяцильных звеньев в структуре полимера обеспечивает достижение итоговой величины энтальпии сорбции *o*-крезола с превышением уровня теплового эффекта стекнинг-взаимодействий.

Большое практическое значение имеет необратимость сорбционного связывания исследуемых фенольных соединений, обладающих повышенной летучестью. Сопоставление значений показателя ΔS наглядно демонстрирует преимущества используемого биохимического метода трансформации лигнина не только с целью увеличения сорбционной емкости субстрата, но и для повышения устойчивости адсорбционных комплексов в результате комбинированной формы межмолекулярных взаимодействий.

Анализируя совокупность полученных значений показателя ΔG , следует отметить усиление влияния температурного фактора при переходе от систем с межмолекулярным донорно-акцепторным взаимодействием к более устойчивым формам образования адсорбционных комплексов. Обратимость сорбционного связывания фенольных соединений на гликанах предопределяет одновременное ускорение с повышением температуры как целевого, так и обратного массообмена. При этом в исследуемом интервале температур достоверно воспроизводится тенденция к снижению работы адсорбции на гликанах в 1.15–1.3 раза. В то же время для модифицированного лигнина снижение энергии Гиббса достигает от 1.6 раза в случае наименее прочно связываемого *n*-крезола до 3.1 раза при поглощении фенола. В практическом аспекте это означает, что при наличии нагретых газовых выбросов биомодифицированные льняные сорбенты целесообразно использовать с максимальным приближением к техногенному источнику загрязнений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Оценена эффективность биохимической модификации льняной костры для обеспечения радиальной проницаемости клеточных стенок ксилемы за счет формирования мультимодальной системы мезопор с величиной внутреннего свободного объема 0.12 см³/г. На ИК-спектрах лигнина определены полосы поглощения для характеристики соотношения в полимере структурных единиц сиригилового и гваяцилового типа, а также полноты протекания в процессе биомодификации реакций редокс-превращений и деполимеризации с образованием сорбционно активных оксиарильных звеньев. При описании

кинетики сорбции паров фенола и *m*-крезола определены значения константы скорости сорбции и предельной сорбционной емкости дифференцированно для полисахаридных компонентов (гликанов) и лигнина, которые сопоставлены с величиной показателей для связывания паров *пара*- и *орто*-изомеров крезола. Выявлено усиление сорбции фенольных соединений на гликанах с ростом дипольного момента их молекулы, влияние которого на прирост сорбционной емкости и скорость сорбции после модификации возрастает соответственно в 1.93 и 3.6 раза.

По изотермам сорбции фенольных соединений при 298–333 К определены термодинамические параметры, которые позволяют сопоставить энергетику сорбционных процессов с участием гликанов и модифицированного лигнина. Установлены возможные варианты и преимущественный вид межмолекулярных взаимодействий с учетом степени метоксилирования фенолпропановых звеньев лигнина и положения заместителей в молекуле сорбата. Наибольший тепловой эффект сорбции фенола и *m*-крезола (более 69 кДж/моль) и максимальную устойчивость адсорбционного ассоциата обеспечивает комбинированная форма донорно-акцепторных и стекнинг-взаимодействий с одновременным участием ароматического фрагмента и алифатических гидроксильных фенолпропановых звеньев лигнина. Для *o*-крезола комбинированные взаимодействия возможны только с гваяциловыми звеньями. Взаимодействие *n*-крезола с сиригильным звеном лигнина, также как и с гликанами осуществляется по механизму образования межмолекулярной водородной связи.

Работа выполнена в рамках Государственного задания Института химии растворов им. Г.А. Крестова РАН (проект № 01201260484) для реализации по программе СТАРТ Фонда содействия инновациям (контракт № 3645ГС1/60536).

В работе использована приборная база Центра коллективного пользования научным оборудованием “Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Обзор состояния и загрязнения окружающей среды в Российской Федерации за 2021 год. М.: Росгидромет, 2022. 220 с.
<http://downloads.igce.ru/publications/reviews/review2021.pdf>
2. Santana C.M., Ferrera Z.S., Torres-Padrón M.E. et al. // *Molecules*. 2009. V. 14. № 1. P. 298.
<https://doi.org/10.3390/molecules14010298>
3. Rahel C., Bhatnagar M. // *IJIRSET*. 2017. V. 6. № 2. P. 2479.
<https://doi.org/10.15680/IJIRSET.2017.0602063>

4. Макаревич Н.А., Третьяков С.И., Богданович Н.И. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55. № 6. С. 601.
<https://doi.org/10.1134/S0044185619050164>
5. Меньщиков И.Е., Фомкин А.А., Романов Ю.А. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2020. Т. 56. № 6. С. 579.
<https://doi.org/10.31857/S0044185620050204>
6. Дудолодов А.О., Алехина М.Б., Решетникова Ю.А. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2021. Т. 57. № 5. С. 487.
<https://doi.org/10.31857/S0044185621050065>
7. Магомедбеков Э.П., Меркушкин А.О., Обручиков А.В. // Перспективные материалы. 2021. № 10. С. 17.
<https://doi.org/10.30791/1028-978X-2021-10-17-26>
8. Фазуллин Д.Д., Фазуллина Л.И., Маврин Г.В. // Перспективные материалы. 2022. № 3. С. 46.
<https://doi.org/10.30791/1028-978X-2022-3-46-54>
9. Han S., Kim J., Ko S.H. // Mater. Today Adv. 2021. V. 9. 100134.
<https://doi.org/10.1016/j.mtadv.2021.100134>
10. Gao H., Yang Y., Akampumzu O. et al. // Environ. Sci. Nano. 2017. V. 4. P. 864.
<https://doi.org/10.1039/C6EN00696E>
11. Liu H., Zhang S., Liu L. et al. // Adv. Funct. Mater. 2019. V. 29. № 1904108.
<https://doi.org/10.1002/adfm.201904108>
12. Zhang J., Liu N.-X., Gong H. et al. // Microporous Mesoporous Mater. 2022. V. 336. № 39. 111836.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2022.111836>
13. Sepahvand S., Jonoobi M., Ashori A. et al. // Int. J. Biol. Macromol. 2022. V. 203. P. 601.
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.01.156>
14. Zaman A., Huang F., Jiang M. et al. // Energy Built. Environ. 2020. V. 1. № 1. P. 60.
<https://doi.org/10.1016/j.enbenv.2019.09.002>
15. Gong C., Ni J.P., Tian C. et al. // Int. J. Biol. Macromol. 2021. V. 172. P. 573.
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.01.080>
16. Lippi M., Riva L., Caruso M. et al. // Materials. 2022. V. 15. № 3. P. 976.
<https://doi.org/10.3390/ma15030976>
17. Ukkola J., Lampimäki M., Laitinen O. et al. // J. Clean. Prod. 2021. V. 310. 127498.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127498>
18. Moon S.M., Min H., Park S. // RSC Advances. 2019. V. 9. № 39. P. 22205.
<https://doi.org/10.1039/c9ra03948a>
19. Petrova A., Kozlova L., Gorshkov O. et al. // Front. Plant Sci. 2021. V. 12. 660375.
<https://doi.org/10.3389/fpls.2021.660375>
20. Koksharov S.A., Lepilova O.V., Aleeva S.V. // Int. J. Chem. Eng. 2019. № 4137593. P. 1–11.
<https://doi.org/10.1155/2019/4137593>
21. Crini G., Bradu C., Cosentino C. et al. // Rev. Chim. 2021. V. 72. № 1. P. 25.
<https://doi.org/10.37358/RC.21.1.8401>
22. Mongiovi C., Lacalamita D., Morin-Crini N. et al. // Molecules. 2021. V. 26. № 15. 4574.
<https://doi.org/10.3390/molecules26154574>
23. Пучков Е.М., Галкин А.В., Ущановский И.В. // Аграрная наука Евро-Северо-Востока. 2019. Т. 20. № 5. С. 517.
<https://doi.org/10.30766/2072-9081.2019.20.5.517-525>
24. Goliszek M., Sobiesiak M., Fila K. et al. // Adsorption. 2019. V. 25. P. 289.
<https://doi.org/10.1007/s10450-019-00008-6>
25. Podkościelna B., Goliszek M., Sevastyanova O. // Pure Appl. Chem. 2017. V. 89. № 1. P. 161.
<https://doi.org/10.1515/pac-2016-1009>
26. Pejić B.M., Kramar A.D., Obradović B.M. et al. // Carbohydr. Polym. 2020. V. 236. 116000.
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116000>
27. Mohammed B.B., Yamni K., Tijani N. et al. // J. Mol. Liq. 2019. V. 296. 111997.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111997>
28. Karamipour M., Fathi S., Safari M. // Int. J. Environ. Anal. Chem. 2021. P. 1–20.
<https://doi.org/10.1080/03067319.2021.1915299>
29. Dargahi A., Samarghandi M., Shabanloo A. et al. // Biomass Conv. Bioref. 2021. P. 1–15.
<https://doi.org/10.1007/S13399-021-01601-Y>
30. Dehmani Y., Lainé J., Daouli A. et al. // Chem. Eng. J. 2023. V. 452. 139171.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.139171>
31. Koksharov S.A., Aleeva S.V., Lepilova O.V. // J. Mol. Liq. 2019. V. 283. P. 606–616.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.03.109>
32. Алеева С.В., Чистякова Г.В., Лепилова О.В. и др. // Журн. физ. хим. Сер. А. 2018. Т. 92. № 8. С. 1308–1315.
<https://doi.org/10.7868/S0044453718080162>
33. Кокишаров С.А., Алеева С.В., Лепилова О.В. // Рос. хим. журн. 2021. Т. 65. № 1. С. 12–35.
<https://doi.org/10.6060/rcj.2021651.2>
34. Алеева С.В., Лепилова О.В., Кокишаров С.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2021. Т. 57. № 1. С. 41–49.
<https://doi.org/10.31857/S0044185621010034>
35. Кокишаров С.А., Алеева С.В., Лепилова О.В. / Патент RU 2666769 // Б. И. 2018. № 26.
36. Кокишаров С.А., Алеева С.В., Лепилова О.В. и др. // Известия вузов. Технология текстильной промышленности. 2021. Т. 352. № 2. С. 54–60.
https://doi.org/10.47367/0021-3497_2021_2_54
37. Лепилова О.В., Алеева С.В., Кокишаров С.А. // Журн. Орг. Хим. 2012. Т. 48. № 1. С. 88–93.
<https://doi.org/10.1134/S1070428012010125>
38. Алеева С.В., Лепилова О.В., Кокишаров С.А. // Журн. Прикл. Спектр. 2020. Т. 87. № 5. С. 694–699.
<https://doi.org/10.1007/s10812-020-01069-0>
39. Алеева С.В., Лепилова О.В., Кокишаров С.А. // Журн. Прикл. Спектр. 2021. Т. 88. № 4. С. 603–610.
<https://doi.org/10.1007/s10812-021-01240-1>
40. Алеева С.В., Лепилова О.В., Кокишаров С.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2022. Т. 58. № 1. С. 16–25.
<https://doi.org/10.31857/S0044185622010028>
41. Pretsch E., Buhlmann P., Badertscher M. Structure Determination of Organic Compounds. Berlin- Heidelberg: Springer. 2009. 478 p.
<https://doi.org/10.1007/978-3-540-93810-1>

42. *Polat H., Molva M., Polat M.* // Int. J. Miner. Process. 2006. V. 79. № 4. P. 264.
<https://doi.org/10.1016/j.minpro.2006.03.003>
43. *Sharma G., Kumar A., Chauhan Ch. et al.* // Sustain. Chem. Pharm. 2017. V. 6. P. 96.
<https://doi.org/10.1016/j.scp.2017.10.003>
44. *Ho Y.S.* // Scientometrics. 2004. V. 1. № 59. P. 171.
<https://doi.org/10.1023/B:SCIE.0000013305.99473.cf>
45. *Douven S., Paez C.A., Gommers C.J.* // J. Colloid Interface Sci. 2015. V. 448. P. 437.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.02.053>
46. *Афанасьев Н.И., Прокишин Г.Ф., Личутина Т.Ф. и др.* // Журн. прикл. хим. 2007. Т. 80. № 10. С. 1695.
47. *Гуревич В.Л., Сосновский Н.П.* Избирательные растворители в переработке нефти. М.-Л.: Гостоптехиздат. 1953. 320 с.
48. *Suresh S.J., Naik V.M.* // J. Chem. Phys. 2000. V. 113. P. 9727.
<https://doi.org/10.1063/1.1320822>
49. *Стюд Дж.В., Этвуд Дж.Л.* Супрамолекулярная химия. Т. 1 / Пер. с англ. под ред. Цивадзе А.Ю. и др. М.: ИКЦ “Академкнига”, 2007. 480 с.
50. *Singh D.D.* // Indian J. Chem. 1971. V. 9. P. 1369.
51. *Sobiesiak M.* Chemical Structure of Phenols and Its Consequence for Sorption Processes. In: Phenolic Compounds – Natural Sources, Importance and Applications. Intech. 2017.
<https://doi.org/10.5772/66537>

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 544.723.212

ВЛИЯНИЕ СВЧ ОБРАБОТКИ НА АДСОРБЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ПОРОШКОВ ОКСИДОВ $\text{AlZr}(\text{Yb})$

© 2023 г. Н. Е. Вахрушев^а, *, И. И. Михаленко^б, **, А. А. Ильичева^а, А. А. Коновалов^а

^аИнститут металлургии и материаловедения РАН, Ленинский проспект, 49, Москва, 119334 Россия

^бРоссийский университет дружбы народов, улица Миклухо-Маклая, 6, Москва, 117198 Россия

*e-mail: vakhrushevni@yandex.ru

**e-mail: mikhalenko_ii@pfur.ru

Поступила в редакцию 16.03.2022 г.

После доработки 03.04.2022 г.

Принята к публикации 13.04.2022 г.

Представлены результаты изучения сорбции анионоактивного красителя и дихромат-ионов из водных растворов порошками состава 35 мол. % Al_2O_3 –65% [ZrO_2 –3% Yb_2O_3], синтезированными золь–гель методом при температуре 10°C в присутствии поливинилпирролидона. Полученные гидрогели высушивали традиционным способом при 180°C и с СВЧ сушкой без прокаливания и с прокаливанием при 500°C. Сорбенты были охарактеризованы методами ТГ/ДСК, РФА, ИК-спектроскопии, БЭТ/БДХ и протестированы в условиях длительной и динамической сорбции. Прокаленный образец с СВЧ сушкой показал увеличенную степень извлечения тестовых молекул и активность поверхности – начальную скорость и предельную адсорбцию, рассчитанных по модели двухточечной формы адсорбции веществ.

DOI: 10.31857/S0044185623700328, EDN: SEZGVB

ВВЕДЕНИЕ

В глобальном масштабе загрязнение воды выросло из-за развития промышленного и сельскохозяйственного секторов [1]. Удаление и/или дезактивация загрязнителей стало насущной необходимостью для предотвращения нежелательных последствий. Одним из эффективных методов очистки водной среды от токсичных веществ является их сорбция высокопористыми материалами, при которой проявляются разные механизмы: электростатические взаимодействия веществ с поверхностью сорбента, π - π взаимодействия и объемного заполнения пор сорбатом [2]. Увеличение адсорбции наблюдается при введении специальных добавок в состав сорбента и на его поверхность, а также созданием дефектов. Альтернативой угольным сорбентам являются глинистые минералы, силикагели, алюмогели, природные и синтетические цеолиты, иониты, а также оксиды и гидроксиды металлов [3], хорошо зарекомендовавшие себя в удалении из водной среды неорганических [4] и органических загрязнителей [5].

Оксиды циркония и алюминия и их гидратированные формы, являются кислотами Льюиса, т. е. обладают сильным сродством к электроотрицательным лигандам. В смешанных оксидных системах сумма преимуществ отдельного компо-

нента, а также синергетический эффект могут обеспечить наиболее высокие показатели сорбции [6].

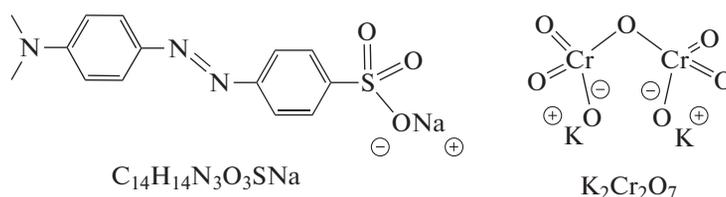
Введение в диоксид циркония катионов РЗЭ способствует стабилизации его высокотемпературных форм (тетрагональной или кубической), имеющих более высокую ионную проводимость [7]. Это обстоятельство может оказать влияние на образование независимых активных центров поверхности, тем самым воздействуя на адсорбционную способность ионов [8].

Традиционные твердофазные реакции получения порошковых систем оксидов, не обеспечивают необходимой для сорбционных процессов большой площади поверхности [9]. Для получения высокодисперсных порошков оксидов преимущества имеет золь–гель метод [10], в котором золь–форма прекурсоров получается из жидкой фазы путем гидролиза исходных солей с последующей поликонденсацией, приводящих к образованию гелеобразного материала. Введение в золь–гель синтез (ЗГС) полимерного структурообразующего агента стабилизирует сетку геля, формируя высокую пористость материала [11], новые центры адсорбции и катализа [5]. Дополнительным регулятором дисперсности и пористости порошковых оксидных систем выступает

температура ЗГС: снижение температуры ЗГС благоприятствует образованию мелких агрегаций частиц [12]. Важной стадией в технологии приготовления оксидных нанопорошков является высушивание геля. Чаще всего используют традиционную тепловую (конвекционную) сушку в сушильных шкафах с естественной вентиляцией. Представляет большой интерес микроволновая (СВЧ) сушка, обладающая высокой эффективностью преобразования электромагнитной энергии в тепловую энергию [13]. СВЧ обработка геля способствует его равномерному прогреву, поскольку градиенты температуры совпадают с направлением удаления влаги, которое начинается

с центральной части. Микроволновое электромагнитное поле обеспечивает дополнительную движущую силу, приводящую к ускоренному переносу массы вещества посредством электромагнитной активации, что значительно ускоряет протекание процессов сушки [14–16].

Цель работы – установить влияние СВЧ сушки алюмоциркониевых гидрогелей, полученных при 10°C, на адсорбционную способность порошков $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}[\text{ZrO}_2\text{--}\text{Yb}_2\text{O}_3]$ при удалении из водного раствора красителя метиленового оранжевого и дихромат-ионов.



Выбор модельных поллютантов обусловлен отрицательным зарядом органического и неорганического сорбата.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Порошки смешанного оксида состава (мольные %) 35% $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}65\%[\text{ZrO}_2\text{--}3\%\text{Yb}_2\text{O}_3]$, были получены гидролизным золь–гель синтезом при температуре 10°C длительностью 1 ч, используя прекурсоры $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$; $\text{ZrOCl}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$; $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ квалификации “х. ч.”. В водный раствор солей добавляли раствор гидроксида аммония, содержащий структурообразующий полимер (поливинилпирролидон PVP) в количестве 0.1 мас. % относительно указанного выше состава. Отличием синтеза от методик [17, 18] являлось проведение ЗГС при температуре ниже комнатной. Одну часть полученного гидрогеля высушивали в сушильном шкафу в конвекционных условиях в течение 2-х часов при 180°C (1), другую с использованием микроволнового излучения (2) в течение 6 мин (частота магнетрона 2.45 ГГц, мощность излучения 600 Вт). После высушивания по 1 и 2-ому вариантам 1/2 часть ксерогелей подвергли прокаливанию 1 ч при 500°C (образцы 1* и 2*).

В гидратированных образцах 1 и 2 наряду с нестехиометрическими оксидами возможно присутствие $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{AlO}(\text{OH})$, а в 1* и 2* уже метастабильные формы оксида алюминия и оксида циркония.

Синхронный термический анализ проводили на приборе Netzsch STA 409 PC/P при скорости нагрева образца 15 град/мин.

Фазовый анализ образцов проводили с использованием дифрактометра Ultima IV (CuK α -излучение, Ni-фильтр) с высокоскоростным детектором D/teX фирмы Rigaku в интервале углов $2\theta = 20^\circ\text{--}80^\circ$ с шагом сканирования 0.02°.

ИК спектры образцов, таблетированных с KBr (Specac, Spectroscopic grade KBr powder), регистрировали на ИК спектрометре ФСМ 1202 (Инфраспек). При отнесении полос поглощения использовали литературные данные [19, 20].

Для измерения удельной поверхности порошков применялся метод низкотемпературной адсорбции–десорбции Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ), (адсорбционно–структурный анализатор TriStar-3000). Анализ пористости проведен методом Баррета–Джойнера–Халенды (БДХ) по десорбционной ветви изотермы.

Характеристики равновесной и динамической адсорбции тест-веществ при комнатной температуре – степень извлечения (1), адсорбция по Гиббсу (2), (3), определялись фотометрическим методом (спектрофотометр Эквюль УФ1200, толщина кюветы $x = 1$ см) по снижению оптического поглощения раствора до и после адсорбции ($A_0\text{--}A$).

$$\beta = \frac{A_0 - A}{A_0}, \quad (1)$$

$$\Gamma_m = \frac{(A_0 - A)V}{mEx}, \quad (2)$$

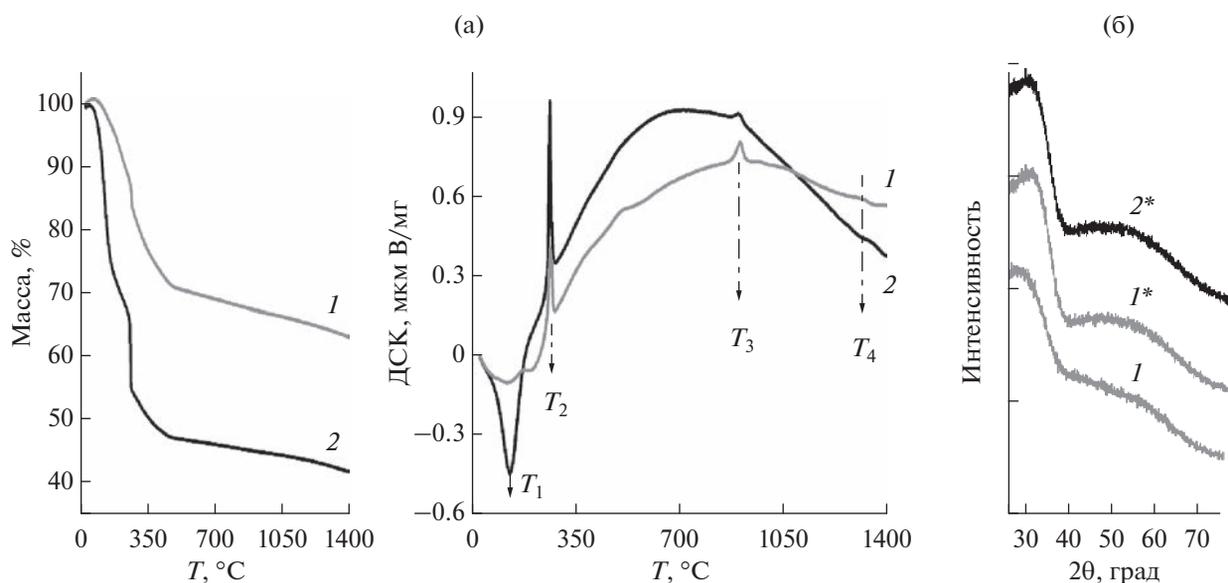


Рис. 1. Профили ТГ/ДСК анализа (а) и дифрактограммы (б) порошков оксидов AlZr(Yb) с разным способом сушки гидрогелей: 1 – традиционная сушка при 180°C, 2 – СВЧ сушка; 1*, 2* – образцы 1, 2 после прокаливания при 500°C.

$$\Gamma_s = \frac{\Gamma_m}{S_{уд}} \quad (3)$$

Масса сорбента и объем раствора сорбтива составляли для красителя $V = 5$ мл, $m = 20$ мг; для дихромата калия $V = 10$ мл, $m = 20$ мг. Аналитическая полоса поглощения, экстинкция E ($\text{см}^{-1} \text{М}^{-1}$), начальная концентрация раствора C_0 имели следующие значения: 462 нм, 18800, 0.075 мМ для метиленового оранжевого и 368 нм, 4890, 0.30 мМ для $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Длительная адсорбция определялась через 24 ч выдерживания адсорбционных систем. Кинетику адсорбции регистрировали в течение 10 мин с интервалом измерений в 30 с в условиях *in situ* ($V = 5$ мл, $m = 20$ мг).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристики сорбентов

Данные ТГ/ДСК анализа представлены на рис. 1а. На термограммах имеется три области с различным наклоном линий массопотерь: первая область до 263°C, вторая от 263 до 478°C и третья после 478°C, где потеря массы практически не наблюдается. Как первая, так и вторая области имеют большую массопотерю образца с СВЧ сушкой, разница потери массы между образцами 1 и 2 в конце второй и третьей областей составляла 22%. Исходя из профилей ТГ и данных ДСК анализа, была выбрана температура прокаливания 500°C. По данным дифференциальной сканирующей калориметрии *эндо*-эффект при температуре $T_1 = 138^\circ\text{C}$ у образцов 1 и 2 связан с удалением ад-

сорбционной воды, *экзо*-эффект при $T_2 = 263^\circ\text{C}$ с превращением гидроксида в аморфный оксид, кристаллизация $t\text{-ZrO}_2$ при температуре T_3 происходит при 903°C (образец 1) и 895°C (образец 2), а кристаллизация при T_4 формы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ при 1318°C (1) и 1329°C (2). Все ксерогели оксидов AlZr(Yb) были рентгеноаморфные. На дифрактограммах прокаленных порошков (рис. 1б) фиксируется предкристаллизационное состояние, т.е. дальний порядок кристаллической структуры дефектного характера. Галодифрактограмма имеет два сегмента, указывающих на формирование метастабильных форм оксида алюминия и твердого раствора на основе ZrO_2 .

В ИК спектрах образцов 1 и 2 (рис. 2) присутствуют линии колебаний нитро-группы ($\nu_{\text{NO}_3^-} = 1385 \text{ см}^{-1}$), которые у прокаленных образцов отсутствуют. Только у образца 2 имеется полоса поглощения ионов аммония ($\nu_{\text{NO}_4^+} = 3290 \text{ см}^{-1}$). Следовательно, более насыщен остаточными группами NH_4^+ и NO_3^- образец с СВЧ сушкой. Также у образца 2 сильнее выражены полосы поглощения воды ($\delta_{\text{H}_2\text{O}} = 1353 \text{ см}^{-1}$) и гидроксильного покрова (суперпозиция гидроксильных групп) с частотой $\nu_{\text{NO}_3^-} = 3436 \text{ см}^{-1}$, что и определяет разницу в массопотерях на ТГ кривых в температурном интервале до 478°C (рис. 1). Только у образца 2 в низкочастотной области есть мало интенсивные пики, отвечающие полимеризации циркония ($\nu_{\text{Zr-O-Zr}} = 1050 \text{ см}^{-1}$). ИК спектры про-

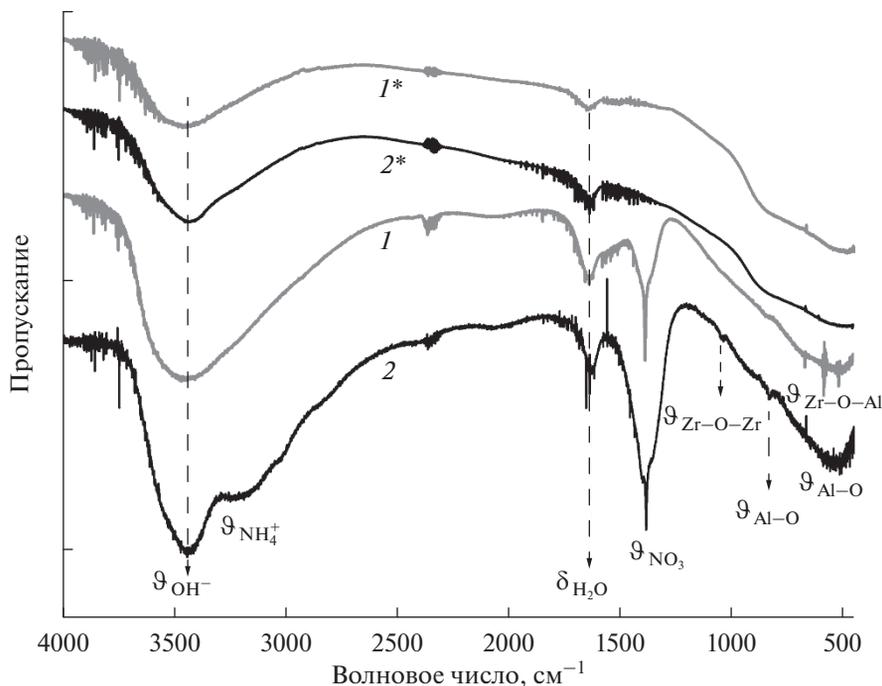


Рис. 2. ИК спектры (а) порошков оксидов AlZr(Yb) с традиционной сушкой (1) и СВЧ сушкой (2) без прокаливания и с прокаливанием при 500°C (1*, 2*).

каленных образцов имеют одинаковый вид, и у прокаленных образцов интенсивность полос $\nu_{\text{OH}^-} = 3436$ и $\delta_{\text{H}_2\text{O}} = 1353 \text{ см}^{-1}$ меньше.

Поскольку адсорбционная способность связана с наличием развитой поверхностью и пор определенного размера, текстурные характеристики исследуемых систем имеют первостепенное значение. Данные низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ/БДХ) представлены на рис. 3 и в табл. 1. Порошки ксерогелей AlZr(Yb) являются мезопористыми материалами, на изотермах адсорбции-десорбции азота всех образцов есть гистерезис. Образцы 1 и 2 имеют похожий вид изотерм типа H_3 (плоско-параллельные частицы, шелевидные поры) и у образца 2 мезопор меньше (рис. 3). Гистерезис изотермы прокаленного образца 1* имеет усредненный вид между типами H_1 (плотнупакованные сферические агломераты) и H_3 с широким распределением мезопор, тогда как у прокаленного образца 2* гистерезис типа H_2 , ха-

рактерный для глобулярных систем с неоднозначной формой пор. Размер пор всех образцов практически одинаковый и составляет ~4 нм. Удельная поверхность и пористость образца 2 (СВЧ сушка, без прокаливания) в 3.4 и 3.8 раза меньше по сравнению с образцом 1. Но после прокаливания значение $S_{\text{уд}}$ образца 2 не уменьшилось, как в случае образца 1, а объем пор даже увеличился в 2 раза (табл. 1). Средний диаметр индивидуальных частиц после прокаливания образцов составляет 6 нм (1*) и 8 нм (2*). С учетом полученных данных можно ожидать существенные различия в адсорбционной активности порошков оксидного композита AlZr(Yb).

Адсорбция метилоранжа и дихромат ионов

В табл. 2 приведены характеристики длительной адсорбции веществ. Видно, что степень извлечения и значения адсорбции Γ_m на порошках ксерогелей AlZr(Yb) с традиционной (1) и СВЧ

Таблица 1. Удельная поверхность и пористость порошков оксидов AlZr(Yb)

Способ сушки		До прокаливания			После прокаливания (500°C)		
		$S_{\text{уд}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\text{пор}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$d_{\text{пор}}, \text{ нм}$	$S_{\text{уд}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\text{пор}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$d_{\text{пор}}, \text{ нм}$
1	180°C	427	0.326	4	176	0.242	4
2	СВЧ	125	0.085	4	131	0.162	4

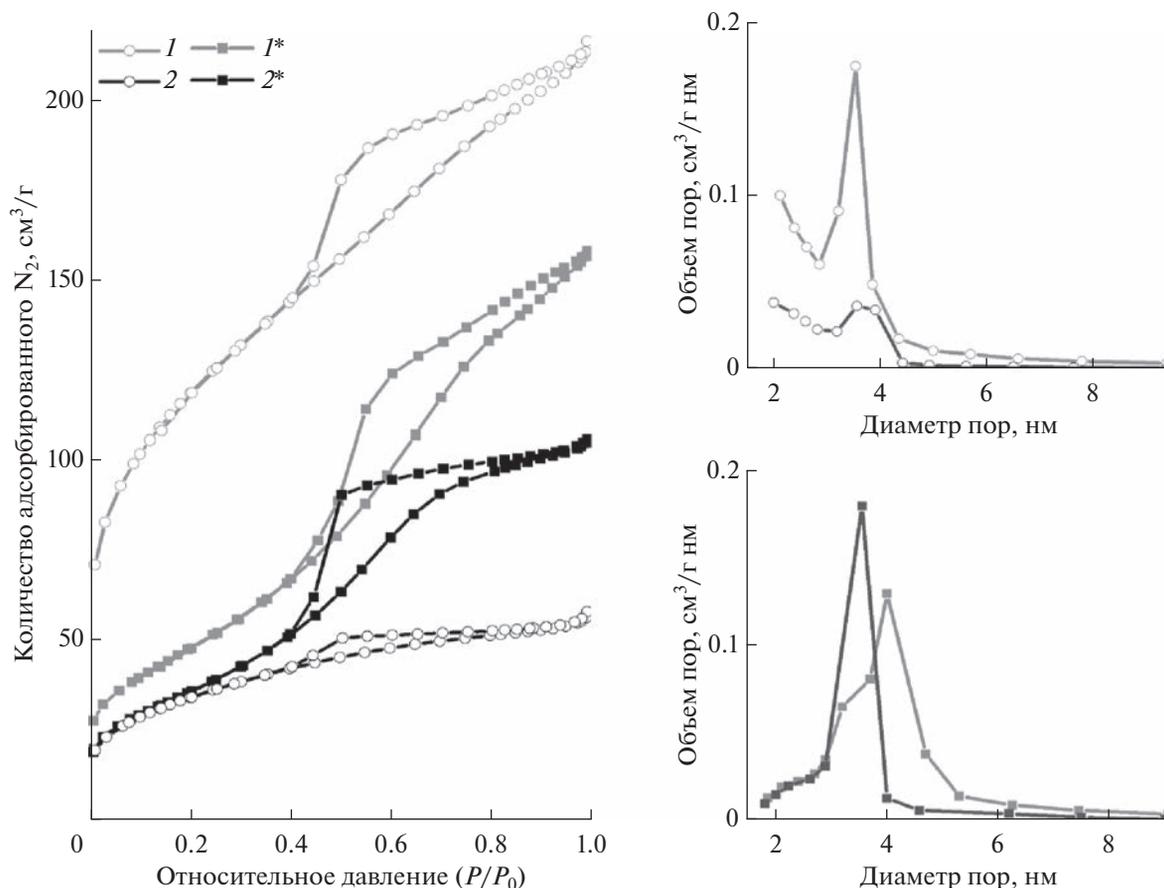


Рис. 3. Изотермы адсорбции-десорбции азота и распределение пор по размеру для порошков оксидов AlZr(Yb) с традиционной сушкой (1) и СВЧ сушкой (2) без прокаливания и с прокаливанием при 500°C (1*, 2*).

(2) сушками имеют близкие величины, а у красителя значения β и Γ_m даже выше значений образца 1, несмотря на снижение удельной поверхности образца 2. Это можно объяснить эффектом, сходным с явлением набухания: в водной среде щелевидные поры непрокаленного ксерогеля расширяются за счет сорбции анионоактивного красителя и анионов шестивалентного хрома. Величина адсорбции Γ_S образца AlZr(Yb) с СВЧ

сушкой существенно выше по сравнению с контрольным образцом 1 (рост в 4 раза для МО и в 3.4 раза для ДХ). У прокаленных образцов мы также видим повышенные показатели сорбции – рост β на 12% и рост Γ_m для образца 2* в сравнении с 1*. Увеличение сорбции красителя Γ_S составляет ~50%, а дихромат-ионов ~22%.

Анализируя характеристики длительной адсорбции тест-веществ на порошках оксидов

Таблица 2. Адсорбция метилоранжа (МО) и дихромат-ионов (ДХ) на порошках оксидов AlZr(Yb): степень извлечения вещества β в %, адсорбция, отнесенная к единице массы сорбента Γ_m (мкмоль/г) и к единице поверхности Γ_S (мкмоль/м²)

Способ сушки	До прокаливания						После прокаливания при 500°C					
	МО			ДХ			МО			ДХ		
	β	Γ_m	Γ_S	β	Γ_m	Γ_S	β	Γ_m	Γ_S	β	Γ_m	Γ_S
1. 180°C	62	11.6	0.027	70	114	0.267	76	14.2	0.081	71	119	0.675
2. СВЧ	75	13.9	0.111	70	114	0.912	85	15.9	0.121	79	129	0.870

Таблица 3. Кинетические параметры адсорбции МО и ДХ на порошках оксидов AlZr(Yb) до (1, 2) и после прокаливания (I^* , 2^*) в модели двухточечной адсорбции

Сорбат	Метиленовый оранжевый (МО)				Дихромат калия (ДХ)			
	1	2	I^*	2^*	1	2	I^*	2^*
Образец								
Γ_{\max} , мкмоль Γ^{-1}	9.7 ^a ; 6.0 ^b	7.2	1.9 ^a ; 2.6 ^b	7.9	7.9	5.8	27	15 ^a ; 31 ^b
W^0 , мкмоль Γ^{-1} мин ⁻¹	2.6 ^a ; 6.5 ^b	6.7	2.6 ^a ; 0.6 ^b	7.3	11	7.0	54	31 ^a ; 3.9 ^b
k_2 , Г мкмоль ⁻¹ мин ⁻¹	0.03 ^a ; 0.2 ^b	0.13	0.7 ^a ; 0.1 ^b	0.1	0.2	0.2	0.07	0.15 ^a ; 4×10^{-3b}

AlZr(Yb) с обычной (1) и СВЧ (2) сушкой можно сделать заключение о том, что прокалывание не снижает и даже повышает степень извлечения и сорбцию анионов красителя и Cr(VI). На значения β , Γ_m и адсорбционную способность единицы поверхности Γ_s образца с СВЧ сушкой прокалывание влияет меньше по сравнению с образцом 1.

Для исследования адсорбционной активности поверхности в начальной стадии взаимодействия адсорбат–адсорбент с наиболее активными и доступными центрами поверхности были получены кинетические зависимости адсорбции тест-молекул, которые имели нелинейный вид (рис. 4а, 4б). Уравнения формальной кинетики адсорбции первого и второго порядка по веществу А не соответствовали опытным данным, поэтому было проверено часто используемое в литературе уравнение (4) псевдо-второго порядка [21]. Данное уравнение является результатом интегрирования уравнения скорости $W = k_2(C_A)^0(C_s)^2$ поверхностного процесса $A(\text{раствор}) + 2s \rightarrow A(\text{адс})$ в предположении нулевого порядка по веществу А и двухточечной формы адсорбции, достигающей предельного значения Γ_{\max} с константой скорости k_2 . Линейный вид данного кинетического уравнения представлен формулой (5).

$$\Gamma = \frac{k_2 \Gamma_{\max} t}{k_2 \Gamma_{\max} t + 1}, \quad (4)$$

$$\frac{t}{\Gamma} = \frac{1}{k_2 \Gamma_{\max}^2} + \frac{t}{\Gamma_{\max}} = \frac{t}{W^0} + \frac{t}{\Gamma_{\max}}. \quad (5)$$

В координатах $t/\Gamma-t$ отрезок прямой, отсекаемый по оси ординат, равен обратному значению начальной скорости адсорбции W^0 . Линейные анаморфозы кинетических зависимостей адсорбции красителя и дихромат ионов также представлены на рис. 4 в, 4г, а значения параметров приведены в табл. 3. Видно, что модель двухточечной адсорбции соответствует экспериментальные данные, но для адсорбционных систем МО-1,

МО-1*, ДХ-2* на интервале до 10 мин имеется два линейных участка, что говорит о неоднородности центров быстрой адсорбции, поэтому в табл. 3 для этих систем указаны два значения Γ_{\max} , k_2 и W^0 с индексами ^a и ^b.

Непрокаленный и прокаленный образцы 1, I^* имеют два (а и б) типа центров быстрой адсорбции красителя. Максимальное содержание таких центров (значение Γ_{\max}) после прокалывания уменьшается в 5 раз (а) и 2.6 (б) раза, что объясняется снижением удельной поверхности сорбента (табл. 1). Однако, константа скорости адсорбции на центрах а (k_2^a) увеличивается в $0.7/0.03 = 23$ раза при снижении k_2^b в 2 раза. Только один тип центров быстрой адсорбции МО имеется у образца с СВЧ сушкой, и он устойчив к термообработке при 500°C, так как значения Γ_{\max} , k_2 и W^0 образцов 2 и 2^* практически одинаковые.

Другие результаты мы видим для адсорбции дихромат-ионов: образец 1 имеет один тип центров с увеличением после термообработки значений Γ_{\max} и W^0 в 3 и 5 раз соответственно и снижением k_2 в 3 раза. Неоднородность центров быстрой адсорбции ДХ характерна для образца, полученного с СВЧ сушкой. Сравнивая значения параметров кинетики адсорбции ДХ на образцах 2 и 2^* (центры а), можно отметить рост Γ_{\max} в 2.5 раза и W^0 в 4.5 раза после прокалывания с небольшим уменьшением константы скорости k_2 .

Полученные результаты указывают на то, что центры адсорбции органического и неорганического аниона, по-видимому, различные, и после термообработки при 500°C происходит их трансформация с изменением активности. В случае образцов без прокалывания возможно влияние на сорбцию остаточных нитрат-ионов и ионов NH_4^+ , которые после термообработки при 500°C удаляются.

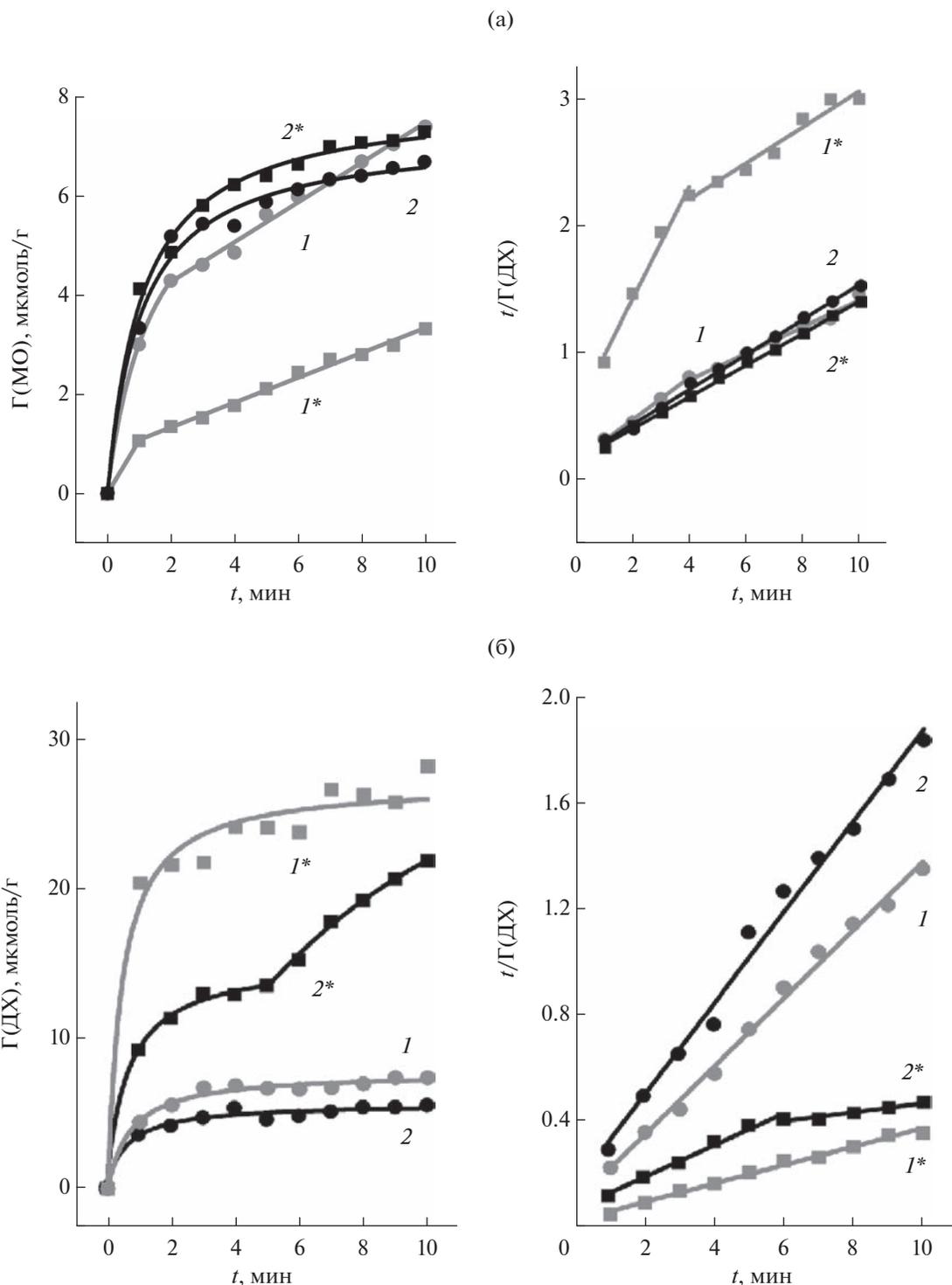


Рис. 4. Временные зависимости адсорбции Γ (мкмоль/г) красителя метиленового оранжевого (а) и дихромат-ионов (б) на порошках оксидов $\text{AlZr}(\text{Yb})$ с традиционной (1) и с СВЧ (2) сушками гидрогелей до (1, 2) и после прокаливании при 500°C (1^* , 2^*) и их линеаризация в координатах $t/\Gamma-t$ по модели двухточечной формы адсорбции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Порошки состава 35 мол. % $\text{Al}_2\text{O}_3-65\%[\text{ZrO}_2-3\% \text{Yb}_2\text{O}_3]$ были получены с использованием традиционного и СВЧ высушивания гидрогеля, син-

тезированного при температуре 10°C в присутствии поливинилпирролидона. Удельная поверхность ксерогеля с СВЧ сушкой формируется после прокаливании в отличие от контрольного образца с длительной сушкой при 180°C . Непро-

каленные и прокаленные оксидные сорбенты AlZr(Yb) с СВЧ сушкой, имеющие одинаковый с контрольным образцом диаметр пор ~4 нм, показали более высокие значения равновесной и динамической адсорбции из водной среды модельных поллютантов-ионов разной природы. Из кинетических данных следует, что молекулы красителя и ионы шестивалентного хрома координируются по модели двухточечной адсорбции (хемосорбции) и центры могут быть разной активности. В случае образцов с СВЧ сушкой первичные центры двухточечной хемосорбции дихромат-ионов однородные, но после прокаливания становятся неоднородными, при этом начальная скорость хемосорбции возрастает в 4.5 раза, а предельная адсорбция в 2.5 раза при сохранении значения константы скорости адсорбции. После прокаливания наблюдается 5-ти кратный рост этих показателей и для контрольного образца. Нанопористый, алюмоциркониевый аморфизированный и гидратированный оксид (35 мол. % Al₂O₃), полученный золь-гель методом при температуре 10°C с СВЧ сушкой и низкотемпературным прокаливанием (500°C), можно рассматривать как активный сорбент загрязнителей анионного типа.

Работа выполнена в соответствии с планом НИОКР секции “Адсорбционные явления” Научного совета РАН по физической химии на 2021 г., номер темы 21-03-460-18.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Alagarsamy A., Chandrasekaran S., Manikandan A.* // J. Molecular Structure. 2022. V. 1247. A. 131275.
2. *Меньшиков И.Е., Фомкин А.А., Цивадзе А.Ю., Школин А.В., Стриженов Е.М., Пулин А.Л.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2015. Т. 51. № 4. С. 345.
3. *Rana A., Qanungo K.* // Materials Today: Proceedings. 2021. V. 47. P. 19.
4. *Shehzad K., Ahmad M., Xie C. et al.* // J. Hazardous Materials. 2019. V. 373. P. 75–84.
5. *До М., Михаленко И.И.* // Успехи в химии и химической технологии. 2014. Т. 28. № 9(158). С. 58–60.
6. *Jha R., Jha U., Dey R.K. et al.* // Desalination and Water Treatment. 2015. V. 53. № 8. P. 2144–2157.
7. *Рутман Д.С., Торопов Ю.С., Плинер С.Ю.* Высокоогнеупорные материалы из диоксида циркония М.: Металлургия, 1985. 136 с.
8. *Kulebyakina A.V., Borika M.A., Kuritsyna I.E. et al.* // J. Crystal Growth. 2020. V. 547. A. 125808.
9. *Sonal S., Mishra B.K.* // Chemical Engineering J. 2021. V. 424. A. 130509.
10. *Hench L.L., West J.K.* // Chemical Reviews. 1990. V. 90. № 1. P. 33–72.
11. *Бакунов В.С., Беляков А.В., Лукин Е.С. и др.* // Оксидная керамика: спекание и ползучесть М. РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2007. 584 с.
12. *Мараракин М., Макаров Н., Вартамян М.* // Успехи в химии и химической технологии. 2017. Т. 31. № 3. С. 66–68.
13. *Presenda Á., Salvador M.D., Peñaranda-Foix F.L. et al.* // Ceramics International. 2015. V. 41. P. 7125–7132.
14. *Zuo F., Badev A., Saunier S. et al.* // J. European Ceramic Society. 2014. V. 34. P. 3103–3110.
15. *Zuo F., Carry C., Saunier S. et al.* // J. American Ceramic Society. 2013. V. 96. P. 1732–1737.
16. *Janney M.A., Kimrey H.D.* // Materials Research Society symposia proceedings. 1990. V. 189. P. 215–227.
17. *Подзорова Л.И., Ильичева А.А., Михайлина Н.А. и др.* // Перспективные материалы. 2017. № 2. С. 27–33.
18. *Подзорова Л.И., Ильичева А.А., Кутузова В.Е.* // Журн. неорганической химии. 2021. Т. 66. № 8. С. 1063–1069.
19. *Santos H., Ferreira J.A., Osiro D. et al.* // Applied Surface Science. 2020. V. 531. P. 147206.
20. *Вольхин В.В., Жарныльская А.Л., Леонтьева Г.В.* // Журн. неорганической химии. 2010. Т. 55. № 5. С. 723–728.
21. *Douven S., Paez C. A., Gommès C. J.* // J. Colloid and Interface Science. 2015. № 448. P. 437–450.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 532.135

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АСПЕКТ НАВОДОРАЖИВАНИЯ ПАЛЛАДИЯ

© 2023 г. В. А. Ломовской^а, *, Т. Р. Асламазова^а, В. А. Котенев^а, А. Ю. Цивадзе^а

^аФГБУН Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Ленинский проспект, 31, стр. 4, Москва, 119071 Россия

*e-mail: lomovskoy49@gmail.com

Поступила в редакцию 27.10.2022 г.

После доработки 25.12.2022 г.

Принята к публикации 11.01.2023 г.

С целью выяснения возможности контроля содержания и хранения водорода в поликристаллическом Pd использован метод внутреннего трения, позволяющий на основании анализа характеристик локальных диссипативных процессов установить взаимосвязь изменений структуры системы в процессе наводороживания и разводороживания металла. Повышение модуля твердого раствора палладия PdH_x вплоть до значений модуля Pd объяснено уменьшением постоянной кристаллической решетки вследствие выхода из нее атомов водорода. Метод внутреннего трения был также использован для анализа диссипативных процессов, протекающих в кадмии и меди, с целью оценки возможности их использования для модифицирования поверхности PdH_x для предотвращения десорбции атомов водорода с границы раздела “PdH_x–воздух”. Анализ спектров свидетельствует о возникновении возможности нарушения адгезионного контакта их поверхностных слоев и матрицы Pd при варьировании температурного и частотного режима, что определяет направление дальнейшего использования в качестве блокирующих покрытий высокотемпературных полимерных систем.

Ключевые слова: спектры внутреннего трения, твердый раствор водорода в палладии PdH_x, поверхностные слои кадмия и меди

DOI: 10.31857/S0044185623700419, **EDN:** SFTLDQ

ВВЕДЕНИЕ

Исследование взаимосвязи химической природы (строение, структура) системы с ее физико-механическими и физико-химическими характеристиками является основной задачей физико-химической механики.

В русле этого направления научный и практический интерес представляет система PdH_x, в которой растворение атомов водорода в структуре металлов приводит к значительному изменению физико-механических характеристик его твердых растворов относительно исходных обезводороженных структур Pd.

Исследование явлений захвата и растворения водорода в металлах можно проводить различными методами [1, 2]. Одним из них, наиболее информативным является метод внутреннего трения, позволяющий проводить анализ упругих и локально неупругих физико-химических характеристик в широком температурном диапазоне (от –150 до +500°С) при возбуждении свободно затухающего колебательного процесса в исследуемом образце, выводящий все структурные элементы совокупности структурно-кинетических подсистем, образующих исследуемую систему, из

состояния механического и термодинамического равновесия [3–6], как для композиционных систем, так и для поверхностных слоев и пленок [7, 8].

Благодаря высокой растворимости водорода в Pd исследуемая система PdH_x может рассматриваться как твердый раствор его атомов внедрения или замещения, что может сопровождаться упругими деформациями ГЦК палладиевой матрицы, особенно в поверхностной области на границе с внешней средой. В связи с этим представляет интерес исследование межфазных физико-химических и физико-механических характеристик этой системы в зависимости от содержания водорода [9].

Рассмотренные ранее возможности описания спектров $\lambda = f(T)$ [10, 11] позволяют определить вклад каждой структурно-кинетической подсистемы в соотношение упругой и неупругой характеристик во всей исследуемой системе, реагирующей на внешнее воздействие. Такое соотношение изменяет напряженно-деформирующую картину данной системы.

Большая подвижность атомов водорода в структуре металлов позволяет проводить исследование процессов диффузии и физико-химических характеристик поверхностных явлений вза-

имедействия водорода с металлами: распад молекул водорода и адсорбция на поверхности атомарного водорода.

Особый интерес для выработки теоретических основ синтеза метастабильных метал-водородных систем представляет обратный случай, когда начальное состояние водорода является атомарным, а конечное – молекулярным, что возможно проследить по экспериментальным спектрам внутреннего трения и по протеканию процессов неупругого сжатия-расширения поверхности при диффузионном проникновении атомов водорода в матрицу и обратно.

Целью данной работы является исследование возможности контроля изменения концентрации водорода в системе PdH_x по спектрам локальных потерь $\lambda = f(T)$, а также интенсификации процессов локальной температурной неупругости (дефектов модуля сдвига) – по температурному изменению частоты колебательного процесса, возбуждаемого в исследуемой системе, на изменение физико-механических и физико-химических характеристик как локальных процессов неупругости, так и всей системы в целом. Кроме того, проведено модифицирование поверхности палладия слоями кадмия и меди с целью в перспективе использовать модифицированные образцы твердого раствора палладия для предотвращения десорбции атомов водорода с границы раздела “ PdH_x –воздух”, а следовательно, и блокирования процессов десорбции. Для этого получены спектры локальных потерь $\lambda = f(T)$, а также локальной температурной неупругости (дефектов модуля сдвига) – по температурному изменению частоты колебательного процесса для образцов кадмия и меди, таких же размеров как палладий, а также комбинированных образцов ($\text{Pd} + \text{Cu}$) и ($\text{Pd} + \text{Cu} + \text{Cd}$), где Cu и Cd наносились на образцы Pd .

Исследования $\lambda = f(T)$ и $\nu = f(T)$ показывают их существенное различие для моно- и поликристаллических структур металлических систем.

В монокристаллических бездефектных системах спектры внутреннего трения $\lambda = f(T)$ представляют собой температурную зависимость интенсивности диссипативных потерь, состоящую из двух температурных областей: низкотемпературной области {где $\lambda \approx \text{const}$, т.е. $\lambda \neq f(T)$ } и высокотемпературной области, описываемой в первом приближении следующим соотношением:

$$\lambda \approx A \exp\left(\frac{U}{kT}\right), \quad (1)$$

где A – постоянный коэффициент ($A \approx \lambda$ при $T \rightarrow \infty$); U – энергия активации процессов смещения структурных элементов кристаллической

решетки (атомов внедрения, замещения и т.п.) около положения равновесия с переходом через потенциальный барьер; T – температура; k – постоянная Больцмана.

Температурная зависимость частоты $\nu = f(T)$ для монокристаллических систем также состоит из двух областей: низкотемпературной области (очень слабо зависящей от температуры, где ν снижается при повышении температуры ~2% на каждые 100 град) и высокотемпературной области (где частота снижается по экспоненциальной зависимости:

$$\nu \approx B \exp\left(-\frac{\theta}{\tau}\right), \quad (2)$$

где $B \approx 10^{12-13}$ Гц – постоянный коэффициент; θ – период колебательного процесса; τ – время релаксации, соответствующее времени перехода структурно-кинетической единицы через потенциальный барьер высотой U и разделяющий положение термодинамического и механического равновесия.

Зависимости $\lambda = f(T)$ и $\nu = f(T)$ для бездефектных монокристаллических систем представляют собой фон внутреннего трения [12].

Таким образом, в низкотемпературных областях фона исследуемая система реагирует на внешнее воздействие упруго в гуковском модельном приближении, а в высокотемпературных областях неупруго – в максвелловском модельном приближении.

В поликристаллических системах спектр $\lambda = f(T)$ значительно усложняется и представляет собой совокупность фона внутреннего трения и налагаемых на него пиков локальных по температуре диссипативных потерь различной интенсивности.

Температурная зависимость частоты $\nu = f(T)$ также претерпевает весьма существенные изменения, связанные с аномальными отклонениями реальной зависимости от фоновой, снижающейся на 2% на каждые 100 градусов.

Эти аномальные отклонения (резкое снижение или резкое повышение) температурной зависимости наблюдается в тех локальных температурных интервалах, где на спектре внутреннего трения наблюдаются пики диссипативных потерь.

Именно эти аномальности позволяют определить механизм внутреннего трения для каждого диссипативного пика на спектре $\lambda = f(T)$, т.е. для определенных структурно-кинетических подсистем, элементы которых в этих температурных интервалах реагируют на внешнее воздействие неупруго [13].

Кроме того, эти аномальности в поведении частоты на температурной зависимости $\nu = f(T)$ позволяют определить так называемый локальный дефект модуля сдвига ΔG для каждого температурного интервала этой аномальности, т.е. определить не только локальное температурное изменение модуля сдвига, но и величину модуля сдвига всей исследуемой системы как совокупности квазинеzáвисимых структурно-кинетических подсистем. Это, в свою очередь, позволяет определить прочность образцов, учитывая, что она (следовательно, и жесткость) определяется совокупностью значений модуля сдвига материала исследуемого поликристаллического образца.

Теоретический анализ взаимосвязи частоты колебаний и дефекта модуля (как локального, так и всей системы в целом) подробно изложено в наших предыдущих работах [14–16].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования использовали плоские образцы палладия размером 45×0.5 мм и толщиной 110 мкм. Перед электролитическим наводороживанием образцы подвергали предварительной подготовке:

- прокатыванию до необходимой толщины;
- травлению в концентрированной HNO_3 при 300 К в течение 20 мин;
- отжигу в вакууме при $T = 873$ К в течение 2 ч с последующим охлаждением (3 К/мин).

Электролиз образцов проводили в ячейке (с разделенным катодным и анодным пространствами) в 1 М растворе гидроксида натрия при плотности тока (10 мА/см^2) до достижения в Р-катоде.

Контроль концентрации водорода при различных температурах и естественном старении предварительно наводороженных образцов, а также после проведения исследований по внутреннему трению проводили, используя метод электрохимического наводороживания при подаче на образец палладия потенциала окисления водорода. Остаточный водород определяли количественно экстраполяцией зависимости “ток–время”. Более точное определение концентрации остаточного водорода осуществляли вакуумно-десорбционным методом [17, 18].

Для исследования возможности блокирования процессов десорбции атомов водорода с границы раздела “ PdH_x –воздух” применялись образцы меди и кадмия, таких же размеров как палладий, а также комбинированные образцы ($\text{Pd} + \text{Cu}$) и ($\text{Pd} + \text{Cu} + \text{Cd}$). Покрытие на палладиевую основу наносилось электролитическим методом. Толщина слоя составляла 0.3 мкм, а слоя – 1 мкм.

Спектры внутреннего трения и температурно-частотные зависимости снимались в температурном интервале от -150 до $+500^\circ\text{C}$ с применением динамического релаксационного метода [19–22], который позволяет получать развертку свободно затухающего колебательного процесса, протекающего в исследуемой системе при импульсном возбуждении на горизонтальном крутильном маятнике, устройство которого подробно описано в работе [19].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее было установлено [11], что на спектре внутреннего трения твердого раствора при различной концентрации атомов водорода (x) в режиме свободных затухающих крутильных колебаний имеется три пика диссипативных потерь, которые можно отнести исключительно к диссипативным потерям палладия, так как эти пики сохраняются на спектре после выхода водорода в результате нагревания образца.

Также показано, что при введении примесного водорода в кристаллическую решетку в концентрации $x = 0.05$ сопровождается возникновением двух значительно более интенсивных, взаимно перекрывающихся диссипативных процессов в интервале от 60 до 240°C : высокотемпературный пик и пик более низкой температуры. Кроме того, наблюдается возникновение еще двух пиков при 20 – 60°C , связанных с введением примесного водорода.

Дальнейшее увеличение концентрации водорода до $x = 0.1$ сопровождается смещением α - и β -пиков в область более низких температур. При этом форма α - и β -пиков становится более сложной, что свидетельствует о наличии в твердом растворе палладия несколько структурно-кинетических подсистем, различно реагирующих на одинаковое внешнее деформирующее воздействие.

Дальнейшее увеличение концентрации водорода до $x = 0.2$ свидетельствует об изменении соотношения интенсивностей α - и β -пиков со значительным ростом последнего.

Представляет интерес зависимость интенсивности диссипативных потерь, соответствующих температуре ее максимального значения, и энергии активации для α - и β -процессов от концентрации атомов водорода (рис. 1) [11, 23]. Видно, что максимум потерь α -процесса наблюдается при 0.1%, а β -процесса при $x = 0.2\%$. Таким образом, снижение интенсивности подвижности в α -фазе при $x > 0.1\%$ сопровождается увеличением интенсивности подвижности атомов водорода в β -фазе. При концентрациях $x > 0.5\%$ интенсивность потерь в обеих фазах приближается к постоянной величине.

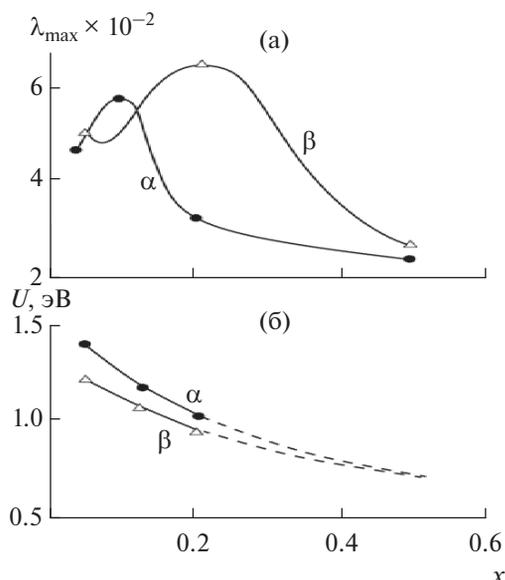


Рис. 1. Концентрационная зависимость интенсивности потерь (а) и энергии активации (б) локальной подвижности атомов водорода в палладиевой матрице для α - и β -процессов. [11, 23].

Энергию активации процессов подвижности атомов водорода в обеих фазах, дискретное время релаксации $\tau_i \equiv \tau_{i_{\max}}$ и предельную частоту колебания атомов водорода в октаэдрических междоузлиях рассчитывали по уравнениям, подробно изложенным в работах [14–16, 19, 20, 22], в соответствии с представлениями релаксационной спектроскопии (соотношения Деборы [24], модели стандартного линейного тела [25]).

Из рис. 1 видно снижение интенсивности максимумов потерь при концентрации атомов внедрения водорода $x = 0.1\%$ для α -фазы и $x = 0.2\%$ для β -фазы, при этом энергия активации процессов подвижности атомов водорода для обеих фаз монотонно снижается при повышении его концентрации.

Основываясь на данных [2, 11, 23], можно заключить, что спектры внутреннего трения соответствуют диссипативным процессам, протекающим в палладиевой матрице при ее насыщении различной концентрацией водорода.

Таким образом, примесные атомы внедрения могут находиться как в структуре α -фазы, так и β -фазы и представляют собой две модифицирующие структурно-кинетические подсистемы. В результате этого твердые растворы PdH_x это металл-водородная система, включающая в себя, по крайней мере, три структурные подсистемы: агрегатную (матрица палладия) и две модифицирующие подсистемы (атомы внедрения в обеих фазах).

При разных температурах эти подсистемы по-разному реагируют на внешнее воздействие. Поэтому соответствующие обеим фазам релаксационные d_H -процессы, связанные с подвижностью атомов водорода в матрице палладия, характеризуются своими квази-упругими характеристиками, которые проявляются при исследовании локальной неупругости и дефекта модуля всей системы. Дефект модуля системы обуславливается неупругой реакцией атомов водорода при перемещении в упруго реагирующей матрице палладия при внешнем механическом воздействии на всю систему. В области температур d_H -пиков потерь на спектре $\lambda = f(T)$ системы PdH_x , помимо локальной подвижности атомов водорода из одной октаэдрической позиции в другую октаэдрическую позицию в пределах одной или двух координационных сфер, имеет место трансляционное движение этих атомов. Трансляционное или диффузионное перемещение атомов водорода внедрения приводит к их выходу с поверхности системы PdH_x и, как следствие, к обезводороживанию гетерогенного твердого раствора в поликристаллический металлический палладий [11, 23].

Принимая во внимание работу [11], твердый раствор PdH_x может быть охарактеризован структурой изотропно расширенной ГЦК-решетки матрицы палладия, в которую встраиваются атомы водорода. Все атомы внедрения водорода в решетку палладия занимают октаэдрические позиции. Кристаллическая решетка Pd может иметь как точечные дефекты в виде вакансий и атомов внедрения, так и линейные дефекты дислокации, где также локализуются атомы водорода [26].

Исследование спектров внутреннего трения твердого раствора палладия показало [8, 19], что после одного цикла нагрева системы (независимо от концентрации водорода в растворе) до температур 250–300°C атомы водорода полностью покидают ГЦК решетку палладия [11, 17].

По результатам работ [1, 11, 17] предполагается, что проникновение водорода из газовой фазы в кристаллическую решетку палладия происходит в 3 этапа: 1 – хемосорбция молекул водорода на поверхности палладия; 2 – диссоциация хемосорбированных молекул водорода; 3 – переход атомов водорода внутрь матрицы, т.е. в объем ГЦК решетки палладия.

Десорбция водорода из решетки должна проходить эти же этапы, но в обратном порядке [11, 17]. Скорость десорбции атомов водорода из объема палладия увеличивается при повышении температуры. При 180°C водород десорбируется полностью из объема матрицы в течение 1–2 мин.

Особый интерес представляет вопрос изменения прочностных характеристик матрицы палладия при ее наводороживании. Учитывая связь между прочностными характеристиками в виде

совокупности геометрических характеристик матрицы палладия и модуля упругости (сдвига кристаллической системы палладия), эти изменения могут быть количественно определены с помощью дефектов модуля сдвига ΔG , определяемых из экспериментальных зависимостей $v = f(T)$.

Установлено различие в спектрах внутреннего трения и модуля сдвига G для поликристаллического палладия и твердого раствора внедрения PdH_x в интервале температур от -150 до 500°C [27].

Так, спектр $\lambda = f(T)$ для исходного и/или обезводороженного поликристаллического палладия в интервале температур представляет собой, в первом приближении, фон внутреннего трения без наличия каких-либо существенных пиков диссипативных потерь при температурах от -150 до 250°C и области резкого роста фона в интервале от 250 до 500°C . В обеих температурных областях металлический палладий находится в твердом агрегатном состоянии, и его реакция на внешнее воздействие является упругой. Учитывая, что длина волны механического деформирующего воздействия на поликристаллический палладий значительно превосходит межатомное расстояние, данная система может рассматриваться как непрерывный сплошной континуум.

В первой температурной области зависимости $G = f(T)$ для исходного кристаллического палладия линейно и монотонно уменьшается от 50.8 до 47.1 ГПа при повышении температуры. Во второй температурной области снижение модуля при повышении температуры отклоняется от линейной зависимости кристаллической структуры. Эта область соответствует области спектра внутреннего трения, на которой наблюдается пик потерь, связанный с междолинной подвижностью. Отклонение экспериментального значения модуля от теоретического обусловлено реакцией на внешнее воздействие элементов модифицирующей структурной подсистемы.

Описание этой системы возможно с позиции реакции на внешнее воздействие одномерного гармонического осциллятора с диссипативными потерями в виде:

$$m\ddot{G}(\omega, \eta) + 2m\eta\dot{G}(\omega) + (m\eta^2 + k)G(\omega) = F \exp(-i\omega t), \quad (3)$$

где η – диссипативный коэффициент $\eta > 0$; $F \exp(-i\omega t)$ – внешнее воздействие; k – силовой коэффициент.

Введение в уравнение колебательного процесса наряду с упругим силовым коэффициентом (k) еще и диссипативный коэффициент η позволяет отнести процесс реакции осциллятора на внешнее возмущенное воздействие, как к процессу механически обратимому, но термодинамически необратимому. Кроме того, введение коэффици-

ентов k и η позволяет ввести в рассмотрение их отношение.

В проведенных ранее исследованиях внутреннего трения предполагалось, что фон внутреннего трения обусловлен вакансионным механизмом подвижности [2]. Тогда процесс, вызывающий появление фона, является релаксационным (d_V -процесс). Время релаксации в этом случае может быть представлено в виде соотношения, аналогичному максвелловскому соотношению:

$$\tau_{\text{фон}} = \frac{\eta_{\text{фон}}}{k_{\text{фон}}}. \quad (4)$$

Учитывая, что число вакансий экспоненциально зависит от температуры, то и $\tau_{\text{фон}} = f(T)$, $\eta_{\text{фон}} = f(T)$, $k_{\text{фон}} = f(T)$ тогда и феноменологически данный фон может быть описан как реакция вязкоупругой модели Максвелла на внешнее гармоническое воздействие в виде:

$$\begin{aligned} \lambda_{\text{фон}} &= \frac{1}{\omega\tau_{\text{фон}}} = \frac{1}{2\pi\nu\tau_{0\text{фон}} \exp\left(\frac{U}{kT}\right)} = \\ &= \frac{1}{2\pi\nu \left(\frac{\eta_{0\text{фон}}}{k_{0\text{фон}}}\right) \exp\left(\frac{U}{kT}\right)}, \end{aligned} \quad (5)$$

где $\nu = \omega/2\pi$, Гц – частота внешнего воздействия; $\tau_{\text{фон}}$ и $\tau_{0\text{фон}}$ – время релаксации элементов вызывающих появление фона диссипативных потерь на спектре $\lambda = f(T)$ и время соответствующее периоду колебаний элементов этой структуры исследуемой системы на дне потенциальной ямы соответственно; U , eV – энергия активации процесса; k постоянная Больцмана; T – температура.

Обращает внимание то, что зависимость $G = f(T)$ для твердого раствора PdH_x может быть разделена на четыре области [2, 11, 23]:

- первая область от -150 до 100°C , в которой модуль кристаллической структуры монотонно уменьшается от 48.4 до 46.4 ГПа при повышении температуры;
- вторая область от 100 до 170°C , где наблюдается еще один излом на зависимости $G = f(T)$ и снижение модуля до 43.8 ГПа при повышении температуры;
- третья область от 170 до 350°C , в которой модуль возрастает до 49.7 ГПа;
- четвертая область от 350 до 500°C , где снижение модуля отклоняется от линейной зависимости при повышении температуры и обнаруживается совпадение с зависимостью исходной обезводороженной системы палладия.

Температурные зависимости $G = f(T)$ на третьем и четвертом интервалах для твердого раство-

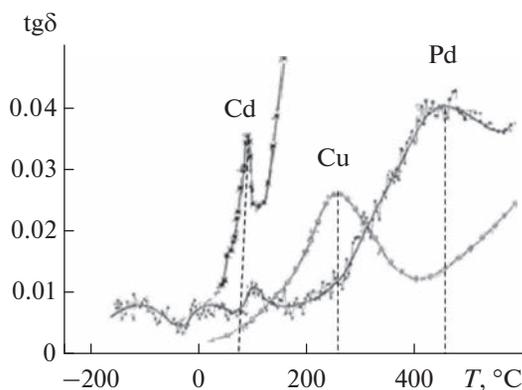


Рис. 2. Спектры внутреннего трения: поликристаллического Pd (кривая 1); отожженный образец поликристаллического Cd (кривая 2) – отжиг при 175°C в течение 60 мин; отожженный образец поликристаллического Cu (кривая 3) – отжиг при 778°C в течение 60 мин.

ра PdH_x совпадают с аналогичной зависимостью металлической системы Pd.

Исследование показывает, что при нагреве PdH_x пики потерь, связанные с подвижностью атомов водорода в обеих фазах, исчезают. Спектр практически совпадает со спектром кристаллического палладия. То же самое имеет место и для зависимости $G = f(T)$. Это указывает на то, что при нагреве ускоряется процесс диффузии атомов водорода внутри системы PdH_x к поверхности с дальнейшим выходом из твердого раствора, т.е. имеет место самопроизвольный возврат системы из твердого раствора в поликристаллическую систему палладия. Такой переход сопровождается аномальной зависимостью модуля упругости PdH_x в интервале температур первой области на зависимости $G = f(T)$, для которой характерны меньшие значения модуля, чем значения в аналогичной области температур для ГКЦ структуры металлического палладия как исходного, так и обезводороженного. Такое поведение зависимости $G = f(T)$ согласуется с тем, что повышение содержания водорода приводит к увеличению постоянной решетки:

$$\varepsilon = \frac{\Delta a}{a_0} = \frac{1}{3} x \frac{\Delta \vartheta}{\Omega}, \quad (6)$$

где $\frac{\Delta a}{a_0}$ – относительное концентрационное изменение постоянной решетки; x – концентрация атомов водорода; $\Delta \vartheta$ – изменение объема твердого раствора PdH_x на один атом примеси; Ω – средний объем на один атом палладия. Увеличение постоянной решетки в свою очередь приводит к снижению сил связи между атомами, а следова-

тельно, и дефекта модуля сдвига согласно соотношению [28–32]:

$$\Delta G = A \frac{\gamma_0 \left(\frac{\partial K}{\partial \varepsilon} \right) C_p T}{3V_M K_0}, \quad (7)$$

где $A = 1/\sqrt{8.5}$ – коэффициент, зависящий от типа модуля упругости; γ_0 – постоянная Грюнайзена; C_p – теплоемкость; V_M – молярный объем; K_0 – модуль объемного сжатия при $T = 0^\circ\text{C}$; ε – относительная деформация.

Экспериментальное определение температурной зависимости модуля сдвига $G = f(T)$ твердого раствору PdH_x в области II показывает его аномальное уменьшение при повышении температуры, что связано с дефектом модуля и пиком диссипативных потерь на спектре внутреннего трения, обусловленными диффузионной подвижностью примесных атомов водорода в α - и β -фазах. Расчет дефекта модуля упругости по соотношению (7) показывает плавное снижение последнего при увеличении температуры в системе твердого раствора PdH_x .

Таким образом, при температурах после прохождения d_H -процессов наблюдается аномальное повышение модуля системы вплоть до значений модуля исходного палладия, что объясняется уменьшением постоянной кристаллической решетки вследствие выхода из нее атомов водорода. После выхода из структуры атомов водорода температурная зависимость модуля обезводороженной системы совпадает с аналогичной зависимостью исходного поликристаллического палладия.

С целью выяснения перспективной возможности блокирования выхода водорода из его твердого раствора в палладии PdH_x далее исследованы спектры внутреннего трения с учетом спектров для кадмия и меди, которые используются в качестве поверхностных покрытий PdH_x .

На рис. 2 представлены спектры $\lambda = f(T)$ для поликристаллического палладия (кривая 1); кадмия (кривая 2) и меди (кривая 3). Видно, что они характеризуются различным набором пиков локальных диссипативных потерь различной интенсивности, находящихся в различных температурных интервалах.

Полученные спектры $\lambda = f(T)$ показывают, что система поликристаллического Pd имеет большее число локальных диссипативных процессов различной интенсивности, расположенных в различных интервалах температур. Максимальную интенсивность и температурный интервал проявления пика диссипативных потерь на спектре $\lambda = f(T)$ имеет r_{Pd} -процесс, связанный с процессом вязкого смещения зерен кристалличе-

ской структуры в поле механических напряжений, возникающих в системе в режиме свободно затухающего колебательного процесса. Температура максимума в пике потерь этого процесса равна $T_{max} = 450^{\circ}\text{C}$. Аналогичный процесс в Cu имеет меньшую интенсивность и расположен в более низком интервале температур ($T_{max} = 250^{\circ}\text{C}$). Для Cd этот процесс имеет интенсивность ниже, чем у Pd, но выше, чем у Cu, ($T_{max} = 81^{\circ}\text{C}$).

Обнаруженные пики диссипативных потерь накладываются на фон внутреннего трения (штриховые линии для каждой системы), имеющих различную величину интенсивности и различные температуры перехода от линейной к нелинейной зависимости.

Нанесение покрытий на образец поликристаллического палладия в виде равномерных поочередных поликристаллических слоев сначала Cu, а Cd может привести к существенному изменению спектра композитной системы относительно спектра отдельных компонентов. На рис. 3 приведен спектр внутреннего трения комбинированной системы Pd + Cu + Cd. При его сравнении со спектром рис. 2 видно, что температурное положение диссипативных процессов практически не изменилось, однако их интенсивность возросла в системе Cu (до величины сравнимой с потерями упругости Pd палладиевой системы за счет зерно-граничного процесса подвижности) и резко снизилась в системе Pd. Если учесть, что именно эти процессы будут играть основную роль при возникновении процесса десорбции атомов водорода из структурной композитной системы (Pd–Cu–Cd), то появляется теоретическая возможность ступенчатого процесса выделения водорода различной интенсивности: при температуре 81°C (относительно слабое выделение) за счет слоя кадмия; при температуре 250°C за счет слоя меди; при 450°C за счет основной массы Pd.

Однако следует отметить, что этот процесс выделения будет скорее всего носить нелинейный характер и очень сильно зависеть от последовательности нанесения барьерных слоев и их толщины. Однако в любом случае появляется возможность регулирования в определенных пределах процесса десорбции атомов водорода, при этом следует учитывать один очень важный аспект, связанный с целостностью контейнеров Pd с нанесенными покрытиями: поглощение водорода в структуре Pd приводит к весьма значительному увеличению геометрических размеров контейнера, а выделение водорода к уменьшению, что приведет к возможному существенному нарушению адгезионного контакта между слоями отдельно и от матрицы контейнера в целом. Данный вопрос требует весьма тщательной проверки

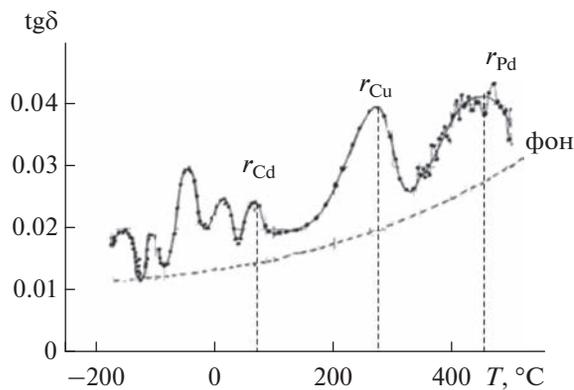


Рис. 3. Спектры внутреннего трения комбинированной системы (Pd + Cu + Cd).

и отработки процесса синтеза композитного контейнера.

В связи с этим особый интерес могут представить дальнейшие исследования с применением в качестве блокирующих поверхностных покрытий высокотемпературных полимерных систем.

Расчет фона внутреннего трения в соответствии с соотношением (5) показывает, что теоретическая кривая фона лишь качественно и весьма приближенно может быть сопоставлена с экспериментальным фоном внутреннего трения в поликристаллическом палладии. Это может быть следствием того, что механизм структурно-кинетической подвижности, обуславливающий появление фона, является гораздо более сложным, чем вакансионный. Фон внутреннего трения может быть описан с позиции, представляющей аддитивную реакцию на внешнее воздействие каждой отдельной структурно-кинетической подсистемы, входящей в данную систему [10, 11]. В этом случае фон системы, состоящей из n -го количества структурных подсистем, определяется в виде:

$$\begin{aligned} \lambda(T)_{\text{фон}} &= \lambda(T)_{\text{агр}} + \lambda(T)_{i,\text{мод}} = \\ &= \lambda(T)_{\text{агр}} + \sum_{i=1}^n \lambda(T)_{i,\text{мод}}, \end{aligned} \tag{8}$$

где $\lambda(T)_{\text{агр}}$ – реакция агрегатной структурной подсистемы; $\sum_{i=1}^n \lambda(T)_{i,\text{мод}}$ – сумма реакций локальных x структурных подсистем.

Выделение реакции агрегатной подсистемы из совокупности всей системы вызвано тем, что данная система является формообразующей. Для системы PdH_x агрегатной подсистемой является кристаллическая решетка палладия. Модифицирующие подсистемы не образуют кристаллической структуры в системе, а агрегатная подсистема образует. Соответственно этому и модуль

упругости всей системы G_C аддитивно складывается из модуля упругости агрегатной подсистемы и суммы коэффициентов упругости k_i локальных модифицирующих подсистем, т.е.:

$$G_C = G_{ijkl} + \sum_{i=1}^n k_i. \quad (9)$$

Таким образом, принимается гипотеза о том, что модуль всей системы не является модулем G_{ijkl} одной подсистемы — агрегатной или модифицирующей глобально. При этом следует отметить, что в отличие от анизотропии модуля агрегатной кристаллической подсистемы, локальные коэффициенты упругости k_i следует рассматривать как изотропные коэффициенты. Это вызвано тем, что модифицирующие структурные подсистемы, входящие в исследуемую систему, не образуют свою локальную кристаллическую структуру в отличие от агрегатной подсистемы. Таким образом, модуль упругости системы PdH_x зависит от температуры, степени упорядоченности всей системы, направления кристаллографических осей агрегатной подсистемы палладия, степени дефектности агрегатной подсистемы, вызываемой атомами примеси и влияющими на межатомные взаимодействия между атомами кристаллической решетки агрегатной подсистемы.

Авторы выражают благодарность старшему научному сотруднику Института Б.Ф. Ляхову за подготовку наводороженных образцов палладия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Водород в металлах. В 2х томах, под ред. Г. Аелефельда и И. Фелькля. Пер. с англ. Изд. М.: Мир, 1981.
2. *Levis F.A.* The Palladium Hydrogen System. L., N.Y.: Acad.Press. 196. 178 p.
3. *Ломовской В.А.* // Научное приборостроение. 2019. Т. 29. № 1. С. 33.
4. *Ломовской В.А.* // Материаловедение. 2004. № 2. С. 3.
5. *Ломовской В.А.* // Материаловедение. 2007. № 3. С. 3.
6. *Ломовской В.А.* // Материаловедение. 2007. № 4. С. 3.
7. *Асламазова Т.Р., Котенев В.А., Ломовская Н.Ю., Ломовской В.А., Цивадзе А.Ю.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2021. Т. 57. № 4. С. 417–424.
8. *Асламазова Т.Р., Ломовская Н.Ю., Котенев В.А.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2022. Т. 58. № 2. С. 207–215.
9. *Ляхов Б.Ф., Котенев В.А.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2022. Т. 58. № 5. С. 556–560.
10. *Ломовской В.А., Ляхов Б.Ф., Ломовская Н.Ю., Цивадзе А.Ю.* // Докл. РАН. 2006. Т. 411. № 2. С. 211.
11. *Горшков А.А., Ломовской В.А.* // Механика твердого тела. Изв. РАН. 2009. № 4. С. 183.
12. *Постников В.С.* Внутреннее трение в металлах. М., Наука, 1969. 330 с.
13. *Ломовской В.А.* Современные проблемы физической химии наноматериалов. Под ред. А.Ю. Цивадзе. М.: Граница. 2008. С. 287.
14. *Асламазова Т.Р., Котенев В.А., Ломовская Н.Ю., Ломовской В.А.* // Теоретические основы химической технологии. 2020. Т. 54. № 1. С. 10.
15. *Асламазова Т.Р., Котенев В.А., Ломовской В.А., Цивадзе А.Ю.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55. № 1. С. 65–71.
16. *Асламазова Т.Р., Котенев В.А., Ломовской В.А., Цивадзе А.Ю.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2020. Т. 56. № 5. С. 499.
17. *Липсон А.Г., Ляхов Б.Ф., Саков Д.М., Дерягин Б.В.* // Физика твердого тела. 1973. Т. 36. № 12. С. 3607.
18. *Lyakhov, B.F., Kotenev, V.A.* // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2022. V. 58. P. 633–638.
19. *Ломовской В.А.* // Научное приборостроение. 2019. Т. 29. № 1. С. 33.
20. *Бартенев Г.М., Ломовской В.А., Ломовская Н.Ю.* // Высокомолекуляр. соед. 1994. Т. 36. № 9. С. 1529.
21. *Тагер А.А.* Физикохимия полимеров (Физическая химия полимеров). М.: Научный мир. 2007. 545 с.
22. *Валишин А.А., Горшков А.А., Ломовской В.А.* // Известия РАН. Механика твердого тела. 2011. № 2. С. 169.
23. *Ломовской В.А., Ляхов Б.Ф., Ломовская Н.Ю., Беляев Б.Г.* // Журнал физической химии. 2008. Т. 82. № 8. С. 1571.
24. *Петрухин А.А., Ломовской В.А.* // Материаловедение. 2001. № 3. С. 3.
25. *Ломовской В.А.* // Неорганические материалы. 1999. Т. 35. № 9. С. 1125.
26. *Ляхов Б.Ф., Котенев В.А., Цивадзе А.Ю.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2022. Т. 58. № 1. С. 33–37.
27. *Lomovskoi V.A., Lyakhov B.F., Lomovskaya N.Yu., Belyaev E.G.* // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2010. V. 46. № 3. P. 375.
28. *Frieske H., Wicke E.* // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1973. Bd. 77. S. 50.
29. *Wicke E., Nerst G.H.* // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1964. Bd. 68. S. 224.
30. *Ruffa A.R.* // Phys. Rev. Solid State. 1977. V. 16. № 6. P. 2504.
31. *Драпкин Б.М.* // Изв. АН СССР. Металлы. 1976. № 1. С. 115.
32. *Драпкин Б.М.* // Изв. АН СССР. Металлы. 1980. № 3. С. 193.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ
НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 544.654.2

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ
И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНОЙ
СИСТЕМЫ Ti–Co–Ni

© 2023 г. А. Ф. Дресвянников^а, *, Л. Е. Калугин^а

^аКазанский национальный исследовательский технологический университет,
ул. Карла Маркса, 68, Казань, 420015 Россия

*e-mail: a.dresvyannikov@mail.ru

Поступила в редакцию 12.11.2021 г.

После доработки 11.02.2022 г.

Принята к публикации 24.02.2022 г.

Методами рентгенофазового анализа, растровой электронной микроскопии и оже-спектроскопии изучены особенности совместного выделения элементных кобальта и никеля на поверхности титана различной дисперсности из водных растворов. Установлено, что в процессе осаждения на микрочастицах титана образуются интерметаллиды, фазовый состав которых зависит от предыстории и размера частиц исходного порошка титана: интерметаллид CoNi формируется преимущественно на поверхности частиц дисперсного титана марки ПТМ, интерметаллид Co₃Ni – на поверхности частиц дисперсного титана марки ПТК-1. Показано, что удельная поверхность, общий объем и средний диаметр пор сформированных систем Ti–CoNi и Ti–Co₃Ni превосходят аналогичные показатели исходных образцов дисперсного титана ПТМ-1 и ПТК-1.

Ключевые слова: титан, кобальт, никель, формирование, дисперсные системы, интерметаллиды

DOI: 10.31857/S0044185623700390, EDN: SFSUFW

ВВЕДЕНИЕ

Дисперсные системы “титан–металлы семейства железа” представляют интерес как предшественники объемных материалов с памятью формы, катализаторы, накопители водорода, порошковые материалы аддитивных технологий и пр. Как правило, их получают из расплавов или механохимическим методом [1, 2]. Однако данные подходы весьма энергозатратны, поэтому в некоторых случаях удобно применять химические (электрохимические) способы формирования таких систем, например, электрохимическое выделение. При этом следует отметить, что электрохимическое соосаждение металлов на поверхности титана до сих пор является одной из малоизученных областей электрохимии. В этой связи целью настоящей работы является изучение особенностей выделения металлов семейства железа (кобальта и никеля) на поверхности титана различной дисперсности из водных растворов методами рентгенофазового анализа, растровой электронной микроскопии и оже-спектроскопии.

В качестве исходных материалов для синтеза дисперсных систем Ti–Co–Ni использовали титановые порошки марки ПТМ-1 ($d \approx 50 \pm 20$ мкм)

и ПТК-1 ($d \approx 900 \pm 100$ мкм), которые получают гидридно-кальциевым способом согласно ТУ 14-22-57-92.

Данные порошки имеют иррегулярную (неправильную) форму зерен и развитую структуру поверхности (рис. 1).

Осаждение кобальта и никеля на поверхности дисперсного титана марок ПТМ-1 ($d \approx 50 \pm 20$ мкм) и ПТК-1 ($d_{\text{ПТК}} \approx 900 \pm 100$ мкм) проводили из растворов состава 0.50 М CoCl₂ + 0.50 М NiCl₂ + n М HF при интенсивном перемешивании в течение 10 мин. Фтористоводородную кислоту добавляли в реакционную смесь с целью активации поверхности титана и интенсификации процесса контактного обмена. Процесс сопровождался бурным выделением водорода, а также повышением температуры реакционной среды. По завершении процесса металлическая фаза отделялась от жидкости магнитной сепарацией, а для удаления следов реакционной смеси неоднократно промывалась дистиллированной водой и ацетоном. Образцы высушивали в термошкафу при температуре 80°C в течение 3 ч.

Динамику процесса контактного обмена ионов кобальта и никеля в водных растворах на дисперсном титане исследовали методом хроно-

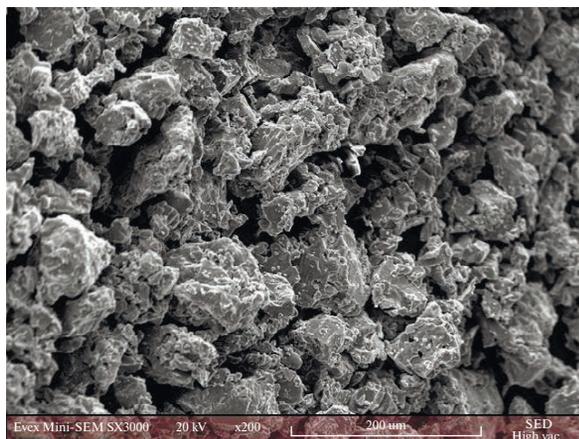


Рис. 1. Микрофотография поверхности дисперсного титана ПТМ-1.

потенциометрии. В реакционную смесь погружали платиновый электрод и хлоридсеребряный электрод сравнения ЭВЛ-1МЗ.1, снабженный капилляром Луггина. При этом фиксировали изменение потенциала платинового электрода во времени $E_{SCE} = f(t)$. Параллельно отслеживали динамику изменения температуры реакционной смеси.

Определение фазовых и структурных характеристик дисперсных систем Ti–Co–Ni проводили методом рентгенофазового анализа по стандартной методике на многофункциональном дифрактометре Rigaku Smart Lab (“Rigaku Corporation”, Япония) с использованием монохроматизированного $\text{CuK}\alpha$ -излучения (30 кВ, 10 мА) в режиме пошагового сканирования (шаг сканирования – $2\theta = 0.05^\circ$; время экспозиции в точке – 1 с, интервал съемки – $2\theta = 20^\circ\text{--}120^\circ$). Расчет значений межплоскостных расстояний дифракционных рефлексов производился автоматически с помощью программного обеспечения DIFFRAC.EVA. Полнопрофильный анализ дифрактограмм осуществляли с помощью программного пакета PDXL-2. Дифракционные пики при анализе описывались функцией псевдо-Войта, фон – сплайнами. Полуколичественный фазовый анализ проводился путем фитинга теоретических значений интенсивности отражений к экспериментальным и последующего расчета с использованием корундовых коэффициентов в программном пакете PDXL-2. Уточнение параметров кристаллической решетки, а также микроструктурных параметров (размера областей когерентного рассеяния – ОКР, величины микронапряжений) проводили после полнопрофильного описания экспериментальной дифрактограммы методом Паули (Pawley method). Расчет микроструктурных параметров выполняли методом Халдера–Вагнера

в связи с его относительно малой чувствительностью к погрешности фитинга дифрактограмм. Во всех случаях осуществлялся учет аппаратного уширения дифракционных пиков, которое определялось съемкой стандартного образца порошка кремния, свободного от микронапряжений и размерных уширений. Параметры решетки и микроструктурные параметры уточнялись у фаз, которые имели достаточно интенсивные дифракционные максимумы.

Морфологию поверхности дисперсных образцов, распределение частиц и элементный состав в приповерхностной области исследуемых порошков исследовали методом зондовой сканирующей оже-спектроскопии (ОЭС) на оже-микроскопе JAMP-9500F (JEOL Ltd., Япония), который сочетал в себе свойства высокоточного оже-анализатора с энергетическим разрешением ($\Delta E/E = 0.05\%$) и высокоэффективного растрового электронного микроскопа. Оже-микроскоп оборудован энергодисперсионным рентгеновским спектрометром INCA PentaFETx3 (Oxford Instruments, Великобритания) и микрофокусной рентгеновской трубкой с капиллярной оптикой $\mu\text{IFG iMOXS}$ (Institute for Scientific Instruments, Германия). В ходе анализа образцы фиксировали на алюминиевом держателе с помощью токопроводящего углеродного скотча (cat. № G3939, Agar Scientific, UK). В методе растровой электронной микроскопии использовался режим SE (secondary electrons) для визуализации морфологии поверхности в панорамной съемке и режим InLens (высокоразрешающий режим вторичных электронов), который позволяет визуализировать включения, структуру поверхности покрытия с наибольшим разрешением (15 кВ, 180 мА). Энергия электронов зондирующего пучка составляла 3 кэВ, диаметр пучка ~ 1 мкм. Метод ОЭС реализовывался при давлении 10^{-5} Па. При анализе зондирующий пучок разворачивался в растр $\sim 0.2\text{--}0.2$ мм². Место анализа выбиралось по изображению на мониторе на однородной поверхности, т.е. там, где отсутствуют дефекты, инородные включения. Травление поверхности проводилось ионами Ag^+ с энергией 3 кэВ и диаметром пучка ~ 1 мм в течение 30 с и 5 мин с целью послойного удаления атомов, что позволило определить распределение элементов по объему образцов.

Контроль удельной поверхности образцов проводили методом Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) на автоматическом анализаторе удельной поверхности и пор Quantachrome Nova Series 1200e. Образец исследуемого вещества предварительно очищали путем нагрева в условиях вакуу-

Таблица 1. Химический состав порошков титана (ТУ 14-22-57-92)

Марка порошка титана	Массовая доля, %, не более						
	N	C	H	Fe, Ni	Si	Ca	Cl
ПТК-1	0.07	0.05	0.35	0.35	0.10	0.08	0.003
ПТМ-1	0.08	0.05	0.35	0.40	0.10	0.08	0.004

ма в течение 3 ч при температуре 150°C и давлении 2 Па соответственно.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Устойчивость титана в растворах, содержащих агрессивные компоненты, объясняется наличием естественной оксидной пленки, которая образуется на его поверхности в присутствии воздуха или другой кислородсодержащей среды [3–5]. Наличие пассивной пленки, которая в большинстве случаев эффективно защищает металлический титан от окислителей, осложняет возможное использование титана в качестве восстановителя. Чистый титан является термодинамически неустойчивым металлом, характеризуемым отрицательным стандартным окислительно-восстановительным потенциалом ($E_0(\text{Ti(II)}/\text{Ti}) = -1.628 \text{ В}$) [6]. Оксидные слои на дисперсных частицах титана более неоднородны, нежели таковые у объемного образца. При этом необходимо учитывать лапласово давление поверхности частиц, которое оказывает влияние на механические напряжения поверхностных слоев металла, что, соответственно, отражается на состоянии оксидной пленки. Частицы титана имеют более дефектную, по сравнению с объемным металлом, оксидную пленку, что является предпосылкой его повышенной химической активности. Нарушению сплошности поверхностной оксидной пленки в водных растворах способствует присутствие галогенид-ионов, которые уменьшают ее защитную функцию, понижая стабильность и целостность [7]. Активирующее влияние галогенид-ионов в растворах отмечено в работах по исследованию коррозионного поведения титана [8–10]. Оно проявляется в локальном нарушении пассивного поверхностного слоя и характеризуется повышением плотности тока растворения при достижении определенного значения потенциала. В некоторых работах показано [11, 12], что местами локальных разрушений являются участки с включениями (например, Al, S, Fe) и дефектами поверхностного слоя, образовавшимися при механическом воздействии. Отмечается [13] взрывоподобное увеличение скорости активации Ti, вызываемое повышением температуры поверхности электрода до некоторого

значения, при котором имеет место резкое увеличение скорости растворения металла.

В этой связи, для обеспечения протекания процессов формирования системы Ti–Co–Ni на основе дисперсного титана в растворах, содержащих ионы соответствующих металлов, предложено вводить в эти растворы галогенид – (F^- , Cl^-)-ионы.

Установлено, что по мере добавления фтористоводородной кислоты в раствор поверхность металла (титана) активируется и потенциал платинового электрода сдвигается в сторону отрицательных значений, что свидетельствует, в том числе, и о протекании процессов восстановления ионов кобальта(II) и никеля(II) (рис. 2). В зависимости от размера частиц дисперсного титана данный процесс сопровождается повышением температуры реакционной смеси, в рассматриваемом случае, до 43°C для дисперсного титана ПТМ-1 и до 37°C для дисперсного титана ПТК-1 (рис. 3).

Методом РФА установлено, что на дифрактограмме дисперсной системы Ti–CoNi, синтезированной с использованием дисперсного титана ПТМ-1, обнаруживаются рефлексы интерметаллической фазы CoNi, имеющей ОЦК-решетку упорядоченную в B2 (CsCl) сверхструктуру, относящуюся к пространственной группе Pm3m. Тогда, как на дифрактограмме дисперсной системы Ti–CoNi, синтезированной с использованием порошка титана ПТК, наблюдаются рефлексы

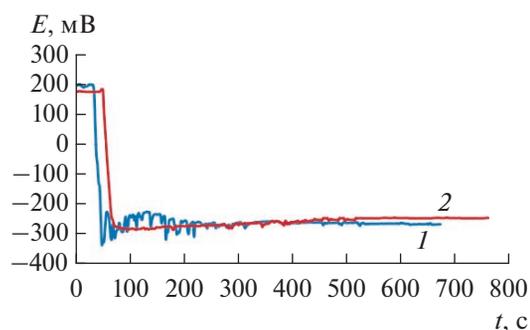


Рис. 2. Хронопотенциограммы платинового электрода в суспензии титана ПТМ-1 (1) и ПТК-1 (2) в растворе 0.50 М CoCl_2 + 0.50 М NiCl_2 + 0.45 М HF.

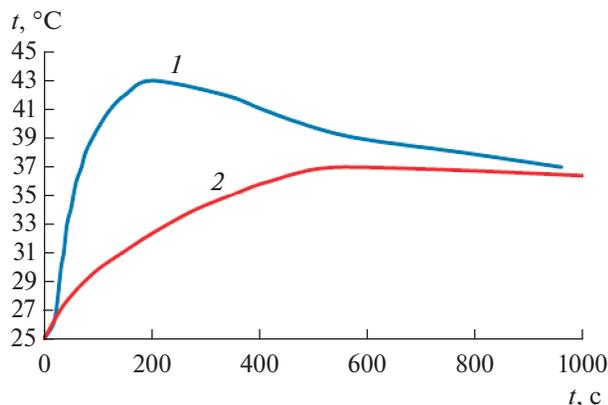


Рис. 3. Термограммы суспензии титана ПТМ-1 (1) и ПТК-1 (2) в растворе 0.50 М CoCl_2 + 0.50 М NiCl_2 + 0.45 М HF.

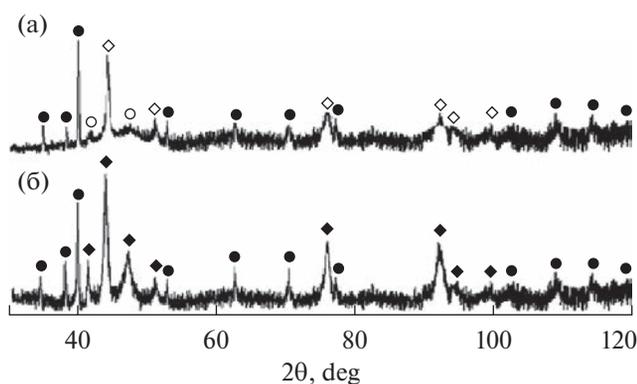


Рис. 4. Фазовый состав дисперсных систем, полученных с использованием дисперсного титана: (а) ПТМ-1 и (б) ПТК-1. Условные обозначения: ● – Ti; ○ – Co; ◇ – CoNi; ◆ – Co_3Ni .

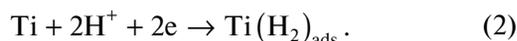
интерметаллической фазы Co_3Ni , имеющей ГЦК-решетку, упорядоченную в $D0_3$ (AuCu_3) сверхструктуру пространственной группы $Fm\bar{3}m$. Примечательно, что в области углов скольжения $2\theta = 43^\circ\text{--}55^\circ$ фиксируется аморфное гало, которое по всей видимости, можно отнести к очень мелким, рентгеноаморфным наночастицам окси-

да кобальта. При этом фазы $\alpha\text{-Ti}$, CoNi и Co_3Ni на дифрактограммах (рис. 4) характеризуются узкими пиками, что свидетельствует об их кристалличности. Детальное исследование дифрактограмм также позволяет констатировать относительно невысокое содержание ($<0.5\%$) фаз оксидов титана и никеля в сформированной системе. В табл. 2 приведены результаты рентгеновского структурно-фазового анализа дисперсных систем Ti-CoNi и $\text{Ti-Co}_3\text{Ni}$.

Образование интерметаллида CoNi , по всей видимости, связано с одновременным разрядом моногидроксильных форм ионов электроположительных металлов – кобальта(II) и никеля(II) на поверхности высокодисперсного титана, которая в процессе растворения оксидной пленки



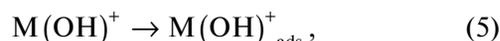
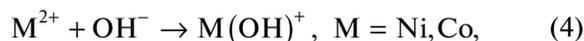
покрывается гидридной пленкой [14, 15]:



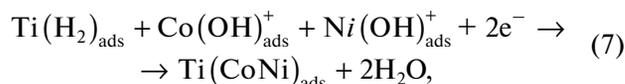
Параллельно протекает процесс выделения водорода:



При этом формирующиеся моногидроксильные формы ионов указанных металлов восстанавливаются до элементного состояния:



На поверхности дисперсного Ti (ПТМ-1) процесс протекает с образованием интерметаллического соединения CoNi стехиометрического состава:



в то время, как на поверхности дисперсного титана Ti(ПТК), характеризуемого большим разме-

Таблица 2. Результаты рентгеновского структурно-фазового анализа дисперсных систем Ti-CoNi и $\text{Ti-Co}_3\text{Ni}$

Уточняемый параметр	Титан ПТМ-1	CoNi	Титан ПТК-1	Co_3Ni
Размер ОКР, нм (метод Халдера–Вагнера)	9 ± 0.4	13 ± 0.7	53 ± 2.2	55 ± 1.2
Параметры кристаллической решетки, Å	$a = 2.951$ $c = 4.697$	$a = 2.498$ $c = 4.078$	$a = 2.927$ $c = 4.710$	$a = 2.500$ $c = 4.080$

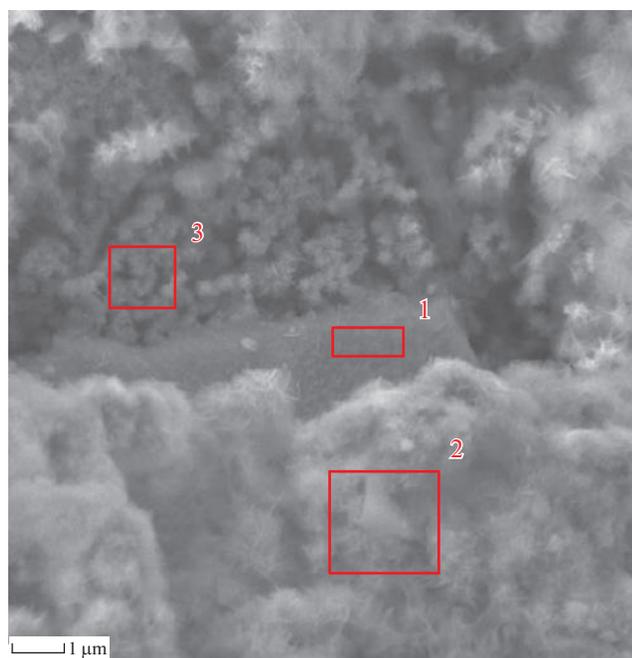
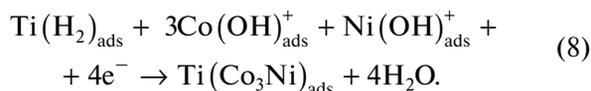
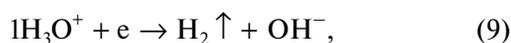


Рис. 5. Выбор зон оже-анализа на поверхности частицы Ti–CoNi, сформированной с использованием дисперсного титана марки ПТМ-1.

ром частиц, процесс протекает с образованием интерметаллического соединения Co_3Ni нестехиометрического состава:



Одновременно с восстановлением ионов металлов на поверхности титана имеет место сопряженное выделение водорода:



которое способствует развитию пористости частиц системы Ti–Co–Ni и в существенной мере препятствует окислению поверхностных слоев кобальта и никеля за счет образующейся восстановительной среды.

Методом РЭМ (рис. 5) и методом оже-спектроскопии (рис. 6) показано, что дисперсная ме-

таллическая система Ti–CoNi, полученная с использованием титана марки ПТМ-1 представляет собой совокупность частиц, на поверхности которых наблюдаются субиндивиды, характеризующиеся нанометровым диапазоном размеров. Интересно отметить, что рассматриваемые частицы имеют различную форму: как сферическую, так и игольчатую.

Формирование металлических осадков на поверхности частиц титана протекает с сохранением формы и геометрических размеров исходной матрицы, что свидетельствует об одновременном растворении титана и образовании сферических зародышей биметаллической фазы CoNi. С течением времени, большее количество титана растворяется, а формирующиеся частицы биметаллического осадка образуют совместно с матрицей практически полую конструкцию с большим количеством пор и находящихся в них зародышей. Следует заметить, что выделение кобальта и никеля на частицах титана протекает неравномерно, т.е. имеются частицы, как полностью покрытые осадком, так и практически не участвующие в реакции.

Исследование поверхности сформированных дисперсных систем Ti–Co–Ni методом БЭТ позволило определить их удельную поверхность и пористость. В табл. 3 представлено распределение пор по размерам и величину пористости исходного титана и сформированных систем Ti–CoNi и Ti–Co₃Ni. На основании полученных данных можно констатировать, что в целом для системы Ti–Co–Ni такие характеристики, как удельная поверхность, общий объем пор и их средний диаметр превосходят аналогичные показатели исходного титана. Полученные данные указывают на возможность использования полученных дисперсных систем Ti–CoNi и Ti–Co₃Ni в качестве функциональных материалов разного назначения (материалы с памятью формы, катализаторы, аккумуляторы водорода и пр.).

Таблица 3. Результаты определения удельной поверхности и общего объема пор образцов методом БЭТ

Дисперсный образец	Титан ПТМ-1	Ti–CoNi	Титан ПТК-1	Ti–Co ₃ Ni
Удельная поверхность, м ² /г	0.845	2.075	0.236	1.438
Общий объем пор, 10 ^{−4} см ³ /г	8.26	21.37	5.35	14.83

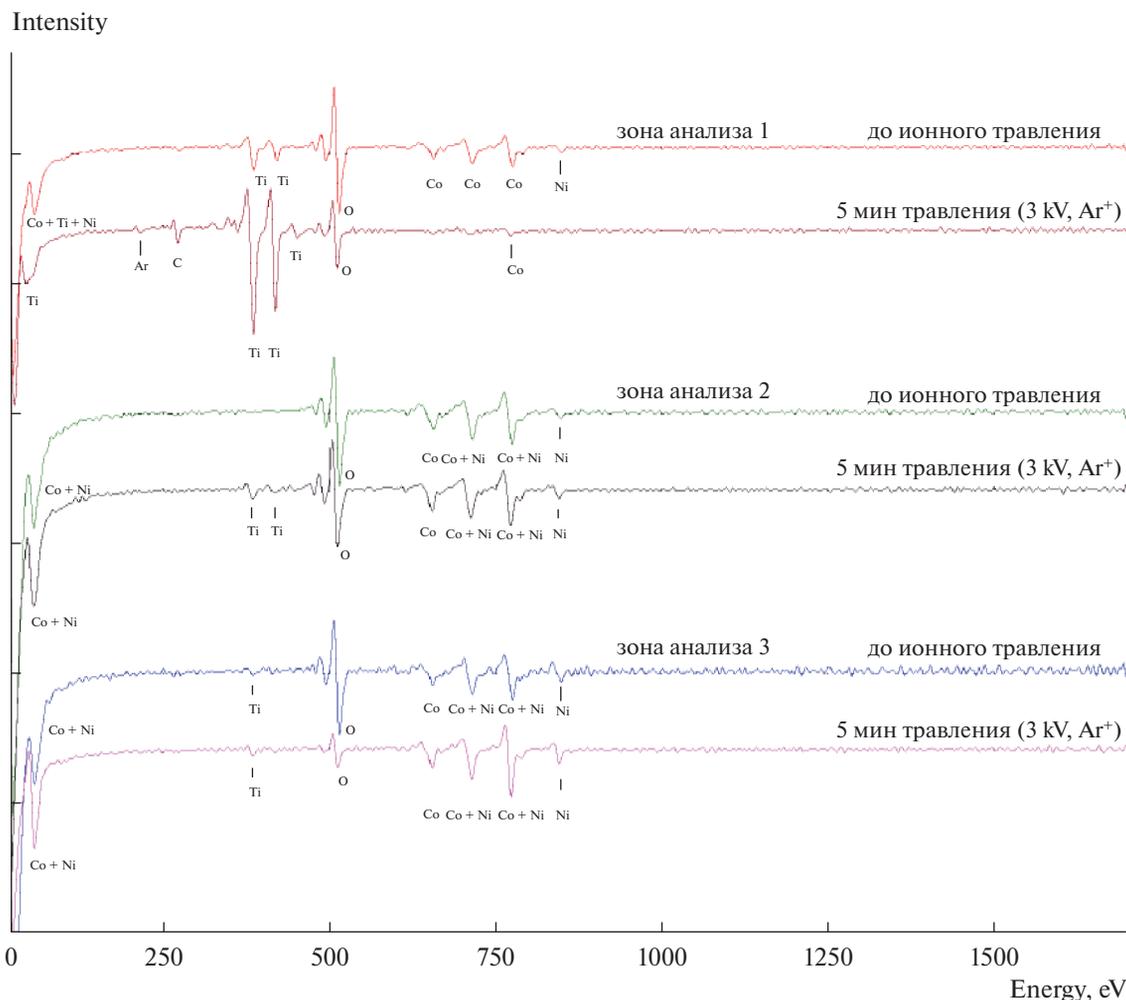


Рис. 6. Оже-спектры поверхности частицы Ti–CoNi, полученные в зонах анализа 1, 2 и 3.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Методом рентгеновской дифрактометрии установлено, что в ходе синтеза на микрочастицах титана образуются интерметаллиды, фазовый состав которых зависит от предыстории и размера частиц исходного дисперсного титана: интерметаллид CoNi формируется на поверхности частиц титана марки ПТМ-1, интерметаллид Co₃Ni- на поверхности частиц титана марки ПТК-1.

2. Методом хронопотенциометрии продемонстрирована возможность контроля процессов выделения кобальта и никеля на микрочастицах титана, при этом описан предполагаемый механизм образования интерметаллических соединений CoNi и Co₃Ni через формирование моногидроксильных ионов (CoOH)⁺ и (NiOH)⁺, их взаимной хемосорбции и восстановления на поверхности дисперсного титана.

3. Методом растровой электронной микроскопии показано, что полученные дисперсные образцы системы Ti–Co–Ni представляют собой микрочастицы, характеризующиеся несплошной рыхлой структурой поверхности (типа “core-shell” CoNi/Ti(ПТМ-1) и Co₃Ni/Ti(ПТК-1)). При этом на поверхности микрочастиц наблюдаются отдельные субиндивиды сферических и игольчатых форм.

4. Методом оже-спектроскопии установлено, что некоторая доля поверхности частиц дисперсной системы Ti–Co–Ni покрыта тончайшим слоем оксида кобальта.

5. Методами Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) и Баррета–Джойнера–Халенды (БДХ) показано, что удельная поверхность, общий объем и средний диаметр пор сформированных дисперсных систем Ti–CoNi и Ti–Co₃Ni превосходят аналогичные показатели исходных образцов дисперсного титана ПТМ-1 и ПТК-1.

Работа выполнена на оборудовании ЦКП “Наноматериалы и нанотехнологии” ФГБОУ ВО “КНИТУ”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Artyukhova N.V., Yasenchuk Yu.F., Gyunter V.E.* // Russian J. Non-Ferrous Metals. 2013. V. 54. № 2. P. 178–185.
2. *Saburi T.* Ti–Ni Shape Memory Alloys. Shape Memory Materials / Saburi T., Otsuka K., C. M. Wayman // Cambridge University Press, 1998. 284 p.
3. *Alves A.C., Wenger F., Ponthiaux P., Celis J.-P., Pinto A.M., Rocha L.A., Fernandes J.C.S.* // Electrochim. Acta. 2017. V. 234. P. 16–27.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.03.011>
4. *Dresvyannikov A.F., Akhmetova A.N., Denisov A.E.* // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2021. V. 57. № 6. P. 1165–1171.
5. *Dresvyannikov A.F., Ivshin Y.V., Chong P.T., Khairullina A.I.* // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2022. V. 58. № 1. P. 90–98.
6. *Сухотин А.М.* Справочник по электрохимии. Л.: Химия, 1981. 488 с.
7. *Wilhelmsen W., Grande A.P.* // Electrochim. Acta. 1987. V. 32. № 10. P. 1469–1474.
[https://doi.org/10.1016/0013-4686\(87\)85088-0](https://doi.org/10.1016/0013-4686(87)85088-0)
8. *Munirathinam B., Narayanan R., Neelakantan L.* // Thin Solid Films. 2016. V. 598. P. 260–270.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2015.12.025>
9. *Baehre D., Ernst A., Weibhaar K., Natter H., Stolpe M., Busch R.* // Procedia CIRP. 2016. V. 42. P. 137–142.
<https://doi.org/10.1016/j.procir.2016.02.208>
10. *Hu P., Song R., Li X.-J., Deng J., Chen Z.-Y., Li Q.-W., Wang K.-S., Cao W.-C., Liu D.-X., Yu H.-L.* // J. Alloys Compd. 2017. V. 708. P. 367–372.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.03.025>
11. *Garfias-Mesias L.F., Alodan M., James P.I., Smyri W.H.* // J. Electrochem. Soc. 1998. V. 145. № 6. P. 2005–2010.
<https://doi.org/10.1149/1.1838590>
12. *Huo S., Meng X.* // Corros. Sci. 1990. V. 31. P. 281–286.
[https://doi.org/10.1016/0010-938X\(90\)90120-T](https://doi.org/10.1016/0010-938X(90)90120-T)
13. *Дукусар А.И., Давыдов А.Д., Молин А.Н., Энгельгардт Г.Р.* // Электрохимия. 1987. Т. 23. С. 963–967.
14. *Tsay P., Hu C.* // J. Electrochem Soc. 2002. V. 149. P. 492–497.
15. *Vazquez-Arenas J., Pritzker M.* // Electrochimica Acta. 2012. V. 66. P. 139–150.

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 539.2

ПРИРОДА АНОМАЛИИ ЭЛЕКТРО- И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК
И ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

© 2023 г. А. А. Бабаев^{а, *}, А. В. Щегольков^б

^аФедеральное государственное бюджетное учреждение науки, Дагестанский федеральный исследовательский центр Российской академии наук, Институт физики им. Х.И. Амирханова, Махачкала, 367015 Россия

^бТамбовский государственный технический университет, Тамбов, 392000 Россия

*e-mail: babaev-arif@mail.ru

Поступила в редакцию 16.09.2022 г.

После доработки 17.10.2022 г.

Принята к публикации 31.10.2022 г.

Выявлена природа аномалии на температурной зависимости сопротивления, теплоемкости, термодиффузии полимерного композита на основе многостенных углеродных нанотрубок и политетрафторэтилена в области $298 < T < 450$ К. Исследовано тепловыделение нанокompозита с целью установления анизотропного характера распределения тепловыделений на поверхности композита, который зависит от вертикального или горизонтального расположения электродов.

DOI: 10.31857/S004418562370033X, EDN: SFDXRH

1. ВВЕДЕНИЕ

Технологии получения новых композитов на основе полимеров и наноразмерных проводящих добавок открывают широкие перспективы в области создания функциональных материалов с адаптивными электрофизическими и теплофизическими свойствами [1–19]. Важно, что полимерные композиты можно использовать для покрытий электронных устройств лакокрасочным методом. Исследованы сотни полимерных композитов с малыми добавками углеродных нанотрубок (УНТ) от 0.001 мас. % [1], свойства которых существенно зависят от сорта полимера, типа, формы, размера, концентрации наночастиц и структурных дефектов, аспектного отношения. Теоретически и экспериментально исследована теплоемкость (C_p) в интервале температур от 4.2 до 300 К. Температурная зависимость C_p нелинейна в области $T < 100$ К и характеризуется перегибами и скачками [2–4].

Авторы [5] вычисляя электронную C_p показали, что аномальное низкотемпературное поведение C_p неупорядоченных (многостенных) МУНТ имеет электронную природу и связано со структурной перестройкой. Выше комнатной температуры C_p полимерных композитов на основе МУНТ изучена значительно меньше. Исследуя электропроводность (σ), и диэлектрическую дисперсию композитов поливинилхлорид – графит в интервале температур (20–150°C) на постоянном

и переменном токах авторы [6] обнаружили по две области положительного (ПТК) и отрицательного (ОТК) температурного коэффициента сопротивления. Точный механизм наблюдаемых ПТК и ОТК сопротивления достаточно сложный и считают, что причиной изменения электрического сопротивления возможно связано с матрицей композита [7–9]. Аномальные результаты исследования теплоемкости $C_p(T)$ композита на основе большого количества МУНТ и полимера политетрафторэтилена (ПТФЭ) (95%/5 мас. % соответственно) в области $298 < T < 450$ К получены авторами [10]. Обнаружено гистерезисное поведение теплоемкости в процессе нагревания и охлаждения композита. Исследование $C_p(T)$ выше комнатной температуры возникло после обнаружения необычного поведения сопротивления нанокompозита в этой области температур [11]. Обнаруженные при $T \approx 340$ и $T \approx 420$ К аномалии (максимумы сопротивления и теплоемкости) предполагалось ответственны за структурные фазовые переходы первого рода. Отметим, что не во все полимеры можно ввести большое количество УНТ. В некоторые полимеры УНТ входят в виде бесформенных разных размеров блоков сформированные из агломератов – кластеров [12]. Структурные особенности МУНТ в области $298 < T < 450$ К были исключительно проанализированы с помощью высокоэнергетической рентгеновской дифракции (HE-XRD) методом функции распределения атомных пар (PDF) [13]. Было обнаружено,

что нанотрубки в основном спирального типа и имеют расположение атомов, определенное в нанометровой шкале длины с точки зрения элементарной ячейки и симметрии. Они демонстрируют многокомпонентные локальные (субнанометровые) и промежуточные (в наноразмерном масштабе) структуры. Структурная информация в различных масштабах длины использовалась для исследования распределения межслоевого расстояния внутри нанотрубок. Радиальная зависимость межслоевого расстояния, наблюдаемая в первичных нанотрубках, имеет тенденцию к изменению на равномерный шаг слоя в ходе цикла нагрева-охлаждения в диапазоне 298–450 К.

Особую роль в механизмах стабилизированного тепловыделения играют УНТ, которые обеспечивают нужные уровни перколяции электропроводящей фазы в полимерной матрице [14]. Уменьшение порога перколяции связано с увеличением длины УНТ [15]. Физические свойства композитов связаны с морфологическими особенностями полимерных матриц, и углеродных наноструктур, что оказывает влияние на процесс тепловыделения в условиях протекания электрического тока [16, 17].

Следует учитывать, что УНТ распределенные при перемешивании в полимерной матрице позволяют создавать наномодифицированные композиты с регулируемой чувствительностью к механическим воздействиям [18]. Исследование и анализ равномерности тепловыделений на поверхности нанокompозитов может быть использована как косвенный фактор оценки однородности распределения МУНТ. Это следует из того, что качественная картина температурного поля связана с распределением электрического поля, формирование которого определяется электропроводящими частицами МУНТ в полимерной матрице.

Целью данной работы является:

1. Выявить природу аномалии электрофизических и теплофизических свойств композита на основе 95 мас. % МУНТ, 5 мас. % ПТФЭ в интервале $298 \leq T < 450$ К.
2. Использование равномерного распределения температурного поля композита для оценки однородного распределения МУНТ в полимере.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В [10, 11] описаны технология получения МУНТ – плазменным дуговым методом со средними длинами 100–200 нм наружными и внутренними диаметрами 10–20 и 1.2–3.5 нм соответственно из жидкой углеводородной фазы при постоянной динамической подаче аргона в зону плазменного дугового разряда и исследования

электро- и теплофизических свойств нанокompозита.

Выбор ПТФЭ обусловлен специфическими свойствами полимера, придает фторопластам высокую химическую стойкость, стойкость к термоокислительной деструкции и низкую проницаемость. Свойства ПТФЭ позволили получить стабильную суспензию (взвесь МУНТ в растворе полимера с ацетоном) и использовать для формирования нанокompозита на подложке методом электроспиннинга из жидкой фазы на любой подложке, например бумаге, на которой толщина пленки МУНТ/ПТФЭ соответствует 30 мкм. Температурные поля исследовали бесконтактным методом измерения с помощью тепловизора “Testo-875-1”. При исследовании тепловыделений использовались контакты из граффлекса (прессованный терморасширенный графит). Для обработки термограмм использована программа IRSoft v 4.9 SP1.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование температурной зависимости C_p нанокompозита в процессе нагрева и охлаждения позволили обнаружить две аномалии C_p , при $T \approx 340$ и $T \approx 420$ К. В координатах $C_p(T)$ аномалии слабо проявляется, но аномалии становится заметной в координатах C_p/T от T (рис. 1) и температурной зависимости термодиффузии $\eta(T)$ представленный на рис. 2. Обнаружены максимумы сопротивления 3×10^{-1} Ом м при $T = 340$ К и 2×10^{-1} Ом м при $T = 420$ К [11].

В процессе охлаждения максимумы теплоемкости смешаются в сторону низких температур, до температур $T \approx 330$ и $T \approx 390$ К соответственно. Существует проблема равномерного распределения наночастиц в матрице композита и методы их определения. Чтобы выявить природу максимумов электрофизических и теплофизических свойств нанокompозита изучено линейное расширение ПТФЭ, представленная на рис. 3.

С ростом температуры от 0 до 20°C α ПТФЭ возрастает от 10×10^{-5} до 26×10^{-5} при $T = 330$ К, далее с ростом температуры α уменьшается до 11×10^{-5} при $T = 50$ °C. Выше 120°C α возрастает ступенчато от 15×10^{-5} и 21×10^{-5} 1/град соответственно. Отметим, что изменения α (максимум и скачки) с ростом температуры соответствуют максимумам электрофизических и теплофизических свойств исследуемого нанокompозита. Исследование дифракции рентгеновских лучей показало, что ПТФЭ характеризуется высокой степенью кристалличности и встречается в 4 кристаллических формах с возможными фазовыми переходами первого рода в интервале 20–30°C [14]. Линейные размеры некоторых полимерных материалов при

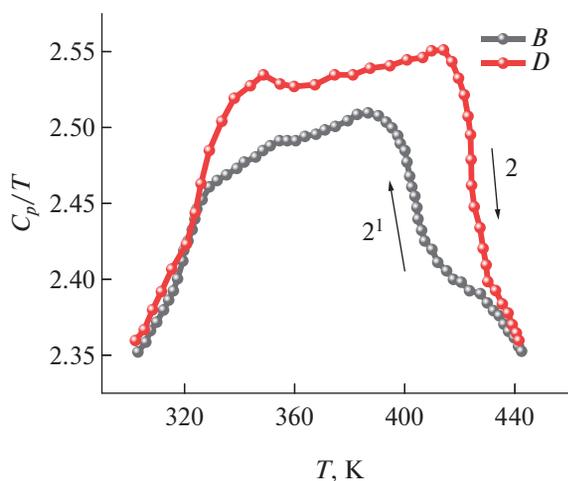


Рис. 1. Зависимость теплоемкости от температуры в координатах C_p/T от температуры, D – нагрев, B – охлаждение [10].

их нагревании может существенно отличаться от обычного поведения твердых тел. Они могут не только удлиняться, но и укорачиваться. Чем больше силы связи между макромолекулами полимерных материалов тем меньше температурный коэффициент линейного расширения. В результате и по абсолютной его величине и по его знаку можно получить существенно важные сведения о структуре и свойствах полимеров. Следует учитывать, что УНТ распределенные при перемешивании в полимерной матрице позволяют создавать наномодифицированные композиты с регулируемой чувствительностью к механическим воздействиям [18]. Аналогично аномалии наблюдаемые в поливинилхлорид–графит [6–9] связаны с коэффициентом линейного расширения матрицы.

С целью выяснения однородности распределения МУНТ в ПТФЭ исследованы термограммы композита, которые приведены на рис. 4 и 5. Электроды размещены по оси X (рис. 4) и по оси Y (рис. 5) при напряжении от 30 до 120 В. Напряжение подведено с другой стороны композита по оси Y (рис. 5).

Краевое тепловыделение свидетельствует о присутствии диагонального канала с увеличенной проводимостью, что свидетельствует о переходе протекания тока с параллельного направления на диагональ, так как возможно улучшение переноса носителей заряда в параллельных каналах. Тепловыделения имеют большую площадь при температуре 40.3°C а по оси Y температура 43.8°C , что характеризует материал как анизотропный. Из результатов термограмм выявлен анизотропный характер распределения проводящих структур в матрице композита, что про-

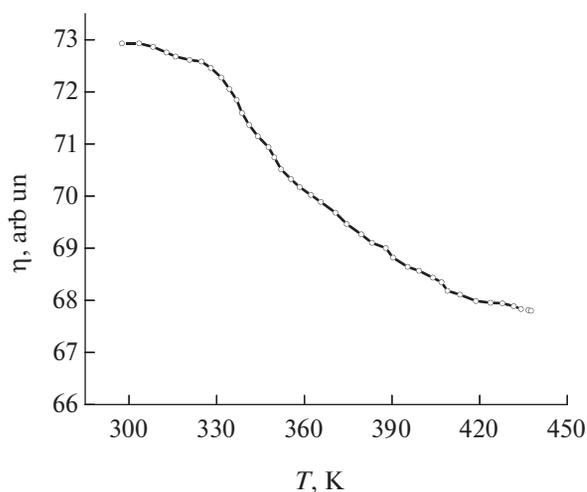


Рис. 2. Температурная зависимость термодиффузии нанокompозита.

является в различном уровне распределения температурного поля на поверхности композита. Температурно-зависимая рентгенограмма композитного порошка [13] показала, что нет тонких структурных различий при температурах ниже и выше 340 и 420 К, а аномалии электрического сопротивления и теплоемкости пленки МУНТ/ПТФЭ (95/5 мас. %) были выявлены [10, 11]. Установлено, что эти аномалии связаны с особенностями теплового расширения фторопластовой матрицы композиционной пленки, что может спровоцировать изменение цепей протекания электрического тока и тепла.

На рис. 6 представлено Рамановское картирование поверхности композита.

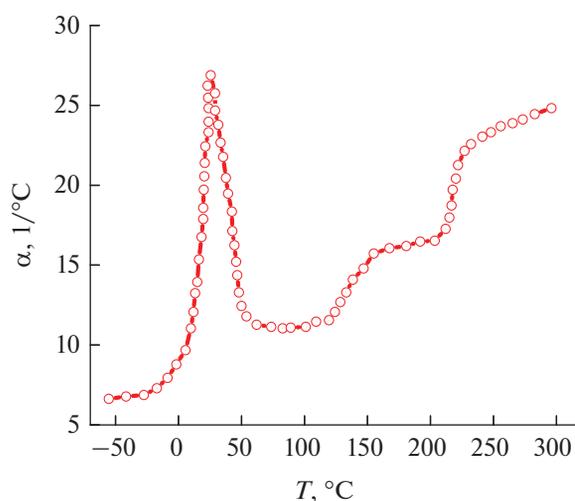


Рис. 3. Зависимость коэффициента линейного расширения (α) ПТФЭ от температуры.

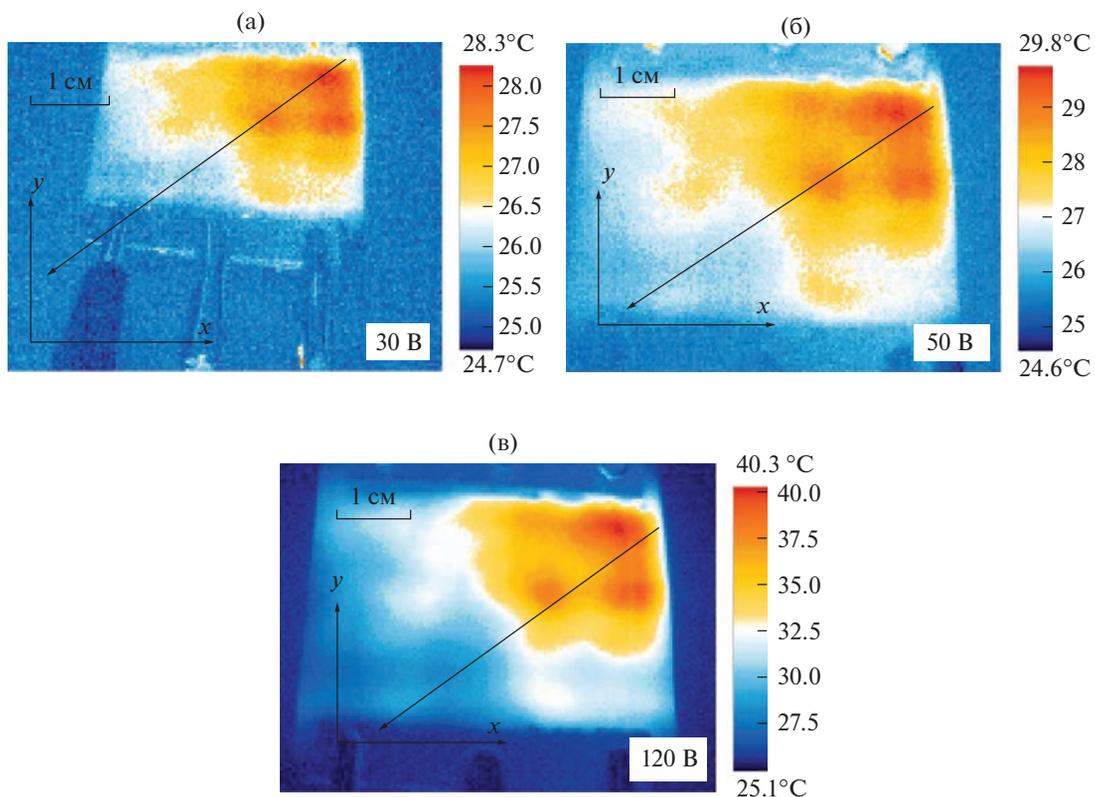


Рис. 4. Термограммы поверхности композита по оси X при напряжении 30–120 В.

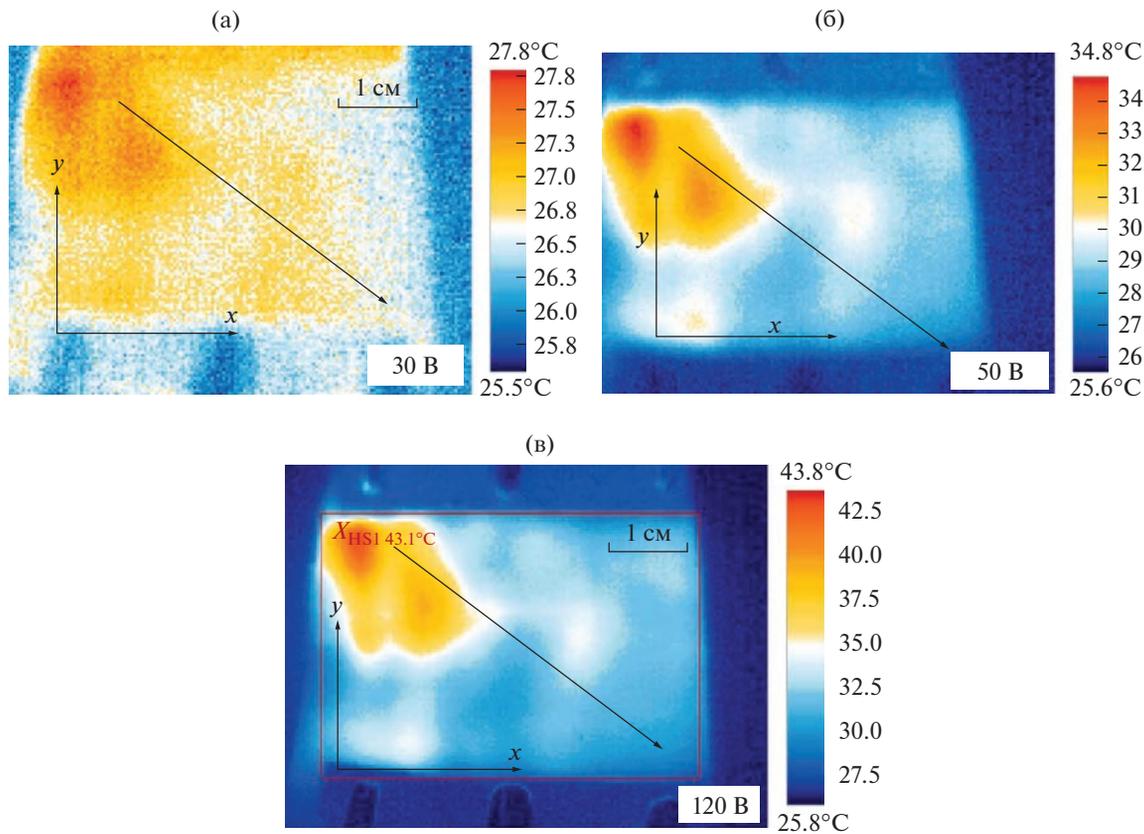


Рис. 5. Термограммы поверхности композита по оси Y при напряжении 30–120 В.

Таблица 1. Характеристики композитов, полученных различными методами

Композиты	Технология	Геометрические параметры (мм)	Напряжение вольт	Литература
МУНТ/PDMS	Литье раствора	20 × 5	100	[19]
МУНТ/PDMS	Литье раствора	40 × 40	10	[20]
МУНТ/TPU	Литье раствора	30 × 10	10	[21]
МУНТ/TPU	Литье раствора	100 × 100	10	[22]
МУНТ/ПТФЭ	Литье в формы	5 × 5	30–120	В работе

Рамановские спектры нанокompозита существенно не меняются в температурном интервале 300–410 К. Анализ рис. 6 показывает, что для композита МУНТ с концентрацией 95% можно увидеть явный контакт между проводящими структурами (красная область). Зеленый и синий цвет относится к области занятой ПТФЭ.

В табл. 1 представлено характеристики различных композитов на основе МУНТ и полимерных матрице.

Из табл. 1 видно, что композит с МУНТ/ПТФЭ можно использовать с напряжением до 120 В. Это более высокое значение напряжения в сравнении с такими проводящими композитами, как:

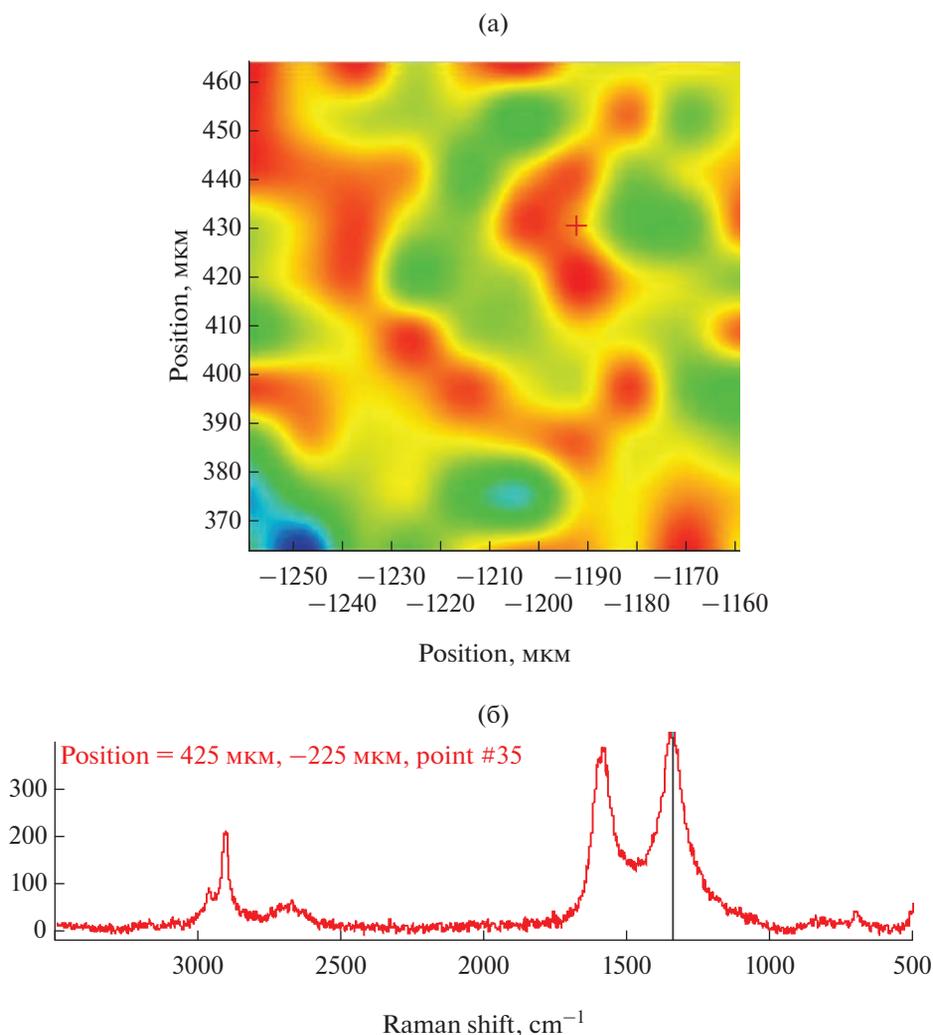


Рис. 6. Рамановское картирование поверхности нанокompозита МУНТ/ПТФЭ (95/5 мас. %): (а) карта распределения материалов по поверхности; (б) Рамановские спектры нанокompозита.

PDMS [20] и [21] с МУНТ, питающее напряжение находится на уровне 10 и 100 В, МУНТ/ТРУ – 10 В [22] и [23].

4. ВЫВОДЫ

Обнаруженные аномалии на температурной зависимости сопротивления, теплоемкости, термодиффузии нанокompозита на основе МУНТ и ПТФЭ связаны с линейным расширением полимера. При исследовании физических и физико-химических свойств полимерных нанокompозитов от комнатной и выше температур необходимо учитывать линейное расширение полимера. Установлен анизотропный характер распределения температурного поля на поверхности композита на основе МУНТ и ПТФЭ в диапазоне от 30 до 120 В. При расположении электродов по оси X , тепловыделения имеют большую площадь при температуре 40.3°C, чем при оси Y где температура 43.8°C, что характеризует материал как анизотропный.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Eletskiy A.V., Knizhni A.A., Potapkin B.V.* // Uspekhi Fizicheskikh Nauk. 2015. V. 85. № 3. P. 225.
2. *Bagatskii M.I., Barabashko M.S., Sumarokov V.V.* // Low Temperature Physics. 2013. V. 39. № 5. P. 441.
3. *Bagatskii M.I., Barabashko M.S., Dolbin A.V.* // Low Temperature Physics. 2012. V. 38. № 6. P. 523.
4. *Jorge G.A., Bekeris V., Escobar M.M. et al.* // Carbon. 2010. V. 48. № 2. P. 525.
5. *Egorushkin V.E., Melnikova N.V., Ponomarev A.N.* Proceedings of the international scientific and technical conference “Nanotechnology of functional materials” (NFM 2014) June 24–28. St. Petersburg. Sixteen (2014).
6. *Aliev Kh.S., Kuliev M.M., Ismailova R.S., Orudzhev A.O.* // Elektronnaya obrabotka materialov. 2017. V. 5. № 4. P. 39.
7. *Li Y.C., Li R.K.Y., Tjong S.C.* // J. Nanomaterials, 2010, vol. 2010, Article ID 261748.
8. *Ansari S., Giannelis E.P.* // J. Polymer Science: Part B: Polymer Physics. 2009. V. 47. № 9. P. 888.
9. *Sotkov V.A.* // J. technical physics. 2005. V. 75. № 9. P. 56.
10. *Babaev A.A., Aliev A.M., Terukov E.I., Filippov A.K.* // High Temperature Thermal Physics. 2017. V. 55. № 4. P. 513.
11. *Babaev A.A., Khokhlachev P.P., Terukov E.I., Filippov A.K.* // Solid State Physics. 2015. V. 57. № 2. P. 404.
12. *Babaev A.A., Zobov M.E., Terukov E.I. et al.* // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2020. V. 56. P. 734.
13. *Bagautdin B., Koji O., Babaev A.A.* // Carbon. 2022. V. 191. P. 75.
14. *Chu K., Yun D.-J., Kim D. et al.* // Organic Electronics. 2014. V. 15. № 11. P. 2734.
15. *Ning N., Ji L., Zhang L. et al.* // Composites Science and Technology. 2015. V. 118. P. 78.
16. *Ali I., AlGarni T.S., Shchegolkov A. et al.* // Polymer Bulletin. 2021. Article in press.
17. *Sun X., Sun J., Li T. et al.* // Nano-Micro Letters. 2019. V. 11. P. 57.
18. *Kim H., Lee J.A., Sim H.J. et al.* // Nano-Micro Letters. 2016. V. 8. P. 254.
19. *Ali I., Shchegolkov A., Zemtsova N. et al.* // Polymer Engineering and Science. 2022. V. 62. № 3. P. 730.
20. *Babaev A.A., Saadueva A.O., Terukov E.I., Tkachev A.G.* // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2021. V. 57. № 3. P. 475–487.
21. *Jeong Y.G., Jeon G.W.* // ACS Applied Materials & Interfaces. 2013. V. 5. № 14. P. 6527.
22. *Jie L., Lu H., Zhang Q. et al.* // Carbon. 2016. V. 110. P. 343.
23. *Lee T.W., Lee S.E., Jeong Y.G.* // Composites Science & Technology. 2016. V. 131. P. 77.
24. *Qiang B., Zhan Y., He F. et al.* // J. Applied Polymer Science. 2016. V. 133. № 15. P. 43243.

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 677.027.65:666.322.4:661.882.222

ПОЛУЧЕНИЕ САМООЧИЩАЮЩИХСЯ КОМПОЗИТОВ ШЕРСТЯНОЕ
ВОЛОКНО – TiO_2 -ПИЛЛАРНЫЙ МОНТМОРИЛЛОНИТ
С УФ-ПРОТЕКТНЫМИ СВОЙСТВАМИ

© 2023 г. Н. Л. Овчинников^а, Е. Л. Владимирцева^а, Ф. А. Быков^а,
О. С. Изюмова^а, М. Ф. Бутман^{а, *}

^аИвановский государственный химико-технологический университет,
просп. Шереметьевский, Иваново, 153000 Россия

*e-mail: butman@isuct.ru

Поступила в редакцию 06.05.2022 г.

После доработки 28.06.2022 г.

Принята к публикации 13.07.2022 г.

Впервые получены композиты волокон шерсти с TiO_2 -пилларным монтмориллоном, обладающие свойством самоочищения от веществ органического происхождения благодаря фотокаталитическому эффекту. Материалы охарактеризованы методами РФА, ИК- и УФ-ВИД-спектроскопии, СЭМ, низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, ТГ, фотометрии и динамометрии. Свойства самоочищения исследованы на примере модельных красителей метиленового голубого и родамина Б. Обесцвечивание окрашенных композитов достигало 95% после 24-часового облучения мягким ультрафиолетом при сохранении у волокон более высокой прочности на разрыв.

DOI: 10.31857/S0044185623700407, EDN: SFTGEA

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время наночастицы оксидов металлов широко применяются для функциональной отделки текстильных материалов, в частности, шерсти для повышения огнестойкости и прочности, улучшения фотозащитных, водоотталкивающих и антимикробных свойств [1–5]. Для придания поверхности свойств самоочищения ее, как правило, покрывают наноразмерными частицами оксида титана, который под действием УФ-облучения способствует разрушению молекул органических загрязнений в фотокаталитическом процессе [6–11].

В отличие от целлюлозных волокон в технологии нанесения самоочищающегося покрытия на белковые волокна требовались дополнительные технологические решения из-за их сравнительно низкой химической и термической стойкости [12, 13]. Например, самоочищающиеся шерстяные волокна получали благодаря обогащению их поверхности карбоксильными группами, которые являются активными центрами для связывания наночастиц TiO_2 [14]. Для получения наночастиц с преобладающей фазой анатаза на поверхности шерстяных волокон использовались методы: золь–гель [15], гидротермальной обработки [16] и сонохимии [17].

В большинстве случаев наночастицы TiO_2 формировались и прививались непосредственно на поверхности шерстяных волокон. С практической точки зрения это имеет существенный недостаток: фотоактивные частицы могут осыпаться при эксплуатации изделия, а также быть в непосредственном контакте с кожей человека, что создает потенциальные риски для здоровья. Для решения этой проблемы, например, предпринимались попытки закрепить наночастицы в кортикальной матрице шерсти при ее измельчении [18]. Другим решением при сохранении целостности волокна шерсти может являться тот или иной способ инкапсулирования наночастиц оксида титана на поверхности волокон шерсти; причем сама капсула должна быть биологически безвредна (инертна) и, в то же время, иметь высокое сродство к поверхности волокна.

В данной работе в качестве такой “капсулы” нами впервые предлагаются частицы глинистого минерала – монтмориллонита (ММ) в его TiO_2 -пилларной форме (TiO_2 -РММН) [19]. Во-первых, несмотря на отрицательные величины дзета-потенциала в рН нейтральной среде как у волокон шерсти [20], так и у бентонита [19] глинистые частицы, как известно, достаточно прочно связываются с волокнами шерсти [21–23] при сорбции из водной дисперсии благодаря эффективному образованию связей между гидроксильными группами

тактоидов глины и концевыми аминокислотными группами шерсти [24]. Во-вторых, получение TiO_2 -РММН как фотокатализатора является отдельной технологической операцией, в которой термально активируются фотоактивные пиллары (наночастицы) оксида титана с максимальным содержанием в их составе анатаза. В-третьих, в TiO_2 -РММН равномерно распределенные фотоактивные наночастицы располагаются преимущественно в его межслоевом пространстве и прочно сшиты с силикатными слоями [19]; причем эти частицы могут служить дополнительными реакционными центрами связывания самой матрицы – монтмориллонита – на поверхности шерсти. Ожидается, что кроме придания поверхности шерстяных волокон свойств самоочистки от органических загрязнителей снизится повреждение от действия инсоляции или УФ-облучения.

МЕТОДИКА

TiO_2 -РММН был получен по гидротермальной методике, подробно описанной нами ранее [19]. В качестве исходного использовался монтмориллонит (ММ) Даш-Салахлинского месторождения (Азербайджан) [25]. Интеркаляцию монтмориллонита полигидроксикомплексами титана проводили посредством ионного обмена в 1%-ой водной суспензии при покапельном введении интеркалирующего раствора (10 ммоль Ti^{4+} /(г ММ)) и последующей гидротермальной обработкой суспензии в течение 5 ч при температуре 115°C и давлении 170 кПа с использованием реактора под давлением с фторопластовым стаканом. Пилларные материалы получали прокаливанием интеркалированных образцов в течение 3 ч в печи при температуре 500°C, как наиболее оптимальной с точки зрения получения преобладающей фотоактивной фазы – анатаза [19].

Композиты шерсти (промытая неотбеленная шерстяная ровница с коэффициентом отражения 65%) с ММ и TiO_2 -РММН получали посредством нанесения глинистых частиц на волокна шерсти в водной дисперсии по следующей методике. Шерстяное волокно выдерживали в эксикаторе сутки до постоянной влажности. Готовили суспензию высушенных порошков глинистых частиц с навесками массой 1 г в 100 мл дистиллированной воды в колбе емкостью 200 мл с последующим погружением в дисперсию волокон шерсти в массовом соотношении 1 : 1 и выдержкой в шейкере в режиме термостатирования 30 мин при температуре 20°C. После этого образцы отжимали и высушивали на воздухе при комнатной температуре.

Для изучения процесса самоочистки шерсти и композитов, предварительно пропитанных водными растворами катионных (метиленовый синий (МВ), Sigma-Aldrich и родамин В (RhB), Sigma-

Aldrich) красителей с концентрацией 0.025 г/л, были изготовлены коврики с размерами 5×10 см, которые помещались под УФ-лампу UVB-313 (диапазон излучения 313–351 нм, мощность 40 Вт), размещенную на расстоянии 30 см от образцов. Время облучения составляло 24 ч. Осветление образцов под действием УФ-излучения определяли по коэффициенту отражения при определенной длине волны ($\text{MB} - \lambda = 590$ нм; $\text{RhB} - \lambda = 560$ нм) с помощью спектрофотометра YS3010 (ООО Сигма-Колор, Россия). Функцию K/S рассчитывали по формуле Гуревича–Кубелки–Мунка [26]:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1-R_\lambda)^2}{2R_\lambda} + \frac{(1-R_s)^2}{2R_s}, \quad (1)$$

где K и S – коэффициенты поглощения и рассеяния света окрашенным волокном, соответственно; R_λ и R_s – коэффициенты отражения окрашенного и неокрашенного образцов, соответственно.

Степень повреждения шерстяного волокна определяли по прочности на разрыв. С этой целью измеряли разрывную нагрузку пучка волокон на динамометре типа ДШ – 3М по ГОСТ 20269-93. Разрывная нагрузка P_b рассчитывалась по формуле (сН/текс):

$$P_b = \frac{l \times 10^{-3} \times 0.98 \sum P_{bi}}{\sum m_i}, \quad (2)$$

где l – длина пучка волокон, мм; P_{bi} – разрывная нагрузка i -го волокна в пучке; m_i – масса i -го волокна в пучке, мг.

Степень повреждения волокна DD (*damage degree*) рассчитывали по формуле:

$$DD = \frac{P_b - P_{bUV}}{P_b} \times 100\%,$$

где P_b , P_{bUV} – разрывная нагрузка исходного волокна шерсти и композита до и после УФ-обработки, соответственно.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Рентгенофазовый анализ глинистых образцов проводили на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance (Bruker-AXS, Германия). Измерение размера глинистых частиц ММ и TiO_2 -РММН в водной суспензии проводили методом обратного рассеяния под углом 160 град на приборе PHOTOCOR COMPACT-Z. Порометрические измерения для глинистых частиц проводили методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота на анализаторе удельной поверхности и пористости ASAP 2020 (“Micromeritics”, США); образцы перед проведением измерений были дегазированы при температуре 180°C и остаточном давлении 5–10 Па в течение 3.5 ч. УФ-ВИД спектры поглощения глинистых образцов сняты на

спектрометре AvaSpec-ULS2048x64-EVO (Avantes, Нидерланды). ИК-спектры шерсти и композитов снимали при комнатной температуре на ИК-Фурье-спектрофотометре Avatar 360 ESP в диапазоне волновых чисел $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ с разрешением 4 см^{-1} и усреднением 64 сканирований. Анализ морфологии поверхности образцов был выполнен на сканирующем электронном микроскопе VEGA3 SBH. Термогравиметрический анализ выполнен на приборе NETZSCH STA 449F3 Jupiter (Netzsch, Германия) при скорости нагрева образцов 5 К/мин .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены результаты рентгенофазового анализа для ММ и TiO_2 -РММН.

Образец исходного ММ характеризуется наличием серии типичных рефлексов в области углов 2θ : 6.4° , 19.2° , 26.8° и 35.9° . Для TiO_2 -РММН идентифицируются пики анатаза при 2θ : 25.3° , 37.7° , 47.8° и 54.4° и рутила при 2θ , равном 27.7° , что согласуется с данными авторов [6, 27], установивших совместное присутствие фаз анатаза и рутила при температуре отжига 500°C , и нашими более ранними данными [19]. Средний размер кристаллитов анатаза, рассчитанный по формуле Шерера [28] составил 7.3 нм . Массовая доля кристаллитов анатаза и рутила в образцах TiO_2 -РММН определялась по методике [29] и составила соответственно 80 и 20% .

Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота приведены на рис. 2. Обе изотермы характеризуются наличием петли капиллярно-конденсационного гистерезиса и относятся к IV типу по классификации IUPAC [30], что типично для материалов с мезопористой структурой. Кроме того, форма петли гистерезиса этих изотерм относится к типу H3 по классификации IUPAC [30], что свидетельствует о наличии щелевидных и плоскопараллельных пор в полученных пилларных материалах. На изотерме TiO_2 -РММН при P/P_0 , близких к 1, наблюдается резкий подъем сорбционной кривой, указывающий на наличие в пилларных образцах крупных пор, что подтверждается данными по среднему диаметру пор ($D_{\text{ср}}$) (табл. 1). Значения площади удельной поверхности по БЭТ ($S_{\text{БЭТ}}$), суммарного объема пор ($\Sigma V_{\text{пор}}$) (метод ВЖН) приведены в табл. 1, из которой можно видеть, что процесс пилларирования приводит к существенному увеличению площади удельной поверхности и суммарного объема пор по сравнению с исходным ММ. Кроме того, из кривых распределения пор по размерам (рис. 2б) видно, что по сравнению с острым унимодальным распределением у ММ в случае TiO_2 -РММН наблюдается сдвиг в область больших размеров пор, уширение формы кривой и появление двух

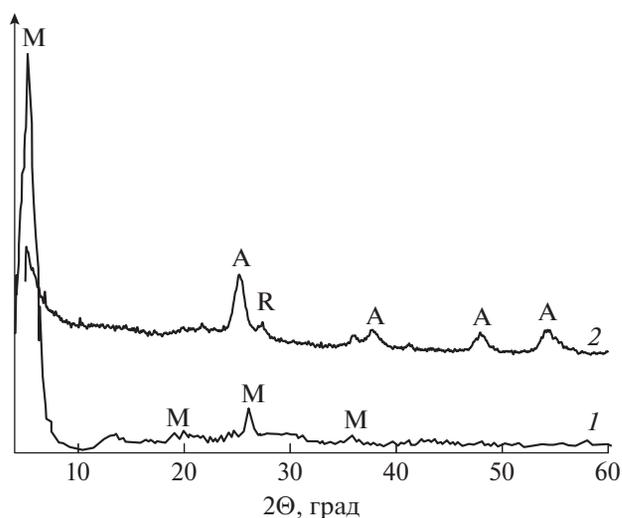


Рис. 1. Дифрактограммы: ММ (1); TiO_2 -РММН (2). Характеристические пики обозначены: *M* – монтмориллонит, *A* и *R* – соответственно, анатаз и рутил.

пиков, что связано с процессами агрегации пилларов в межслоевом пространстве монтмориллонита [19].

Результаты ИК-спектроскопии шерсти и ее композита с TiO_2 -РММН представлены на рис. 3. Из рисунка видно, что выше 700 см^{-1} профили основных полос поглощения подобны и представляют собой характеристический спектр белка [31], основными полосами которого являются: полосы поглощения валентных колебаний NH-групп в области $3000\text{--}3600\text{ см}^{-1}$, поглощения валентных колебаний (C=O)-связи с максимумом вблизи 1650 см^{-1} (амид I), деформационные колебания NH-групп с максимумом вблизи 1530 см^{-1} (амид II). Наличие нескольких малоинтенсивных пиков в области частот $400\text{--}700\text{ см}^{-1}$ у композитов, очевидно, обусловлено закреплением глинистых частиц на волокнах, поскольку именно в этом интервале частот должны располагаться полосы деформационных колебаний связей Si–O–Si, Al–O–Si и Ti–O–Ti [32].

На рис. 4 показаны изображения СЭМ композитов волокон шерсти, обладающей типичной чешуйчатой структурой. Общим структурным свойством композитов шерсти с глинистыми частицами (рис. 4) является закрепление частиц не только на гладкой поверхности волокна, но преимущественно вдоль чешуек. При этом размер закреп-

Таблица 1. Результаты порометрических измерений

Образцы	$S_{\text{БЭТ}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	$\Sigma V_{\text{пор}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	$D_{\text{ср}}$, нм
ММ	96.0	0.170	7.00
TiO_2 -РММН	135.5	0.306	8.38

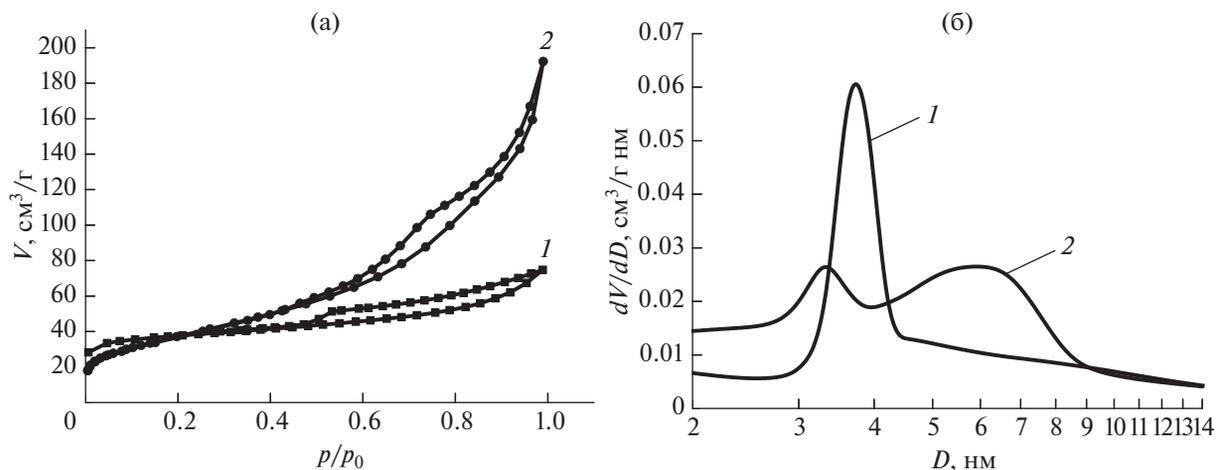


Рис. 2. Изотермы адсорбции/десорбции азота (а) и распределение пор по размерам (б): ММ (1); TiO₂-PMMH (2).

ленных частиц, в среднем, существенно больше в случае композита шерсть – ММ (рис. 4а) по сравнению с композитом шерсть – TiO₂-PMMH (рис. 4б). С одной стороны, это может быть связано с процессами агрегирования частиц на поверхности, а с другой стороны, объясняется меньшим размером частиц в суспензии TiO₂-PMMH в сравнении с ММ. Проведенные нами измерения размера частиц в суспензии (рис. 5) подтверждают это предположение: средний размер частиц ММ составил 0.75 мкм, тогда как TiO₂-PMMH – 0.20 мкм.

Важным аспектом прочности электростатического связывания глинистых частиц с поверхностью волокон шерсти является особенность их химического строения. Известно, что благодаря присутствию основных (–NH₂) и кислотных (–COOH) групп, кератин шерсти проявляет амфотерные

свойства: он может находиться в цвиттер-ионном (NH₃⁺–R–COO[–]) состоянии. С этой точки зрения преимущественное закрепление частиц вдоль границ чешуек можно объяснить с привлечением результатов работы [33], в которой авторы методом атомно-силовой микроскопии провели сканирование плотности электрического заряда на поверхности волокон шерсти с использованием химически селективных электродов. Это исследование показало, что распределение заряда коррелирует с распределением концевых групп аспарагиновой и глутаминовой аминокислот с плотностью около 6.7 × 10^{–2} нм^{–2}, хотя это распределение нельзя считать однородным. Авторы [33] обнаружили, что концевые группы склонны к образованию малых кластеров с образованием положительно заряженных доменов, расположенных вблизи чешуек. А при использовании СЭМ в режиме обратно рассеянных электронов показано, что карбоксильные аминокислотные группы равномерно распределены по поверхности волокон, тогда как аминокислотные сконцентрированы именно возле краев чешуек [33]. Эта информация позволяет понять вышеописанную особенность осаждения глинистых частиц, имеющих отрицательный заряд поверхности благодаря гидроксильным группам, вблизи границ чешуек.

С количественной точки зрения сравнительная эффективность закрепления глинистых частиц ММ на волокнах, которую можно оценить по данным термогравиметрического анализа (рис. 6), определяется предположительно двумя факторами: дзета-потенциалом частиц и их размером. Из рисунка видно, что при выжигании кератиновой основы композитов минеральный остаток оказывается несколько больше в случае композитов шерсть – TiO₂-PMMH. Можно предположить, что из двух конкурирующих факторов

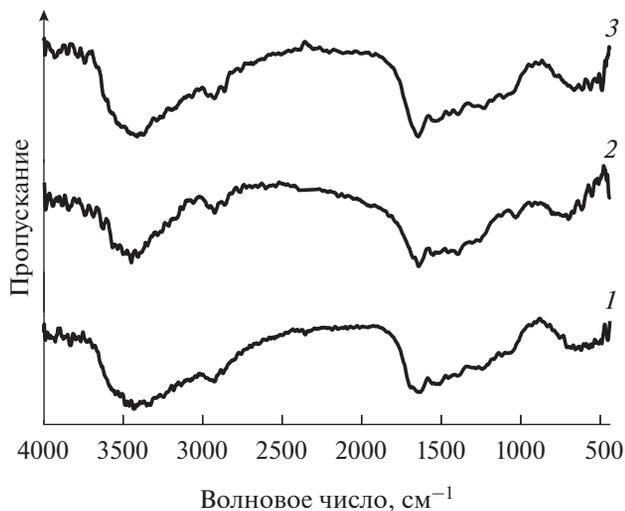


Рис. 3. ИК-спектры шерсти и композитов: шерсть (1); шерсть – ММ (2); – шерсть – TiO₂-PMMH (3).

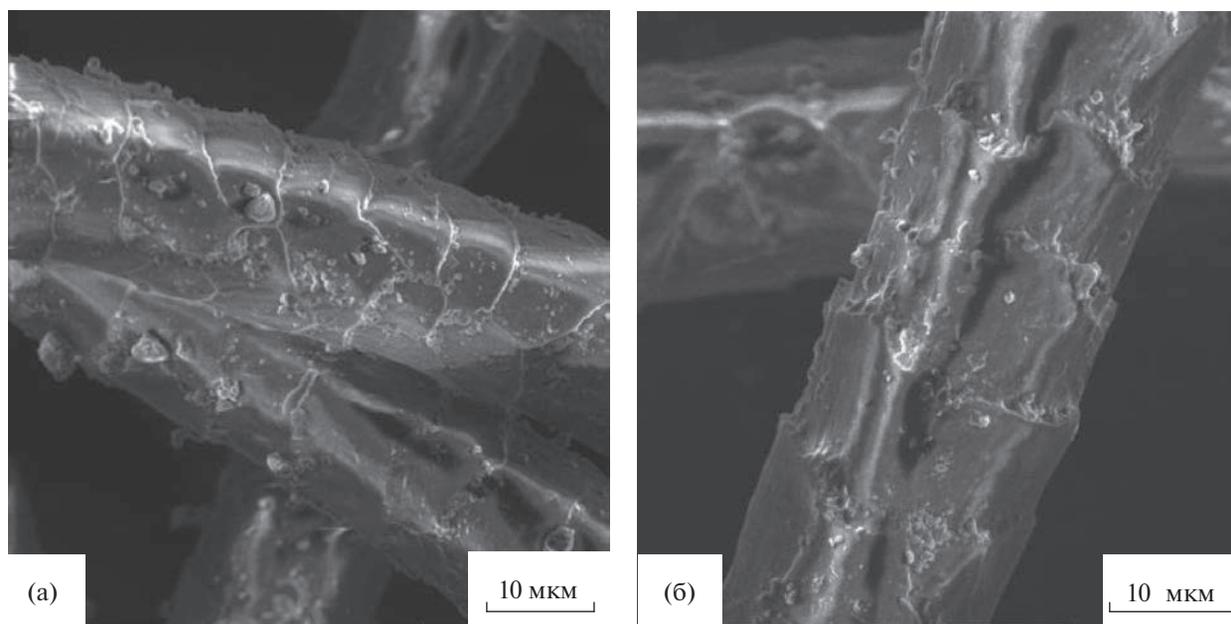


Рис. 4. СЭМ изображения композитов: шерсть – ММ (а) и шерсть – TiO_2 -РММН (б).

дзета-потенциал частиц, который более отрицателен у ММ [19], играет меньшую роль по сравнению с их размерами.

На рис. 7 приведены результаты исследований самоочищающихся свойств шерстяных волокон и композитов при воздействии УФ-излучения. Как видно из рисунка, интенсивность окраски исходных шерстяных волокон за сутки уменьшается только за счет УФ-фотолиза красителя примерно на 35–40%. В композиции с ММ у волокон наблюдается снижение сенсibilизации фотохи-

мических процессов. Это говорит о том, что ММ придает композиту УФ-протектные свойства по сохранности окраски волокна, прежде всего, благодаря поглощению УФ-излучения. УФ-ВИД спектры поглощения приведены на рис. 8. Из рисунка видно, что ММ активно поглощает излучение в УФ области спектра. При этом, как видно из рис. 8, TiO_2 -РММН имеет существенно большую поглощательную способность в УФ области в сравнении с ММ. Однако, для композита шерсть – TiO_2 -РММН (рис. 7) наблюдается высокая сенсibilизация деструкции красителя за счет фото-

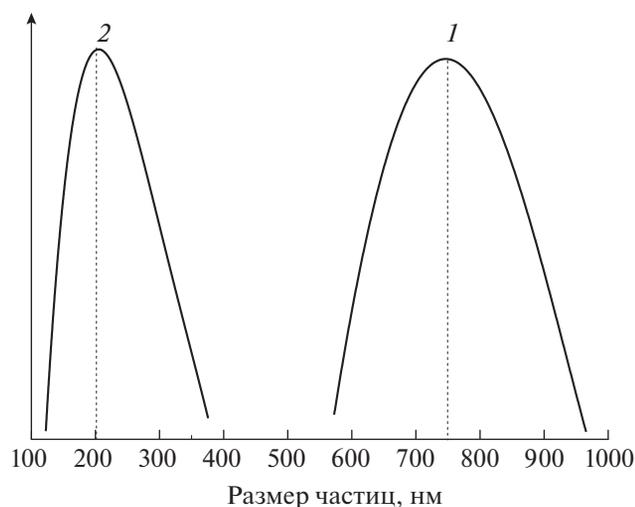


Рис. 5. Диаграммы распределения по размерам глинистых частиц в водной суспензии: ММ (1); TiO_2 -РММН (2).

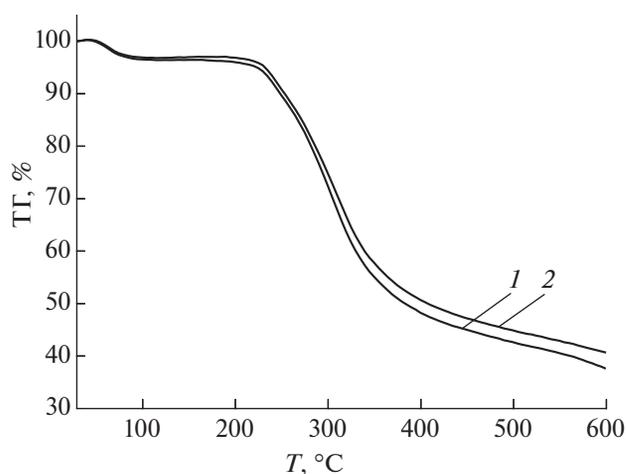


Рис. 6. ТГ термограммы композитов: шерсть – ММ (1); шерсть – TiO_2 -РММН (2).

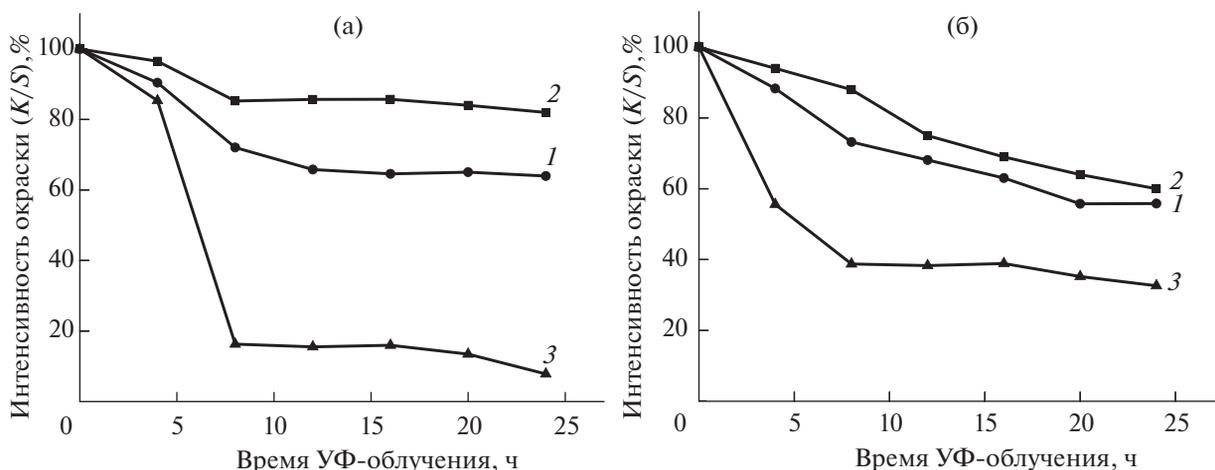


Рис. 7. Изменение интенсивности окраски красителями MB (а) и RhB (б) исходного волокна шерсти (1) и композитов: шерсть – MM (2), шерсть – TiO₂-PMNH (3) при УФ-облучении.

каталитических процессов: до 95% в случае MB и до 65% в случае RhB.

Проведенные измерения потери прочности исходных волокон в сравнении с композитами после УФ облучения продемонстрировали (рис. 8) наименьшую степень повреждения у композита шерсть – TiO₂-PMNH, что связано, по всей вероятности, с наибольшей поглощающей способностью ультрафиолета данным композитом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для придания волокнам шерсти свойств самоочистки предложена и реализована идея создания композитов волокон шерсти и TiO₂-пилларного монтмориллонита, в котором наноразмерные кристаллиты оксида титана распределены в

межслоевом пространстве монтмориллонита и характеризуются соотношением фотоактивных фаз анатаза и рутила 80% : 20%. Монтмориллонит, с одной стороны, выполняет функцию носителя фотокатализатора, а с другой, – обеспечивает прочное связывание глинистых частиц с волокнами шерсти. Установлено, что частицы TiO₂-PMNH, наносимые на волокна из водной дисперсии, закрепляются на их поверхности преимущественно вдоль границ чешуек. По-видимому, такое распределение глинистых частиц и их высокая поглощательная способность в ультрафиолетовой области обеспечивают УФ-протектные свойства, т.е. повышенную прочность композитных волокон в условиях УФ облучения. Самоочищающие свойства композитных волокон при воздействии УФ-излучения изучены на модельных красителях

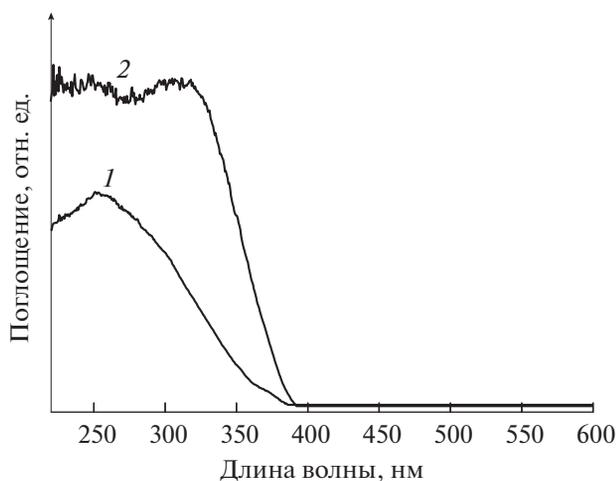


Рис. 8. УФ-ВИД спектры поглощения глинистых частиц: MM (1); TiO₂-PMNH (2).

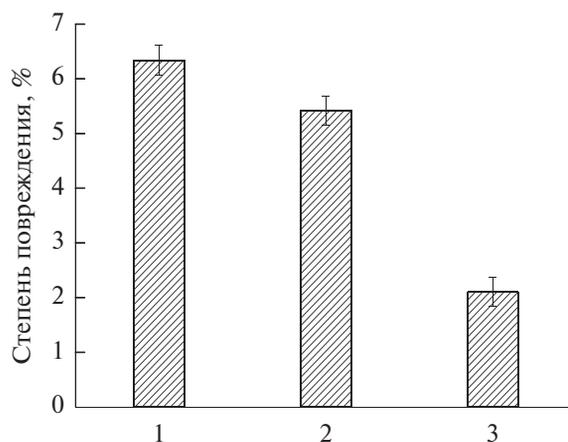


Рис. 9. Изменение прочности шерстяного волокна под действием УФ-облучения: исходная шерсть (1), композит шерсть – MM (2), композит шерсть – TiO₂-PMNH (3).

катионного типа. Благодаря фотокаталитическим свойствам TiO_2 -РММН наблюдается высокая степень обесцвечивания окрашенных композитных волокон: до 95% в случае МВ и до 65% в случае RhV при 24-часовом УФ облучении.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР. Тема № FZZW-2020-0010 и с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Montazer M., Pakdel E.* // J. Photoch. Photobio. C. 2011. V. 12. P. 293.
2. *Samanta A.K., Bhattacharyya R., Jose S. et al.* // Cellulose. 2017. V. 24. P. 1143.
3. *El-Khatib M., Ali N.F., Nassar S.H. et al.* // Biointerface Res. Appl. Chem. 2022. V. 12. P. 4177.
4. *Borah M.P., Jose S., Kalita B.B.* // J. Textile I. 2020. V. 111. P. 701.
5. *Pakdel E., Zhao H., Wang, J. et al.* // Cellulose. 2021. V. 28. P. 8807.
6. *Pakdel E., Daoud W., Wang X.* // Appl. Surf. Sci. 2013. V. 275. P. 397.
7. *Montazer M., Pakdel E.* // J. Textile I. 2011. V. 102. P. 343.
8. *Liu S., Zhang Q., Xu Z. et al.* // J. Adhes. Sci. Technol. 2017. V. 31. P. 1209.
9. *El-Sayed A., Salama M., El-Rafie M.H. et al.* // J. Nat. Fibers. 2017. V. 14. P. 297.
10. *Jeong T., Lee S.* // Fiber. Polym. 2019. V. 20. P. 25.
11. *Moafi H., Shojaee A.F., Zanjanchi M.* // J. Polym. Mater. 2011. V. 60. P. 591.
12. *Bozzi A., Yuranova T., Kiwi, J.* // J. Photoch. Photobio. A. 2005. V. 172. P. 27.
13. *Tung W.S., Daoud W.A.* // Acta Biomater. 2009. V. 5. P. 50.
14. *Daoud W.A., Leung S.K., Tung W.S. et al.* // Chem. Mater. 2008. V. 20. P. 1242.
15. *Wang L.Y., Daoud W.A.* // Materials. 2017. V. 12. P. 1414.
16. *Zhang H., Xu J., Zhang X.T.* // J. Nat. Fibers. 2015. V. 12. P. 518.
17. *Behzadnia A., Montazer M., Rashidi A. et al.* // Ultrason. Sonochem. 2014. V. 21. P. 1815.
18. *Gu H., Zhang H., Zhang X. et al.* // Catalysts. 2021. V. 11. P. 12.
19. *Butman M.F., Ovchinnikov N.L., Karasev N.S. et al.* // Beilstein J. Nanotech. 2018. V. 9. P. 364.
20. *Grancarić A.M., Tarbuk A., Pušić T.* // Color Technol. 2005. V. 121. P. 221.
21. *Barani H.* // Chiang Mai J. Sci. 2018. V. 45. P. 492.
22. *Pour R.A., Bagheri R., Naveed T. et al.* // Heliyon. 2020. V. 6. P. e04911.
23. *Владимирицева Е.Л., Шарнина Л.В., Блиничева И.Б. и др.* // Технология текстильной промышленности. 2010. Т. 329. № 8. С. 55.
24. *Gashti M.P., Gashti M.P.* // J. Disper. Sci. and Technol. 2013. V. 34. P. 853.
25. *Наседкин В.В.* Даш-Салахлинское месторождение бентонита: (становление и перспективы развития). М.: ГЕОС, 2008. 84 с.
26. *Кричевский Г.Е., Овчинников Ю.К., Хачатурова Т.Г. и др.* Методы исследования в текстильной химии: справочник. М.: РосЗиТЛП, 1993. 401 с.
27. *Ding Z., Zhu H.Y., Lu G.Q. et al.* // J. Colloid Interf. Sci. 1999. V. 209. P. 193.
28. *Alsawat M., Altalhi T., Shapter J.G. et al.* // Catal. Sci. Technol. 2014. V. 4. P. 2091.
29. *Spurr R.A., Myers H.* // Anal. Chem. 1957. V. 29. P. 760.
30. *Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W.* // Pure Appl. Chem. 1985. V. 57. P. 603.
31. *Movasaghi Z., Rehman S., Rehman I.* // Appl. Spectrosc. Rev. 2008. V. 43. P. 134.
32. *Vasconcelos D.C.L., Costa V.C., Nunes E.H.M. et al.* // Mater. Sci. Appl. 2011. V. 2. P. 1375–1382.
33. *Zimmerman B., Chow J., Abbott A.G. et al.* // J. Eng. Fiber. Fabr. V. 6. P. 61.

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 541.182;621.357.7

ИМПУЛЬСНОЕ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ И СВОЙСТВА
КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НИКЕЛЬ–ОКСИД ГРАФЕНА

© 2023 г. В. Н. Целуйкин^а, *, А. С. Джумиева^а, Д. В. Тихонов^а, А. А. Стрилец^а, А. И. Трибис^а

^аЭнгельсский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВО
“Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю.А.”,
пл. Свободы, 17, Саратовская обл., Энгельс, 413100 Россия

*e-mail: tseluikin@mail.ru

Поступила в редакцию 14.09.2022 г.

После доработки 23.02.2023 г.

Принята к публикации 02.03.2023 г.

В импульсном режиме электролиза из сульфатно-хлоридного электролита получены композиционные электрохимические покрытия (КЭП) на основе никеля, модифицированные многослойным оксидом графена (ОГ). Исследована микроструктура данных КЭП методами рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии. Установлено, что микротвердость КЭП никель–ОГ возрастает приблизительно в 1.40 раза по сравнению с чистым никелем. Изучено коррозионно-электрохимическое поведение композиционных покрытий никель–ОГ в 0.5 М H₂SO₄. На основании испытаний в 3% растворе NaCl выявлено, что при включении частиц ОГ в состав электролитических осадков никеля их коррозионная стойкость увеличивается в 1.50 раза.

DOI: 10.31857/S0044185623700341, EDN: SFGMIX

ВВЕДЕНИЕ

Композиционные электрохимические покрытия (КЭП) получают при совместном осаждении металлов с различными дисперсными частицами из электролитов-суспензий [1–3]. Включаясь в металлическую матрицу, частицы улучшают эксплуатационные свойства гальванических осадков (износостойкость, твердость, коррозионную стойкость и др.). Поэтому КЭП находят применение в различных отраслях промышленности, а разработка новых композиционных покрытий является важной научно-технической задачей. Среди КЭП нашли широкое применение покрытия на основе никеля [4–17] и его сплавов [18–23]. Это связано со способностью никеля формировать электролитические осадки с различными дисперсными частицами, обладающие хорошей адгезией к металлической основе и высокими функциональными свойствами [1].

Характеристики КЭП во многом определяются дисперсной фазой. В настоящее время значительное число исследований посвящено электроосаждению композиционных никелевых покрытий, модифицированных наноразмерными и наноструктурированными углеродными материалами: фуллерен C₆₀ [4, 5], углеродные нанотрубки [8, 9], наноалмазы [10–12], карбиды [14–16] и др. Среди соединений углерода представляют интерес графит и его производные. Особенностью графита

является выраженная слоистая структура. Графитовый слой может выступать в качестве донора, реагируя с различными окислителями. Так, при взаимодействии графита с сильными неорганическими кислотами формируется оксид графена (ОГ), представляющий собой графеновые слои, химически связанные с кислородсодержащими функциональными группами (гидроксильными, эпоксидными, карбонильными и др.) [22, 23].

Цель настоящей работы – получить в импульсном режиме электролиза КЭП никель–ОГ, исследовать их структуру, физико-механические и коррозионные свойства.

Преимущество нестационарного, в частности, импульсного электролиза заключается в большем количестве параметров, контролирующих процесс осаждения [14, 24]. Применение импульсного тока способствует увеличению содержания дисперсной фазы в металлической матрице и достижению равномерного ее распределения по толщине электрохимического осадка. Также, это позволяет управлять процессами зародышеобразования и роста кристаллов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Композиционные покрытия никель–ОГ наносили на стальную основу (сталь 45) из сульфатно-хлоридного электролита состава, г/л: NiSO₄·7H₂O 220;

Таблица 1. Параметры процесса импульсного электроосаждения покрытий на основе никеля

$t_{\text{имп}}, \text{с}$	$t_{\text{п}}, \text{с}$	Q	$F, \text{Гц}$	$\eta, \%$
1	0.1	1.1	0.91	90.9

$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 40; CH_3COONa 30; оксид графена 10. Процесс осаждения проводили при температуре 45°C с постоянным перемешиванием электролита. Электрохимические осадки чистого никеля получали из приведенного выше раствора без дисперсной фазы ОГ.

Исследовалось осаждение покрытий в импульсном режиме электролиза при плотностях катодного тока $7\text{--}10 \text{ А/дм}^2$. Соотношение периодов импульса ($t_{\text{имп}}$) и паузы ($t_{\text{п}}$) составляло $1 : 0.1 \text{ с}$.

Основные параметры импульсного электроосаждения, включающие скажность Q , частоту импульсов F и рабочий цикл η (табл. 1) рассчитывались по следующим соотношениям:

$$Q = \frac{t_{\text{имп}} + t_{\text{п}}}{t_{\text{имп}}},$$

$$F = \frac{1}{t_{\text{имп}} + t_{\text{п}}},$$

$$\eta = \frac{t_{\text{имп}}}{t_{\text{имп}} + t_{\text{п}}} \times 100\%.$$

Электрохимические измерения выполняли на импульсном потенциостате Р-30J (Элинс, Россия). Потенциалы задавали относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода сравнения и пересчитывали по стандартному водородному электроду (с. в. э.).

Многослойный оксид графена синтезировали электрохимическим способом в гальваностатическом режиме путем анодного окисления порошка природного графита GB/T 3518-95 (Китай) при сообщении емкости 700 А ч/кг . Электролитом служила $83\% \text{ H}_2\text{SO}_4$ (о. с. ч.) [22].

Удельную площадь поверхности оксида графена определяли методом Brunauer-Emmett-Teller (BET) с использованием анализатора NOVA 2000e (Quantachrome Instruments, США).

Структурные исследования осуществляли при помощи сканирующего электронного микроскопа со встроенным энергодисперсионным анализатором EXplorer (Aspex, США). Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA (Thermo Fisher Scientific (Ecublens) SARL, Швейцария).

Микротвердость осадков по Виккерсу (HV) измерялась с помощью прибора ПМТ-3 (ЛОМО, Россия). В исследуемые электролитические осадки статически вдавливалась четырехгранная алмазная пирамида под нагрузкой 50 г . Расстояние

между отпечатками составляло не менее двух диагоналей. Расчет HV проводился по данным семи параллельных опытов.

Коррозионно-электрохимическое поведение никелевых покрытий исследовали потенциодинамическим методом в 0.5 М растворе H_2SO_4 (скорость развертки потенциала $V_p = 8 \text{ мВ/с}$). Коррозионные испытания никелевых покрытий проводились путем снятия анодных потенциодинамических кривых в 3% растворе NaCl при скорости развертки потенциала $V_p = 10 \text{ мВ/с}$. Кривые снимали до резкого подъема тока. О коррозионной стойкости покрытий судили по протяженности области потенциалов пассивного состояния.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

С никелем электрохимически могут легко соосаждаться дисперсные частицы разной природы, но их применение дает различный эффект [1–3]. Введение дисперсии оксида графена в состав сульфатно-хлоридного электролита никелирования оказывает заметное влияние на кинетику электродных процессов. На E, t – кривых наблюдается смещение потенциалов в сторону положительных значений при переходе от никеля без дисперсной фазы к КЭП никель–ОГ (рис. 1). Следовательно, катодный процесс в присутствии частиц оксида графена протекает с деполяризацией. Одновременно имеет место некоторое уменьшение скачков потенциала на кривых, полученных при осаждении композиционного покрытия.

Исследование оксида графена методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) позволило установить, что он обладает слоистой структурой с развитой поверхностью [22]. Удельная площадь поверхности ОГ, определенная по методу Brunauer-Emmett-Teller (BET), составляет $46.78 \text{ м}^2/\text{г}$. На оксиде графена может происходить адсорбция катионов из раствора электролита, что приводит к формированию положительного заряда частиц дисперсной фазы. Поэтому перенос ОГ к катоду, вероятно, осуществляется не только вследствие конвекции, но и под действием электрофоретических сил. Адсорбированные ионы, предположительно, могут участвовать в “мостиковом” связывании дисперсной фазы с электродной поверхностью. Это связывание ослабляет расклинивающее давление жидкостной прослойки между частицами ОГ и катодом, усиливая адгезию. Зарастивание металлом катода обусловлено силами адсорбции дисперсной фазы к его поверхности. Предполагается [1, 2], что адсорбция осуществляется поэтапно. Первоначально наблюдается “слабая” адсорбция между катодом и закрепившимися на нем дисперсными частицами. Слабая адсорбция имеет физическую

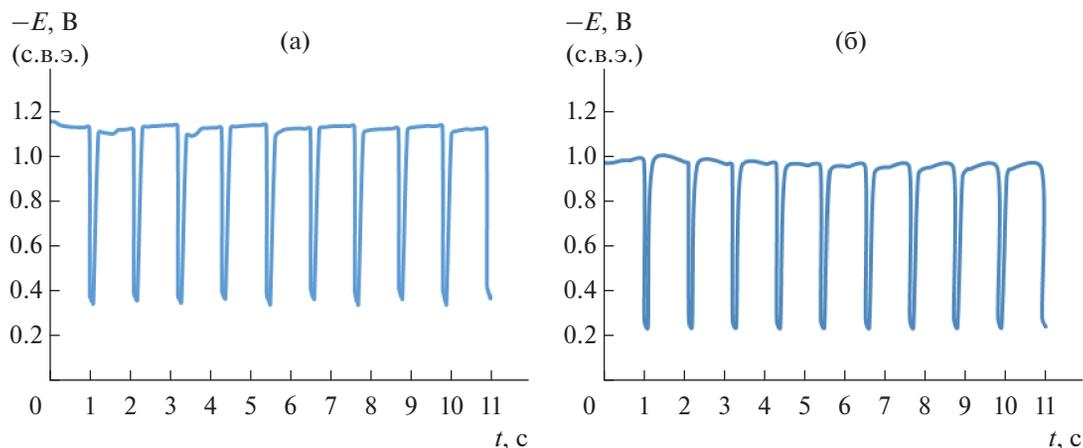


Рис. 1. E, t – кривые электроосаждения никеля (а) и КЭП никель–ОГ (б) при катодной плотности тока $i_k = 10 \text{ А/дм}^2$.

природу. Частицы на электродной поверхности покрыты адсорбированными ионами металла. “Сильная” адсорбция является необратимой и специфической. Частицы дисперсной фазы теряют ионную и сольватную оболочки, прочно закрепляясь на поверхности растущего осадка. Сильная адсорбция имеет электрохимическую природу, поскольку на данной стадии разряжаются ионы металла, адсорбированные на поверхности дисперсной фазы.

По результатам исследования образца покрытия никель–ОГ методом РФА (рис. 2) выявлены пики, соответствующие фазам никеля и углерода, что является следствием включения частиц оксида графена в металлическую матрицу. Данный вывод подтверждается анализом СЭМ–изображений (рис. 3), на которых отчетливо видно, что при переходе от никелевого осадка, не содержащего дисперсной фазы, к КЭП никель–ОГ меняется микротопография поверхности. Структура чистого никеля близка к рентгеноаморфной (рис. 3а), тогда как композиционное покрытие обладает упорядоченной “сотовой” структурой (рис. 3б). Очевидно, частицы оксида графена выступают в качестве центров кристаллизации и способствуют распределению металлического никеля по катодной поверхности. В результате формируются плотные и равномерные осадки КЭП никель–ОГ.

Включение дисперсной фазы в электрохимическое покрытие влечет изменение не только его состава и структуры, но также эксплуатационных свойств. Существенный интерес в практическом отношении представляют физико-механические характеристики металлических поверхностей, в частности, их микротвердость. С ростом катодной плотности тока происходит увеличение микротвердости никелевых покрытий (табл. 2). Вероятно, это обусловлено включением в их состав водорода и гидроксидов, что приводит к деформированию и сжатию кристаллов. Как отмечалось выше,

включение дисперсной фазы оксида графена в никелевые осадки приводит к их уплотнению и формированию мелкокристаллических покрытий (рис. 3). Потому имеет место рост микротвердости приблизительно в 1.40 раза при переходе от чистых никелевых осадков к КЭП никель–ОГ (табл. 2) в изученном интервале плотностей тока.

Другим важным эксплуатационным свойством электролитических осадков является коррозионная стойкость. Потенциодинамическим методом в 0.5 М растворе H_2SO_4 было исследовано коррозионно-электрохимическое поведение никелевых осадков. Из анодных потенциодинамических кривых (ПДК) никеля и КЭП никель–ОГ (рис. 4) следует, что частицы дисперсной фазы повышают потенциал и, соответственно, уменьшают ток активного анодного растворения изученных покрытий. Коррозионное поведение композиционных покрытий в значительной мере обусловлено свойствами металлической матрицы

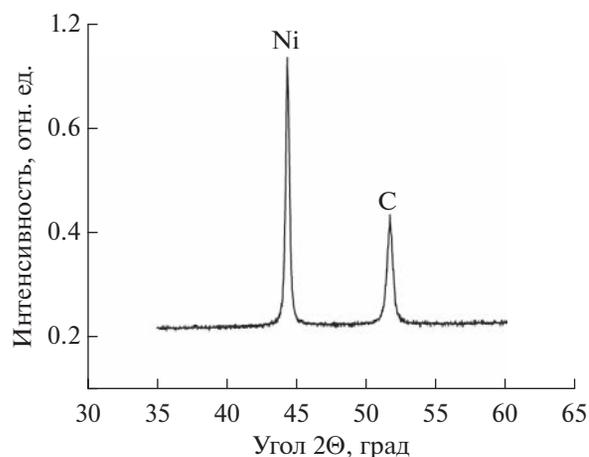


Рис. 2. Рентгенограмма КЭП никель–ОГ, полученного при катодной плотности тока $i_k = 10 \text{ А/дм}^2$.

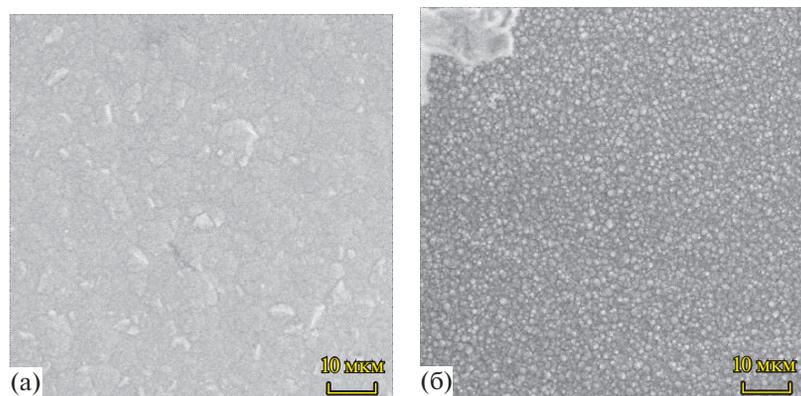


Рис. 3. СЭМ-изображения поверхности никеля (а) и КЭП никель–ОГ (б), полученных при катодной плотности тока $i_k = 10 \text{ А/дм}^2$. Увеличение $\times 2500$.

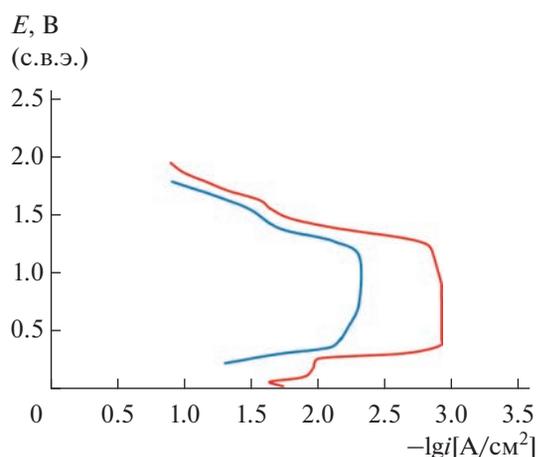


Рис. 4. Потенциодинамические поляризационные кривые никеля (1) и КЭП никель–ОГ (2) в $0.5 \text{ М H}_2\text{SO}_4$ (покрытия получены при катодной плотности тока $i_k = 8 \text{ А/дм}^2$).

Таблица 2. Микротвердость HV_{50} , МПа покрытий на основе никеля

Катодная плотность тока i_k , А/дм^2	HV_{50} , МПа	
	никель	никель–ОГ
7	1100	1528
8	1124	1573
9	1220	1695
10	1465	2028

Таблица 3. Ширина области потенциалов пассивного состояния $E_{\text{п}}$, В покрытий на основе никеля

Катодная плотность тока i_k , А/дм^2	$E_{\text{п}}$, В	
	никель	никель–ОГ
7	0.37	0.55
8	0.40	0.60
9	0.43	0.64
10	0.45	0.69

цы, поэтому потенциалы начала пассивации чистого никеля и КЭП никель–ОГ близки. Характерной особенностью анодной ПДК КЭП никель–ОГ является уширение пассивной области, в то время как для никелевого покрытия без дисперсной фазы она менее выражена. В дальнейшей анодной области потенциалы частицы ОГ в объеме никелевой матрицы также оказывают влияние на ход ПДК (потенциалы перепассивации изученных покрытий различаются). На основании потенциодинамических исследований в 0.5 М растворе H_2SO_4 следовало ожидать, что стойкость к коррозии КЭП никель–ОГ будет выше, чем у чистого никеля.

Коррозионные испытания в 3% растворе NaCl показали, что область потенциалов пассивного состояния композиционных покрытий никель–ОГ превышает значения данной величины для никелевых осадков без дисперсной фазы в 1.50 раза (табл. 3). Влияние оксида графена на коррозионную стойкость никеля может быть обусловлено несколькими факторами. Из сульфатно-хлоридных электролитов никелирования формируются матовые пористые покрытия [1]. Включение в металлическую матрицу частиц ОГ приводит к перекрытию пор. Кроме того, изученные КЭП имеют упорядоченную мелкокристаллическую структуру, в отличие от чистого никеля (рис. 4), что способствует равномерному распределению коррозионного тока по их поверхности. Также следует отметить, что при всех видах коррозии эффект влияния дисперсной фазы в композиционных покрытиях проявляется лишь в случае образования частицами на границах фаз или по всему объему соединений, более коррозионноустойчивых, чем металлическая матрица [7]. Иначе развитие коррозионного процесса не прекратится, а пойдет в обход частицы (возможно, с некоторым уменьшением скорости). Очевидно, в случае КЭП никель–ОГ происходит образование подобных соединений. Перечислен-

ные факторы в совокупности обеспечивают возрастание коррозионной стойкости композиционных покрытий по сравнению с никелевыми осадками, не содержащими оксида графена.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных исследований можно заключить, что в импульсном режиме электролиза из сульфатно-хлоридного электролита никелирования, содержащего дисперсию многослойного оксида графена, формируются композиционные покрытия. Включение ОГ в состав никелевых осадков приводит к изменению микроструктуры их поверхности. Оксид графена оказывает определяющее влияние на физико-механические и коррозионные свойства изученных КЭП. Модифицирование электрохимического никеля дисперсной фазой ОГ приводит к росту микротвердости покрытий приблизительно в 1.40 раза и уменьшению скорости их коррозии в 1.50 раза.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Целуйкин В.Н.* // Российские нанотехнологии. 2014. Т. 9. № 1–2. С. 25–35.
2. *Walsh F.C., Wang S., Zhou N.* // Current Opinion in Electrochemistry. 2020. V. 20. P. 8–19.
3. *Винокуров Е.Г., Марголин Л.Н., Фарафонов В.В.* // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2020. Т. 63. № 8. С. 4–38.
4. *Целуйкин В.Н., Чубенко И.С., Гунькин И.Ф., Панк-стьянов А.Ю.* // Журн. прикладной химии. 2006. Т. 79. № 2. С. 326–327.
5. *Целуйкин В.Н., Соловьева Н.Д., Гунькин И.Ф.* // Защита металлов. 2007. Т. 43. № 4. С. 418–420.
6. *Антихович И.В., Черник А.А., Жарский И.М.* // Гальванотехника и обработка поверхности. 2015. Т. 23. № 2. С. 38–43.
7. *Целуйкин В.Н., Василенко Е.А.* // Журн. прикладной химии. 2011. Т. 84. № 11. С. 1920–1922.
8. *Giannopoulos F., Chronopoulou N., Bai J., Zhao H., Pantelis D.I., Pavlatou E.A., Karatonis A.* // Electrochimica Acta. 2016. V. 207. P. 76–86.
9. *Jyothender K.S., Gupta A., Srivastava Ch.* // Materialia. 2020. V. 9. P. 100617.
10. *Винокуров Е.Г., Орлова Л.А., Степко А.А., Бондарь В.В.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2014. Т. 50. № 4. С. 390–393.
11. *Chayauski V.V., Zhylinski V.V., Rudak P.V., Rusalsky D.P., Visniakov N., Cernasejus O.* // Applied Surface Science. 2018. V. 446. P. 18–26.
12. *Makarova I., Dobryden I., Kharitonov D., Kasach A., Ryl J., Repo E., Vuorinen E.* // Surface & Coatings Technology. 2019. V. 380. P. 125063.
13. *Lanzutti A., Lekka M., de Leitenburg C., Fedrizzi L.* // Tribology International. 2019. V. 132. P. 50–61.
14. *Pinate S., Leisner P., Zanella C.* // J. Electrochemical Society. 2019. V. 166. № 15. P. D804–D809.
15. *Pinate S., Nefzi N., Zanella C.* // J. Electrochemical Society. 2021. V. 168. P. 062509.
16. *Huang P., Hou K., Hong J., Lin M., Wang G.* // Wear. 2021. V. 477. P. 203772.
17. *Целуйкин В.Н., Закирова С.М., Мостовой А.С., Яковлев А.В., Джумиева А.С.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2022. Т. 58. № 2. С. 203–206.
18. *Целуйкин В.Н., Корешкова А.А.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2016. Т. 52. № 6. С. 650–653.
19. *Torabinejad V., Aliofkhaezrai M., Assareh S., Allahyarzadeh M.H., Sabour Rouhaghdam A.* // J. Alloys and Compounds. 2017. V. 691. P. 841–859.
20. *Целуйкин В.Н., Корешкова А.А.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2018. Т. 54. № 3. С. 293–296.
21. *Rekha M.Y., Srivastava C.* // Metallurgical and Materials Transactions A. 2019. V. 50. № 12. P. 5896–5913.
22. *Целуйкин В.Н., Джумиева А.С., Яковлев А.В., Мостовой А.С.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2021. Т. 57. № 6. С. 660–664.
23. *Zhang H., Zhang N., Fang F.* // Ultrasonics – Sonochemistry. 2020. V. 62. P. 104858.
24. *Tseluikin V.N., Zhang L.* // Coatings. 2022. V. 12. P. 907.

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК

ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЕ, ДСК И ЭЛЕКТРОННОМИКРОСКОПИЧЕСКОЕ
ИССЛЕДОВАНИЕ СМЕСЕЙ Al–Cu ПОСЛЕ ПЛАСТИЧЕСКОГО
ДЕФОРМИРОВАНИЯ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

© 2023 г. В. А. Жорин^а, *, М. Р. Киселев^б, **, А. А. Гулин^а, В. А. Котенев^б

^аУчреждение Российской академии наук Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,
ул. Косыгина, 4, Москва, 119991 Россия

^бУчреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский пр., 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: vzhorin@mail.ru

**e-mail: kisselev@phych.ac.ru

Поступила в редакцию 27.01.2023 г.

После доработки 09.02.2023 г.

Принята к публикации 22.02.2023 г.

Смеси порошков Al–Cu разного состава подвергали пластическому деформированию под давлением 1–4 ГПа на аппарате высокого давления типа наковален и исследовали термомеханическим методом, а также с использованием ДСК и энергодисперсной рентгеновской спектроскопии. При нагревании деформированных образцов регистрировали уменьшение толщины, которое достигало 40%. Этот эффект зависел от материала наковален и давления, при котором проводили обработку. При ДСК-исследовании установили, что при нагревании в образцах протекает экзотермический процесс в диапазоне 168–180°C и высокотемпературный эндотермический процесс плавления алюминия. Концентрационные зависимости энтальпии процессов имели экстремальный вид. При электронномикроскопическом исследовании установили, что в результате обработки под давлением в образцах меняется соотношение компонентов и образуется новая фаза, количество которой увеличивается с увеличением давления деформирования – характерный признак химического процесса.

Ключевые слова: высокое давление, пластическая деформация

DOI: 10.31857/S0044185623700420, EDN: SFVXBA

ВВЕДЕНИЕ

В металлах при растяжении степени деформации до разрушения могут достигать 10–15%, а в полимерах – 200% и более. При интенсивных воздействиях – прокатка, ковка, экструзия и т.д. – суммарные степени деформации могут также достигать больших значений. Однако, при таких воздействиях обработка проводится, как правило, при высоких температурах и в циклическом режиме – после цикла деформирования следует период релаксации, который также протекает при высокой температуре. Аппараты высокого давления типа наковален позволяют развивать в твердых тела пластические деформации в сотни и тысячи раз без промежуточных релаксационных периодов.

При пластическом деформировании в твердых телах с различным типом химической связи формируются структурные дефекты – дислокации, вакансии. По данным рентгеноструктурного анализа размер областей когерентного рассеяния

(ОКР) в алюминии и меди снижается от 1000 до 400–450 Å, а при деформировании смеси Al–Cu размеры ОКР в каждом из компонентов снижаются до 70–80 Å [1].

При деформировании бикомпонентных смесей пластическому деформированию подвергаются оба компонента. Частицы индивидуальных веществ вытягиваются в плоскости скольжения, и при этом уменьшается их толщина. В результате пластического деформирования под давлением в материалах формируется слоистая структура, в которой тонкие слои одного компонента перемежаются слоями другого [2]. При этом возрастает число поверхностных атомов по сравнению с внутренними, и создаются условия для интенсивного взаимодействия атомов, находящихся на разнородных соприкасающихся поверхностях [3].

Высокое содержание в деформированных образцах структурных дефектов оказывает существенное влияние на свойства таких материалов. Так твердость отожженного алюминия составля-

ет 20 кг мм⁻², а меди 40 кг мм⁻²; после деформирования под давлением твердость алюминия возрасла до 170 кг мм⁻², а меди до 300 кг мм⁻². В деформированной смеси Al–Cu = 50–50 твердость достигала 530 кг мм⁻² [4].

При нагревании дефектных образцов в них будут протекать релаксационные процессы, в результате которых структурные дефекты будут выходить из материала образца, а размеры ОКР будут увеличиваться. Обычно рекристаллизационные процессы в металлах протекают при температурах 0.6–0.7 температуры плавления – для меди это диапазон 720–840°C, а для алюминия – 400–460°C. В работе [5] было показано, что в образцах меди деформированных под высоким давлением восстановление размеров ОКР начинается уже при 200°C, а наиболее интенсивно этот процесс протекает при 550°C.

В работах [6, 7] смеси Al с оксидом и гидроксидом алюминия подвергали пластическому деформированию под давлением 1–4 ГПа на аппарате высокого давления типа наковален. Анализ образцов проводили методом ДСК и рентгеноструктурного анализа. На барических зависимостях энтальпии окисления и плавления алюминия и барической зависимости размеров областей когерентного рассеяния обнаружены экстремумы при давлениях 1.5 и 2.5 ГПа. Причинами возникновения этих особенностей могут являться изменения в электронной структуре алюминия и/или механизма деформации алюминия при указанных давлениях. Обнаруженный немонотонный характер барических зависимостей тепловых эффектов химических процессов разложения гидроокиси алюминия и окисления алюминия мог быть следствием изменения химической активности реагентов в результате обработки при определенных давлениях. Действительно, химическая активность вещества определяется его электронной структурой и для того чтобы тепловые эффекты реакций менялись немонотонно необходимы при определенных условиях соответствующие изменения в электронной подсистеме твердого тела, а в конечном итоге изменения в электронной структуре атомов и молекул.

Ранее в работе [8] смеси Al–Cu различного состава подвергали пластическому деформированию в диапазоне давлений от 0.5 до 4.0 ГПа при комнатной температуре на аппарате высокого давления типа наковален Бриджмена. Исследовано влияние давления обработки на калориметрические и электрохимические свойства смесей порошкообразных Al и Cu разного состава. Для изучения атомно-электронной структуры деформированных смесей использовали метод аннигиляции позитронов. Полученные результаты указывают на то, что изменения в электронной подсистеме смесей могут внести существенный вклад в тепловыделе-

ние и электрохимические свойства образцов, подвергнутых пластическому деформированию под высоким давлением.

В этой связи в настоящей работе представляло интерес исследование релаксационных процессов при нагревании деформированных смесей Al–Cu разного состава термомеханическим методом, а также с использованием метода ДСК.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования использовали порошки алюминия и меди с размером частиц до 10 мкм. Смесей порошков готовили в ступке. Обработку образцов проводили на аппарате высокого давления типа наковален при давлении 1–4 ГПа; использовали наковальни из каленой стали ХВГ (твердость 60–66) и твердого сплава ВК6 (твердость 92–96). Термомеханические измерения проводили на анализаторе TMA Q 400 Intertech Corporation с расширятельным микрозондом диаметром 2.54 мм; нагрузка на зонд составляла 2 г; измерения проводили в температурном диапазоне 35–300°C; скорость подъема температуры варьировали от 5 до 50 град мин⁻¹. ДСК-измерения проводили на микрокалориметре Q 600 фирмы Intertech Corporation при скорости нагревания 5–50 град мин⁻¹. Сканирующую (растровую) электронную микроскопию и энергодисперсионную рентгеновскую спектроскопию (ЭДС) проводили на микроскопе Prisma E (Thermo Scientific, Чехия) в режиме высокого вакуума с ускоряющим напряжением 20 кВ. Деформированные образцы измельчали в ступке и в виде порошка наносили на углеродный скотч.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При нагревании твердые тела расширяются. Коэффициент термического расширения для алюминия составляет 24×10^{-6} , а для меди – 17×10^{-6} . При таких значениях коэффициентов увеличение линейного размера алюминиевого образца (в нашем случае – толщины) при нагревании до 400°C составит $2.6 \times 10^{-5}\%$, а меди – $1.8 \times 10^{-5}\%$.

Порошки Al и Cu, а также их смеси разного состава прессовали под давлением 4 ГПа, а затем нагревали до 300°C и регистрировали уменьшение толщины ($-\Delta L$, %) образцов, которое в прессованных образцах алюминия и меди совпадало и составляло 1.7% (рис. 1). В образце Al–Cu = 50–50 величина $-\Delta L$, % была близка к значению для исходных компонентов. В смесевом образце, содержавшем 75 мас. % алюминия, практически не удалось зафиксировать уменьшение размера образца. В то же время в смеси, содержавшей 25 мас. % алюминия, уменьшение толщины достигало 5.3%.

Смеси Al–Cu = 50–50 подвергали пластическому деформированию под давлением 2 ГПа, а затем нагревали со скоростью 20 град мин⁻¹ до 600°C; при этом максимальные изменения – уменьшение – толщины образцов регистрировали при температурах до 300°C; в этой связи в дальнейшем деформированные образцы нагревали до 300°C.

На (рис. 2) представлены температурные зависимости уменьшения толщин ($-\Delta L$, %) для различных образцов смеси Al–Cu = 50–50, которые указывают на возрастание пластичности материала при увеличении температуры. Оказалось, что результат обработки под давлением зависит от материала наковален, на которых проводили деформирование: $-\Delta L$, % образца, обработанного на наковальнях из твердого сплава ВК6, было меньше, чем обработанного на наковальнях из каленной стали ХВГ, то есть обработка образцов под давлением на наковальнях из более мягкого металла приводит к образованию более пластичного материала. Пластические свойства зависят от количества структурных дефектов в материале. Полученные данные свидетельствуют о том, что количество структурных дефектов в образцах, обработанных на наковальнях из твердого сплава, больше, чем при обработке на наковальнях из стали ХВГ.

Величина $-\Delta L$, % образцов зависит от давления деформирования, и была тем больше, чем больше было давление обработки – формально это означает, что при более высоком давлении в образцах формируется более пластичная структура. В работе [5] методом позитронной аннигиляции на образцах меди было установлено, что при деформировании в образцах формируются вакансии и вакансионные кластеры с размером до 10 межатомных расстояний. Возможно, что увеличение $-\Delta L$, % отражает процесс объединения таких структурных дефектов при нагревании деформированных образцов.

Образцы, толщина которых при нагревании достигала предельного значения (максимальное значение $-\Delta L$, %), охлаждали до комнатной температуры со скоростью 20°C мин⁻¹. Толщина таких образцов совпадала с предельным значением, полученным при максимальной температуре нагревания.

На рис. 3 приведены концентрационные зависимости $-\Delta L$, % для смесей, деформированных при разных давлениях имевшие экстремальный вид. Для смесей обработанных под давлением 1 и 2 ГПа максимальные $-\Delta L$, % регистрировали при 50 мас. % алюминия в смесях, а для смеси обработанной под давлением 4 ГПа экстремальное значение $-\Delta L$, % было достигнуто при 75 мас. % алюминия. Таким образом, по мере увеличения давления деформирования максимальное значе-

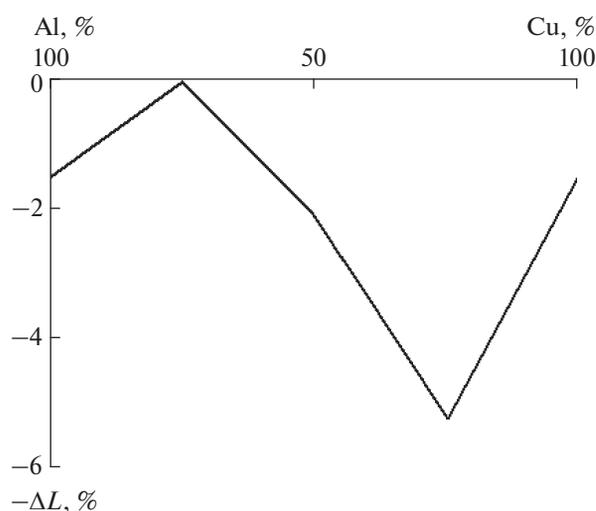


Рис. 1. Уменьшение толщины образцов ($-\Delta L$, %) в смесях Al–Cu разного состава после прессования под давлением 4 ГПа.

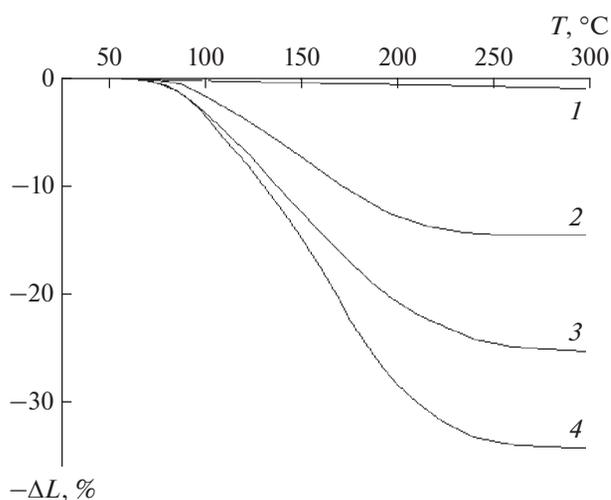


Рис. 2. Зависимость $-\Delta L$, % от температуры для смеси Al : Cu = 1 : 1 – исходная смесь (1), после деформирования под давлением 2 ГПа на наковальнях из твердого сплава ВК6 (2) и стали ХВГ (3), после деформирования на наковальнях из твердого сплава ВК6 под давлением 4 ГПа (4).

ние $-\Delta L$, % достигается при более высоком содержании алюминия в смесях.

Известно, что параметры фазовых переходов при нагревании не зависят от скорости нагревания. В то же время в случае релаксационных процессов их характеристики зависят от скорости нагревания. Для выяснения природы термостимулированных процессов, протекающих в деформированных образцах, смеси Al–Cu = 50–50 после обработки под давлением 2 ГПа нагревали при разных скоростях подъема температуры (рис. 4). Видно, что при увеличении скорости нагрева происходит об-

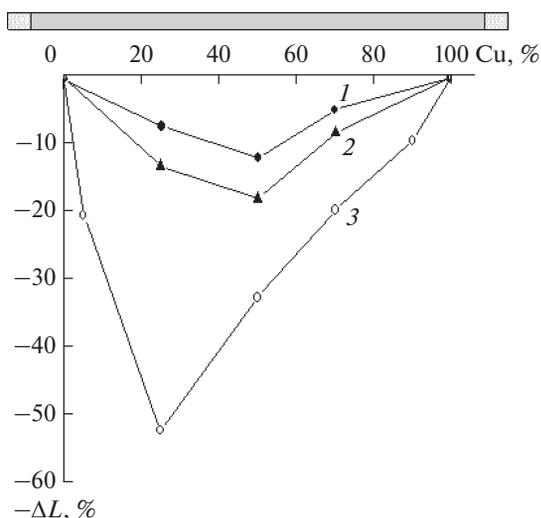


Рис. 3. Концентрационная зависимость $-\Delta L$, % для смесей, деформированных под давлением 1 ГПа (1), 2 ГПа (2) и 4 ГПа (3).

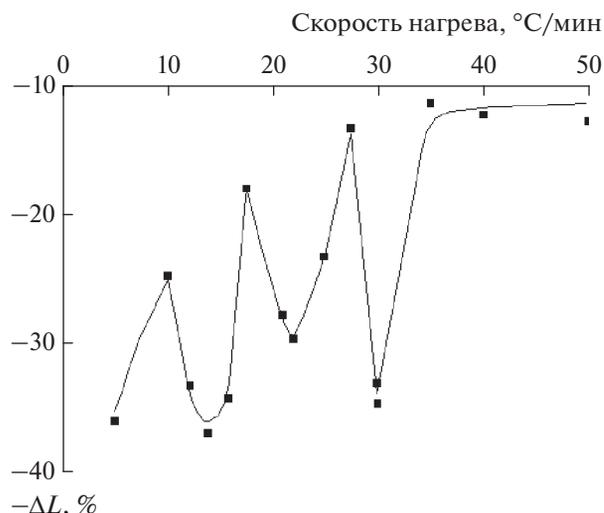


Рис. 4. Зависимость $-\Delta L$, % от скорости нагрева для смеси Al : Cu = 1 : 1 деформированной под давлением $P = 2$ ГПа.

шее снижение величины $-\Delta L$, %. Однако, на монотонной зависимости присутствуют экстремумы: при скоростях нагрева 14, 22 и 30 °C мин⁻¹ величина $-\Delta L$, % значительно возрастает – материал образца становится более пластичным.

Наряду с величиной $-\Delta L$, % еще одной характеристикой теплового процесса является средняя температура перехода ($T_{пер}$), которую определяли как температуру, при которой величина $-\Delta L$, % достигает половины своего максимального значения. На рис. 5 приведены значения $T_{пер}$, полученные при разных скоростях нагрева, которые имеют тенденцию к монотонному возрастанию. В то же время при скорости нагрева 24 °C мин⁻¹ значение $T_{пер}$ снижается до 115 °C в то время как при монотонном изменении значение $T_{пер}$ должно бы составить 160 °C.

Тот факт, что значения $-\Delta L$, % и $T_{пер}$ зависят от скорости нагревания, свидетельствует о релаксационной природе процессов, протекающих в деформированных образцах при нагревании.

Можно было ожидать, что нагревание деформированных смесей будет сопровождаться тепловыми эффектами. В этой связи было проведено ДСК-исследование деформированных смесей. На рис. 6 приведены термограммы деформированных смесей разного состава, на которых в диапазоне 100–300 °C присутствовали экзопики с максимумами при 168–175 °C, а в диапазоне 500–700 °C эндопики плавления алюминия.

Зависимость энтальпии экзопика от состава смесей имела экстремальный вид с максимумом при 50 мас. % алюминия в смеси. Температура максимума экзопика в смеси с 20 мас. % алюми-

ния достигала 220 °C, а при содержании алюминия 75 мас. % снижалась до 160 °C (рис. 7).

В данной работе использовали порошкообразный алюминий с размером частиц 5–8 мкм, $T_{пл} = 660$ °C и энтальпией плавления 300 Дж г⁻¹; при этом табличное значение энтальпии плавления составляет 380 Дж г⁻¹. Такое различие связано, скорее всего, с присутствием оксидного слоя на

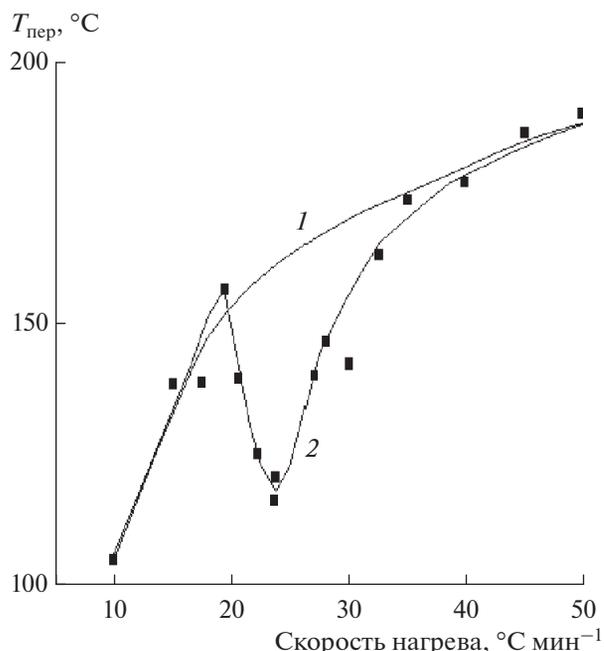


Рис. 5. Зависимость $T_{пер}$ от скорости нагрева для смеси Al : Cu = 1 : 1 деформированной под давлением 2 ГПа.

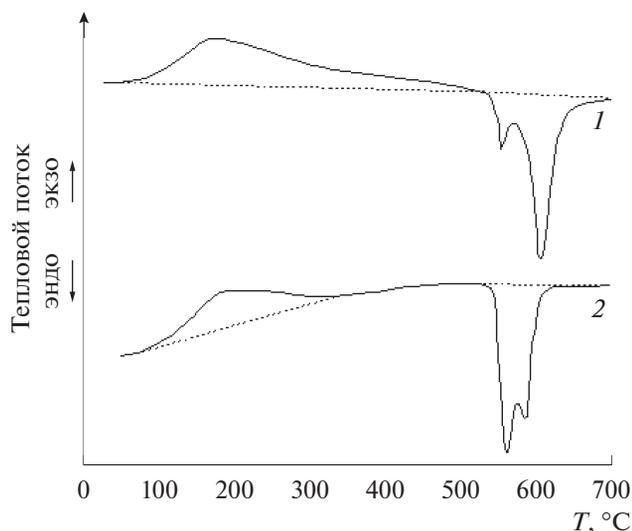


Рис. 6. Термограммы смесей Al–Cu после деформирования под давлением 2 ГПа с 50 мас. % (1) и 58 мас. % алюминия (2).

поверхности металлических частиц; таким образом, можно сказать, что 21 мас. % алюминия находятся в окисленном состоянии.

После деформирования порошка алюминия под давлением 2 ГПа образцы представляли собой монолитные диски с ярко выраженным металлическим блеском. Данные ДСК показали, что обработка исходного алюминия под давлением не оказала влияния ни на температуру, ни на энтальпию плавления алюминия.

Известно [9], что при уменьшении размера металлических частиц происходит снижение $T_{пл}$ металлов. По данным работы [10] для алюминиевого порошка с размером частиц 120 нм снижение $T_{пл}$ составило 5 град. Для частиц алюминия с размером 25–30 нм снижение $T_{пл}$ также составляло несколько градусов, а при уменьшении размера частиц до 6–7 нм алюминий плавился при 550°C [11]. В случае меди порошок с размером частиц 50 нм плавился при 550°C [12].

На рис. 8 представлены концентрационные зависимости температур высокотемпературного и низкотемпературного пиков плавления алюминия в деформированных смесях, которые имеют экстремальный вид с максимумом при 42 мас. % алюминия, а температуры максимумов пиков во всех смесях были ниже $T_{пл}$ алюминия. Зависимости практически совпадают по виду, но зависимость для низкотемпературного пика лежит на 30–40 градусов ниже, а при 75 мас. % алюминия в смеси разница температур уменьшается до 20 град. Экстраполяция обеих концентрационных зависимостей на 100 мас. % алюминия дает

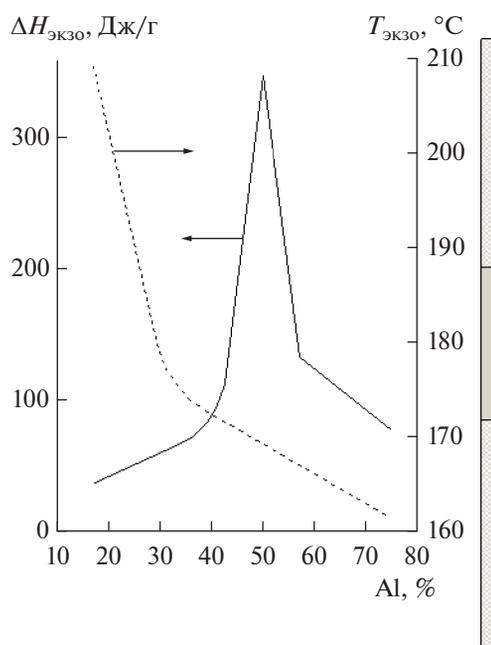


Рис. 7. Концентрационная зависимость энтальпии экзотермического пика (1), и температуры экзопика (2) в смеси Al–Cu после деформирования под давлением 2 ГПа.

$T_{пл} = 550^\circ\text{C}$. По данным работы [11] такая $T_{пл}$ соответствует частицам с размером несколько нм.

Пластическое деформирование под высоким давлением исходного порошка алюминия не оказывает влияния на его $T_{пл}$, так как в этих условиях не происходит диспергирования (дополнительного измельчения порошкообразного материала), а наоборот происходит его компактирование (монолитизация). При пластическом деформировании порошкообразных смесей частицы отдельных компонентов вытягиваются в плоскости течения, и при этом уменьшается их толщина. Таким образом, происходит увеличение числа атомов находящихся на поверхности. При диспергировании порошков также увеличивается количество поверхностных атомов по сравнению с числом атомов во внутренних областях. Видимо, снижение $T_{пл}$ как в порошках при уменьшении размера частиц, так и в пластически деформированных под высоким давлением металлических смесях связано с эффектом увеличения числа поверхностных атомов.

При содержании алюминия в смесях менее 42 мас. % $T_{пл}$ снижается и при 25 мас. % составляет 600°C. При этом на термограммах деформированных смесей содержащих 75 и более мас. % меди при температурах до 800°C не удалось зарегистрировать эндотермические пики, которые можно было бы связать с формированием мелких частиц меди.

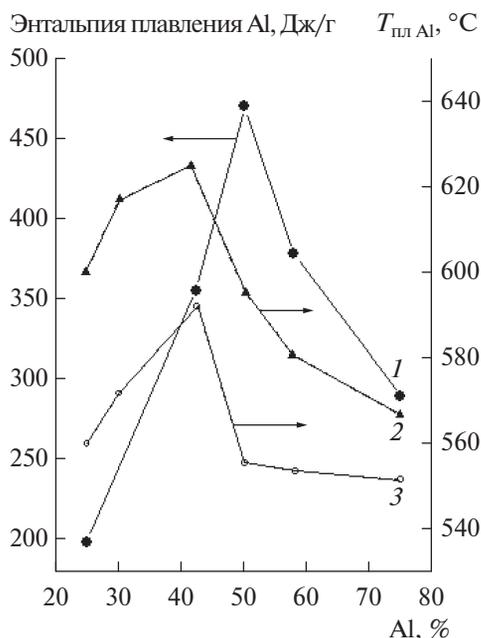


Рис. 8. Концентрационная зависимость энтальпии плавления алюминия (1), T_{max} высокотемпературного (2) и низкотемпературного (3) пика плавления алюминия в смеси деформированной под давлением 2 ГПа.

При 25 мас. % алюминия в деформированной смеси температуры эндотермических пиков на термограммах составляют 540 и 600°C — это соответствует частицам с размером в несколько нм.

Концентрационная зависимость $T_{\text{пл}}$ алюминия на рис. 8 достигает максимального значения при 42 мас. % алюминия. Согласно фазовой диаграмме системы Al–Cu при содержании алюминия менее 45 мас. % формируются твердые растворы, а при более высоких концентрациях алюминия формируются эвтектические сплавы. Таким образом, при изменении концентрации алюминия в смесях меняется механизм взаимодействия атомов алюминия и меди. Можно предположить, что и в деформированных смесях при содержании алюминия 42 мас. % реализуется схожий процесс.

Во всех деформированных смесях плавление алюминия описывалось двумя близко расположенными эндотермическими пиками, разделить которые не представляется возможным. Поэтому энтальпию процесса плавления оценивали по суммарной энтальпии эндотермических пиков.

На рис. 8 представлена концентрационная зависимость энтальпии плавления алюминия для смесей Al–Cu после деформирования под давлением 2 ГПа, которая имеет экстремальный вид с максимумом при 50 мас. % алюминия. Расчет энтальпии плавления проводили на основе экспериментального значения суммарной энтальпии

эндотермических пиков с учетом содержания в смесях алюминия. Для смеси содержащей 50 мас. % алюминия энтальпия плавления составила 470 Дж г⁻¹ — это на 56% больше энтальпии плавления исходного алюминиевого порошка. В смеси с 75 мас. % алюминия энтальпия плавления была лишь на 3% меньше энтальпии плавления исходного алюминия, а в смеси с 25% алюминия энтальпия плавления была на 33% меньше чем в исходном алюминии. Как видно из приведенных данных изменения $T_{\text{пл}}$ и энтальпии плавления в деформированных смесях происходят симбатно.

Согласно данным работы [10] энтальпия плавления алюминия снижается с уменьшением размера частиц. Так энтальпия плавления компактного алюминия составляет 396 Дж г⁻¹, а для образца с размером частиц 120 нм — 175 Дж г⁻¹.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что для смеси с 25 мас. % алюминия температурному диапазону плавления алюминия 540–600°C должны соответствовать частицы алюминия с размером в несколько нм; в то же время энтальпия плавления алюминия в такой смеси составила 200 Дж г⁻¹, а такая энтальпия соответствует частицам с размером 120 нм.

Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (ЭДС) основана на взаимодействии потока электронов с исследуемым веществом. На основе анализа интенсивностей характеристических линий элементов в ЭДС оценивают содержание элемента в пробе, а также его пространственное распределение. В данной работе задача была несколько иной — были использованы смеси порошков Al и Cu с массовым соотношением 1 : 1 после пластического деформирования под давлением 0.5 и 3.0 ГПа.

На рис. 9 показано картирование порошка смеси после деформирования под давлением 0.5 ГПа. На изображении, полученном во вторичных электронах (рис. 8а) можно выделить 3 типа зон: темные (1), светлые (2), и промежуточные (3). Темные зоны показывают больший сигнал алюминия (рис. 8б) и меньший — меди (рис. 8в). Светлые зоны свидетельствуют о большем сигнале меди и меньшим сигналом от алюминия. В этом образце соотношение сигналов алюминия и меди (Al/Cu) варьируется от 0.1 до 3.5, то есть сигналы могут различаться в 35 раз. Столь сильное различие значений Al/Cu свидетельствует о неоднородном распределении компонентов смеси в деформированном образце. Усредненное значение Al/Cu по всей области сканирования составляет 0.6.

Для образца, деформированного под давлением 3 ГПа, значение Al/Cu варьировалось в пределах 1.3–2.7, что указывает на более равномерное

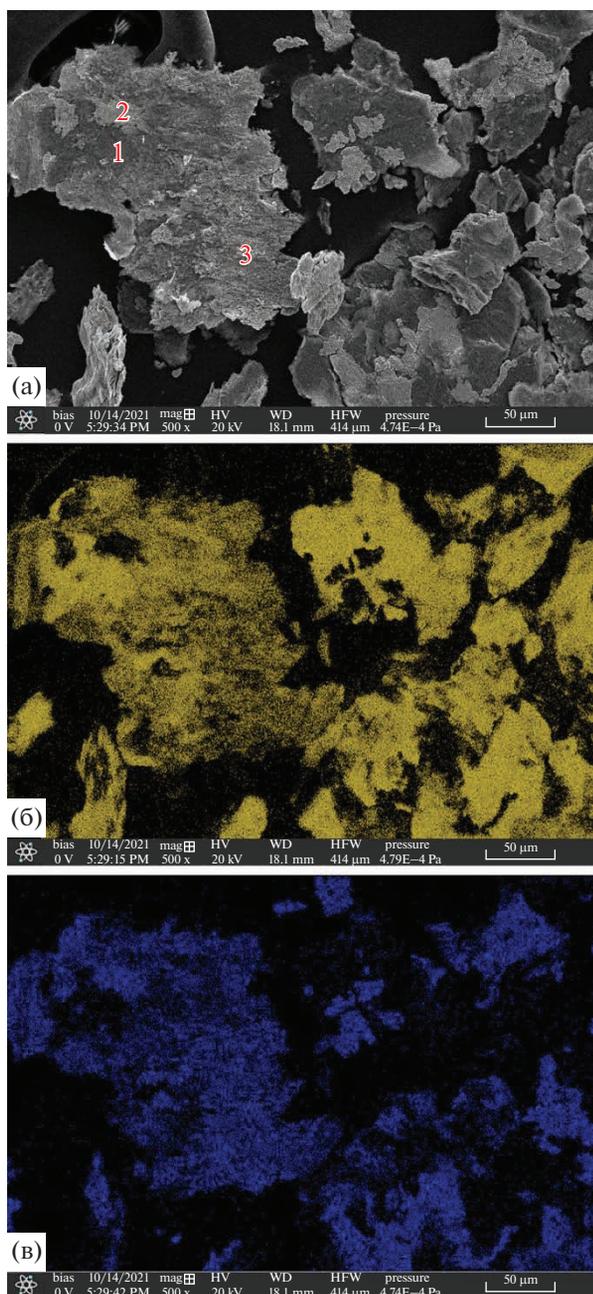


Рис. 9. Сканирующая электронная микроскопия и энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия смеси Al–Cu после деформирования под давлением 0.5 ГПа: (а) изображение во вторичных электронах, (б) картирование K линии Al, (в) картирование K линии Cu.

распределение компонентов смеси. Среднее значение Al/Cu по области в этом случае составляет 2.3.

Таким образом, различие Al/Cu для смесей, обработанных под давлением 0.5 и 3.0 ГПа, составляет почти 4 раза. Соотношение компонентов в деформированных смесях одинаковое, поэтому изменение величины Al/Cu нельзя объяснить изменением концентраций компонентов.

Формально возрастание значения Al/Cu при увеличении давления деформирования от 0.5 до 3.0 ГПа означает увеличения сигнала алюминия и/или снижение сигнала меди. Такой эффект может быть достигнут если атомы меди окажутся в окружении атомов алюминия. В этом случае часть рентгеновских фотонов, испускаемых атомами меди, будет поглощаться атомами алюминия. Поэтому интенсивность K линии меди будет снижаться.

Такая модель может быть реализована при деформировании под давлением 3 ГПа. Это связано с тем, что напряжения течения алюминия и меди при давлении 0.5 ГПа совпадают, а при 3.0 ГПа напряжение течения алюминия почти в два раза меньше, чем напряжение течения меди. В этом случае частицы меди могут оказаться покрытыми алюминием.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При нагревании смесей Al–Cu подвергнутых деформированию под высоким давлением происходит уменьшение их толщины в температурном диапазоне 100–300°C. Этот эффект зависит от материала наковален и усиливается при увеличении давления деформирования. Эффект уменьшения толщины образцов снижается при увеличении скорости нагрева; при этом скоростная зависимость имеет экстремальный вид – при скоростях нагрева 14, 22 и 30 град мин⁻¹ толщина образцов уменьшается в 1.7, 2.0 и 2.8 раза по сравнению с монотонным изменением уменьшения толщины. Зависимость температуры, при которой происходит уменьшение толщины образцов, возрастает при увеличении скорости нагрева от 100 до 190°C. Зависимость параметров процесса от скорости нагрева свидетельствует о релаксационном механизме изменений в деформированных образцах при их нагревании. По знаку теплового процесса это может быть как химическая реакция, так и структурная рекристаллизация.

При ДСК-исследовании было установлено, что в деформированных образцах в диапазоне 100–300°C протекает экзотермический процесс, энтальпия которого зависела от соотношения компонентов смеси, достигая 360 Дж г⁻¹ при вековом соотношении компонентов 1 : 1. Температура максимума экзопроцесса снижалась от 220°C при 17 мас. % алюминия до 160°C при 75 мас. % алюминия. Уменьшение толщины и экзотермический эффект в деформированных образцах регистрировали в одном и том же температурном диапазоне. Это означает, что оба эффекта описывают разные проявления одного и того же процесса.

Плавнение алюминия в деформированных образцах протекало в диапазоне 550–600°C. В случае порошкообразного алюминия такой температур-

ный диапазон соответствует частицам с размером несколько нм, для которых характерно большое количество атомов на поверхности частиц.

Концентрационная зависимость энтальпии плавления алюминия в деформированных смесях имеет экстремальный вид, достигая 480 Дж г^{-1} при весовом соотношении 1 : 1. При снижении содержания алюминия до 25 мас. % энтальпия плавления уменьшается до 200 Дж г^{-1} , а при 75 мас. % алюминия в смеси значение энтальпии совпадает с энтальпией плавления исходного алюминиевого порошка.

Данные сканирующей электронной микроскопии на образцах с исходным соотношением компонентов Al/Cu = 1 : 1 свидетельствуют о том, что после обработки под давлением 0.5 ГПа соотношение компонентов становится Al/Cu = 0.56, а после обработки под давлением 3.0 ГПа – Al/Cu = 2.3. В результате отработки под давлением в смесях формируется фаза, количество которой возрастает с увеличением давления деформирования – такое поведение характерно для химических процессов.

Работа выполнена за счет субсидии, выделенной ИХФ РАН на выполнение государственного задания; тема 0082-2019-003 “Разработка методологии синтеза новых высокополимеров, олигомеров и макромономеров и изучение влияния структуры полимеров на их свойства”; АААА-А17-117032750201-9.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жорин В.А., Шашкин Д.П., Ениколопан Н.С. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 278. № 1. С. 144–147.
2. Жорин В.А., Лившиц Л.Д., Ениколопан Н.С. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 258. № 1. С. 110–112.
3. Жорин В.А., Киселев М.Р., Высоцкий В.В., Котенев В.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2021. Т. 57. № 1. С. 57–64.
4. Жорин В.А., Киселев М.Р., Мухина Л.Л., Пуряева Т.П., Разумовская И.В. // Химическая физика. 2008. Т. 27. № 2. С. 39–46.
5. Кевдина И.Б., Жорин В.А., Шантарович В.П., Гольданский В.И., Ениколопан Н.С. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 280. № 2. С. 394–398.
6. Жорин В.А., Киселев М.Р., Ширяев А.А., Котенев В.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2022. Т. 58. № 1. С. 45–53.
7. Жорин В.А., Киселев М.Р., Ширяев А.А., Котенев В.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2022. Т. 58. № 4. С. 398–406.
8. Жорин В.А., Киселев М.Р., Бардышев И.И., Высоцкий В.В., Смирнов С.Е., Котенев В.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2022. Т. 58. № 3. С. 279–288.
9. Wautelet M., Shirinyan A.S. // Pure Appl. Chem. 2009. V. 81. № 10. P. 1921–1930.
10. Коршунов А. В. // Известия Томского политехнического университета. 2013. Т. 232. № 3. С. 96–103.
11. Luo W., Su K., Li K., Li Q. // Solid State Commun. 2011. V. 151. № 3. P. 229–233.
12. Yeshenko O.A., Dmetruk I.M. Alexeenko A.A., Dmitruk A.M. // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. № 8. H. 085434 (1-6).

НОВЫЕ ВЕЩЕСТВА,
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 620.186:669.294:621.762.242

ОСОБЕННОСТИ ВЫДЕЛЕНИЯ ОКСИДНОЙ ФАЗЫ ПРИ СПЕКАНИИ
ПОРОШКОВ ТАНТАЛА С БОЛЬШОЙ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

© 2023 г. В. М. Орлов^а, *, Т. Ю. Прохорова^а, В. В. Семушин^а

^аИнститут химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра “Кольский научный центр Российской академии наук”,
Академгородок, 26А, Мурманская обл., Апатиты, 184209 Россия

*e-mail: v.orlov@ksc.ru

Поступила в редакцию 23.03.2022 г.

После доработки 11.12.2022 г.

Принята к публикации 11.01.2023 г.

В настоящей работе исследовано влияние содержания кислорода в танталовых порошках разного генезиса на токи утечки анодов конденсаторов. Установлено, что ток утечки анодов из магнетермических порошков с высокоразвитой поверхностью зависит от содержания в них кислорода в меньшей степени, чем у анодов из порошков с осколочной формой частиц, характеризующихся меньшей величиной поверхности. Этот факт объясняется тем, что основная часть кислорода естественного оксида при спекании анодов из порошков с большой удельной поверхностью взаимодействует с металлом, образуя частицы фазы Ta₂O₅ вне объема частиц тантала.

Ключевые слова: порошок тантала, удельная поверхность, анод конденсатора, спекание, пентаоксид тантала, ток утечки

DOI: 10.31857/S0044185623700353, EDN: SFHOSW

ВВЕДЕНИЕ

Ежегодно в мире более трети всего произведенного тантала потребляется конденсаторной промышленностью [1], в основном в виде порошка [2]. Изготовленные из него танталовые конденсаторы отличаются большим удельным зарядом, высокой надежностью и долговечностью при работе в широком температурном диапазоне. Это делает их востребованными в различных областях техники [3, 4]. Уникальные характеристики танталовых конденсаторов – следствие высоких диэлектрических свойств аморфного оксида, образующегося на поверхности металла при анодной поляризации. В свою очередь качество анодного оксида зависит от содержания примесей в порошках, особенно тех, которые уже при малых концентрациях образуют с танталом частицы второй фазы [5].

Современные танталовые конденсаторные порошки можно разделить на 2 класса: порошки с осколочной формой частиц и порошки с развитой формой частиц. Первые получают гидрированием слитков тантала, размолом гидрида и дегидрированием порошка гидрида [6, 7]. Вторые – натриетермическим восстановлением гептафторотанталата калия (K₂TaF₇) [8–10] или магнетермическим

пентаоксида тантала (Ta₂O₅) [11–13]. Низкое содержание примесей в осколочных порошках – следствие глубокой очистки металла в условиях высокотемпературной вакуумной электронно-лучевой плавки. В порошках с развитой поверхностью это достигается использованием высокочистых исходных материалов. Современные методы очистки соединений от примесей позволяют получать порошки тантала с содержанием металлических примесей на уровне 0.001 мас. % и менее [13]. Особой примесью является кислород. На воздухе поверхность тантала всегда покрыта слоем естественного оксида толщиной около 2–3 нм [14, 15].

Количество кислорода в естественном оксиде, покрывающем квадратный метр поверхности порошка, составляет 0.0025–0.003 мг. В процессе спекания изготовленных из порошка прессовок (анодов конденсаторов) этот кислород растворяется в металле. Таким образом, содержание кислорода в прессовке, изготовленной из порошка с удельной поверхностью 1 м² г⁻¹, после термообработки будет не менее 0.25–0.3 мас. %. Это соответствует пределу растворимости кислорода в тантале. При более высоком содержании в металле образуются выделения оксидной фазы [16, 17].

Они способствуют нарушению сплошности растущего аморфного оксида диэлектрика. В результате в анодах, изготовленных из порошков тантала с осколочной формой частиц при содержании кислорода, превышающем предел растворимости, наблюдается резкое увеличение тока утечки. Кроме того, присутствующие в металле кристаллические включения Ta_2O_5 способствуют кристаллизации аморфного анодного оксида тантала под действием электрического поля, что также приводит к деградации его диэлектрических характеристик [18, 19].

В порошках с осколочной формой частиц требование к содержанию кислорода не более 0.3 мас. % легко соблюдается. Удельная поверхность используемых порошков – не более $0.5 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$, а заряд не превышает 8000 мкКл г^{-1} . Для получения удельного заряда 80000, 100000 и 150000 мкКл г^{-1} используют магнетермические порошки тантала с удельной поверхностью на уровне 1.5, 2.1 и $3.5 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$. Содержание кислорода в них за счет слоя естественного оксида составляет около 0.4, 0.55 и 0.9 мас. % соответственно [20]. Это значительно превышает предел растворимости кислорода в тантале. Спекание анодов из таких порошков ведут в температурном интервале 1200–1300°C, что исключает возможность дополнительной очистки от кислорода. Более того, разрабатываются порошки с удельным зарядом 200000, 250000 и 300000 мкКл г^{-1} , содержание кислорода в которых будет на уровне 1.2, 1.5 и 1.8 мас. % [13]. При этом аноды конденсаторов с таким высоким содержанием кислорода должны характеризоваться низким током утечки.

Цель настоящей работы – исследование зависимости тока утечки от содержания кислорода в анодах, изготовленных из осколочных и магнетермических порошков, а также особенностей образования кристаллических включений Ta_2O_5 в процессе спекания анодов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Порошки тантала с развитой поверхностью получали восстановлением парами магния пентаоксида тантала и танталата $Mg_4Ta_2O_9$. Процесс вели в течение 5 ч при температуре 830°C и остаточном давлении аргона в реакторе 5 кПа [21]. Удельная поверхность порошков, полученных восстановлением Ta_2O_5 и танталата, составляла 1.9–13.8 и $23.5–56.6 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ соответственно. В качестве порошка с осколочной формой частиц использовали агломерированный порошок с удельной поверхностью $0.2 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$, полученный агломерацией порошка гидроксида [22]. Из порошков прессовали

аноды диаметром 2.7 мм, высотой 4.5 мм. Аноды из магнетермических порошков спекали в вакууме при температуре 1250–1300°C и остаточном давлении не более $7 \times 10^{-3} \text{ Па}$ в течение 15 мин. Оксидирование (формовку) вели при температуре 80°C в 0.1% растворе ортофосфорной кислоты до напряжения 16 В при постоянной плотности тока 150 мА г^{-1} . Катод – танталовая пластина, выдержка при постоянном напряжении – 300 мин. Измерение емкости проводили в 38%-ном растворе серной кислоты с помощью прибора для измерения иммитанса E7-20 (ОАО “МНИПИ”, Республика Беларусь) на частоте 50 Гц, катод – черненная платина. Ток утечки определяли при напряжении 0.7 от формовочного.

Аноды из осколочного порошка спекали при температуре 1650°C и остаточном давлении не более $7 \times 10^{-3} \text{ Па}$ в течение 45 мин. Для получения образцов с различным содержанием кислорода аноды оксидировали в 0.01% растворе H_3PO_4 до напряжения от 16 до 100 В, а затем термообработывали в вакууме при температуре 1300°C в течение 60 мин. В зависимости от толщины анодного оксида были получены образцы с содержанием кислорода от 0.3 до 1.54 мас. %. Их оксидировали в таком же растворе при постоянной плотности тока 35 мА г^{-1} до напряжения 82 В. Выдержка при постоянном напряжении в течение 180 мин. Измерение электрических характеристик проводили так, как описано выше.

Величину удельной поверхности порошков измеряли адсорбционным статическим методом БЭТ на приборе Micromeritics TriStar II 3020. Содержание кислорода определяли методом газоадсорбционной хроматографии в сочетании с импульсным нагревом на анализаторе К-671. Фазовый состав исследовали с помощью рентгеновского дифрактометра LabX SHIMADZU XRD-6000 (CuK_{α} -излучение) с использованием базы данных PDF-4. Состав локальных участков спеченных анодов получен рентгеноспектральным микронзондовым анализом (РМА) на сканирующем электронном микроскопе SEM LEO 420 (CARL ZEISS, Германия) с энергодисперсионной микронзондовой приставкой INCA Energy 400 (OXFORD Instruments, Великобритания).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученная зависимость тока утечки от содержания кислорода в анодах из осколочного порошка (рис. 1) показывает, что при увеличении содержания кислорода в аноде с 0.3 до 0.86 мас. % ток утечки увеличился на порядок.

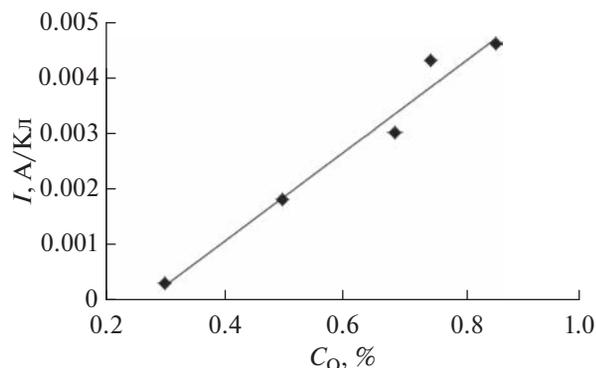


Рис. 1. Зависимость тока утечки анодов (I) из осколочных порошков от содержания кислорода (C_O).

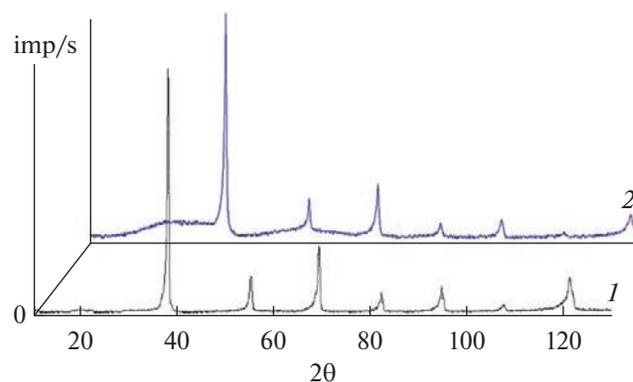


Рис. 2. Рентгенограммы магниетермических порошков с удельной поверхностью, $m^2 g^{-1}$: 1 – 27; 2 – 56.

Содержание кислорода в магниетермических порошках, обладающих высокоразвитой поверхностью, многократно превышает предел его растворимости (табл. 1). При этом рентгенофазовый анализ порошков (РФА) фиксирует только металлическую фазу (рис. 2). О наличии большого количества аморфного естественного оксида свидетельствует гало в области углов 2θ от 20 до 40 градусов [23]. В процессе спекания кислород поверхностного оксида должен диффундировать в металл, образуя кристаллическую фазу Ta_2O_5 . Действительно, по данным рентгенофазового анализа эта фаза присутствовала практически во всех анодах, изготовленных из магниетермических порошков. Интенсивность пиков (рис. 3) свидетельствует, что чем больше содержание кислорода в исходном порошке, тем больше количество оксидной фазы в спеченных анодах. Такое количество инородных включений на компактном металле делало бы невозможным выращивание качественного анодного оксида. Однако, как видно из табл. 1 и зависимости, приведенной на рис. 4, превышение предела растворимости кис-

лорода в данном случае не препятствует росту достаточно качественного анодного оксида. Катастрофического увеличения тока утечки не произошло. Даже в анодах из магниетермического порошка с содержанием кислорода на уровне 15 мас. % (№ 5, табл. 1) ток утечки только в три раза выше, а у анодов из порошка с содержанием кислорода 3.2 мас. % (№ 3, табл. 1) не превышает ток утечки анодов из осколочного порошка с содержанием кислорода всего 0.82 мас. %. Более низкий удельный заряд анодов из порошка 5 – следствие значительно меньшей величины поверхности металлической составляющей. Расчетное в соответствии с содержанием кислорода количество Ta_2O_5 в этом случае в 4 раза превышает количество металла (табл. 2).

Такая зависимость тока утечки анодов из высокочастотных магниетермических порошков от содержания в них кислорода может быть объяснена, если представить, что образующиеся в процессе спекания частицы кристаллического Ta_2O_5 находятся вне частиц металла. В этом случае содержа-

Таблица 1. Характеристики магниетермических порошков тантала и изготовленных из них анодов

Порошок			Аноды		
№	$S, m^2 g^{-1}$	$C_O, \text{мас. \%}$	$T_{сп}, ^\circ C$	$\Delta d/d, \%$	$Q, \text{мкКл/г}$
1	1.9	0.56	1300	4.8	89200
2	4.7	1.1	1250	8.9	117900
3	13.8	3.2	1250	11.1	120300
4	23.5	4.4	1250	13.2	145000
5	56.6	15*	1250	17.6	62300

Примечание: * – расчетное по величине удельной поверхности, S – удельная поверхность порошка, C_O – содержание кислорода в порошке, $T_{сп}$ – температура спекания, $\Delta d/d$ – радиальная усадка анодов, Q – удельный заряд.

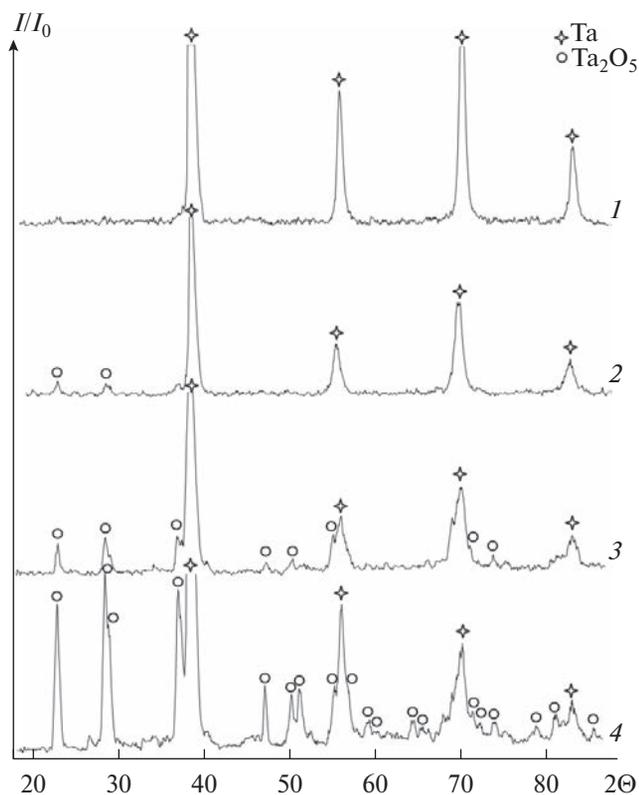


Рис. 3. Рентгенограммы анодов, полученных из порошков Ta с содержанием кислорода, мас. %: 1 – 0.56; 2 – 3.2; 3 – 4.4; 4 – 15.

ние кислорода в самом металле на уровне предела растворимости. Присутствие отдельных частиц кристаллического Ta_2O_5 , являющегося диэлектриком, не приводит к катастрофической деградации свойств анодного оксида, растущего на поверхности тантала.

Для экспериментального подтверждения возможности образования оксидной фазы в виде отдельных включений из анодов были подготовле-

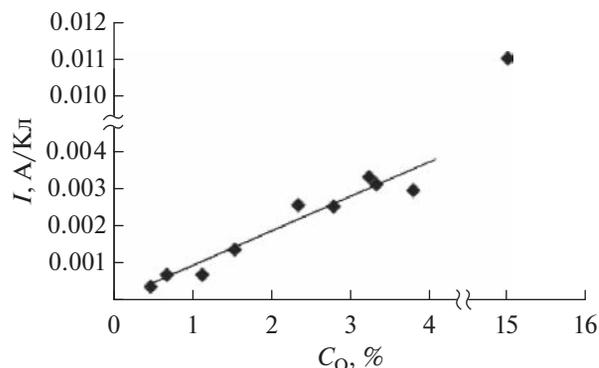


Рис. 4. Зависимость тока утечки анодов (I) из магнетермических порошков от содержания кислорода (C_O).

ны шлифы, которые исследовали на электронном микроскопе с приставкой для рентгеновского микроанализа. Изображение шлифов анодов с указанием исследованных областей приведены на рис. 5, а их состав в табл. 2. В аноде, изготовленном из порошка 1, участков с повышенным содержанием кислорода не обнаружено (рис. 5а). Это может свидетельствовать о том, что размеры включений Ta_2O_5 значительно меньше “пятна” электронного пучка и состав анализируемого участка определяется как тантал. С ростом содержания кислорода в порошках увеличивалось содержание кислорода в исследованных участках. Это свидетельствует об увеличении размеров частиц оксидной фазы. Соответственно уменьшается влияние на содержание кислорода захватываемого “пятном” металлического тантала. В аноде из порошка 5 (рис. 5г), судя по содержанию кислорода в исследованных областях, размеры частиц Ta_2O_5 коррелируют с размерами “пятна”. Следует отметить высокую хрупкость анода из-за большого количества оксидной фазы, что приве-

Таблица 2. Состав отдельных областей сканирования РМА

№	Содержание, мас. %								
	Ta_2O_5	область 1		область 2		область 3		область 4	
		О	Ta	О	Ta	О	Ta	О	Ta
1	3.1	–	100	–	100	–	100	–	–
2	6.1	–	100	–	100	15.5	84.5	–	100
3	17.8	10.7	89.3	–	100	–	100	8.6	91.4
4	24.4	9.4	90.6	16.2	83.8	–	100	11.1	88.9
5	83.3	14.0	86.0	16.7	83.3	14.3	85.7	18.0	82.0

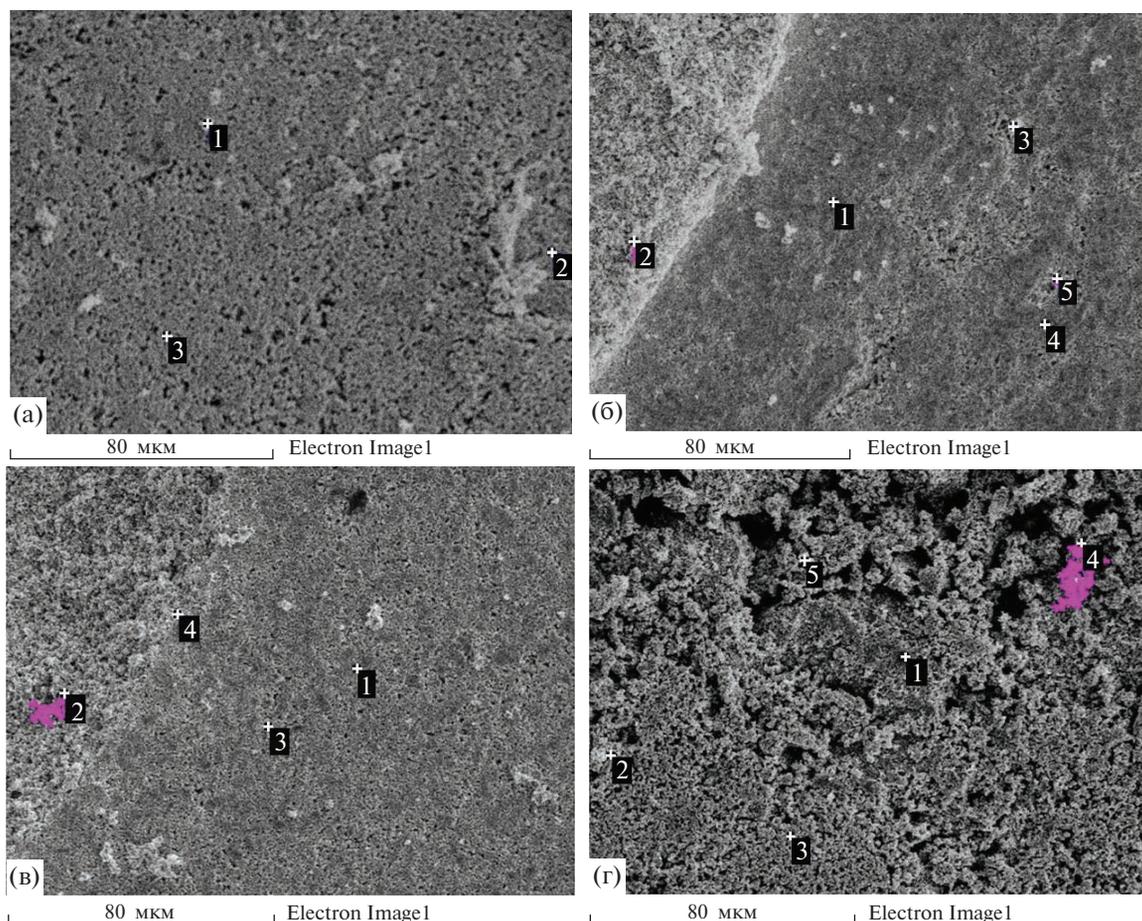


Рис. 5. Микрофотографии шлифов анодов с обозначением областей, исследованных РМА (образцы табл. 2): (а) 1; (б) 3; (в) 4; (г) 5.

ло к частичному его разрушению с образованием больших пор в процессе изготовления шлифа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено влияние содержания кислорода в анодах танталовых конденсаторов, изготовленных из порошков с осколочной формой частиц и магнетермических порошков с развитой удельной поверхностью, на величину тока утечки и особенности выделения оксидной фазы Ta_2O_5 в процессе спекания анодов.

В процессе спекания осколочных порошков кислород поверхностного оксида диффундирует в металл и в случае концентрации, превышающей предел растворимости, образует включения кристаллического Ta_2O_5 в металле. Это приводит к деградации свойств аморфного оксида, который формируют в качестве диэлектрика анодной поларизацией в электролите.

При спекании анодов конденсаторов из магнетермических порошков, в которых количе-

ство кислорода в поверхностном оксиде многократно превышает предел его растворимости в металле, реализуется другой механизм. Основное количество кислорода взаимодействует с металлом, образуя частички кристаллического Ta_2O_5 вне объема частиц металла. Содержание кислорода в металле при этом не превышает предел растворимости. Количество и размеры включений зависят от удельной поверхности используемого порошка.

Это объясняет возможность получения качественных конденсаторов из высокеемких порошков с большой удельной поверхностью, содержание кислорода в которых многократно превышает предел его растворимости в тантале.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Stratton P., Anderson J., Baylis R.* // T.I.C. bulletin. 2018. 172. P. 16–21.
2. *Knudson D.* // T.I.C. bulletin. 2020. № 180. P. 10–15.
3. *Zednicek T.* // T.I.C. bulletin. 2019. № 176. P. 15–21.

4. *Zednicek T.* // T.I.C. bulletin. 2021. № 184. P. 13–15.
5. *Одынец Л.Л., Орлов В.М.* Анодные оксидные пленки. Л.: Наука, 1990. 200 с.
6. *Balaji T., Purushotham Y., Kumar A. et al.* // Metals, Materials and Processes. 2002. № 14. P. 155–162.
7. *Калинников В.Т., Касиков А.Г., Орлов В.М. и др.* // Химическая технология. 2009. Т. 10. № 3. С. 177–182.
8. *Purushotham Y., Ravindranath K., Kumar A. et al.* // International J. Refractory Metals and Hard Materials. 2009. V. 27. № 3. P. 571–576.
<https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2008.08.001>
9. *Колосов В.Н., Орлов В.М., Мирошниченко М.Н., Прохорова Т.Ю.* // Неорганические материалы. 2015. Т. 51. № 2. С. 157–162.
<https://doi.org/10.7868/S0002337X15010078>
10. *Sim J.-J., Choi S.-H., Lee Y.-K. et al.* // Metals and Materials International. 2021. № 27. P. 1980–1987.
<https://doi.org/10.1007/s12540-020-00948-7>
11. *Hwang S.-M., Park S.-J., Wang J.-P. et al.* // International J. Refractory Metals and Hard Materials. 2021. № 100. P. 105620.
<https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2021.105620>
12. *Nersisyan H., Ryu H.S., Lee J.H. et al.* // Combustion and Flame. 2020. 219. P. 133–146.
<https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2020.05.019>
13. *Haas H., Schnitter Ch., Sato N. et al.* // CARTS Europe 2008 Proceedings, Helsinki, Finland 20–23 October 2008. 2008. P. 157–167.
14. *Розенберг Л.А., Штельман С.В.* // Известия АН СССР. Металлы. 1985. № 4. С. 163–164.
15. *Freeman Y., Lessner P., Kramer A.J. et al.* // J. Electrochemical Society. 2010. V.157. Iss. 7. P. G161–G165.
<https://doi.org/10.1149/1.3391671>
16. *Орлов В.М., Федорова Л.А.* // Известия АН СССР. Металлы. 1978. № 4. С. 67–70.
17. *Pozdeev-Freeman Y., Rozenberg Y., Gladkikh A. et al.* // J. Mater. Sci.: Mater. Electronics. 1998. V. 9. Iss. 4. P. 309–311.
<https://doi.org/10.1023/A:1008884924762>
18. *Pozdeev-Freeman Y., Gladkikh A.* // JEM. 2001. V. 30. Iss. 8. P. 931–936.
<https://doi.org/10.1007/BF02657713>
19. *Freeman Y.* Tantalum and Niobium-Based Capacitors Science, Technology, and Applications. Springer, 2018. 120 p.
<https://doi.org/10.1007/978-3-319-67870-2>
20. *Haas H.* Magnesium Vapour Reduced Tantalum Powders with Very High Capacitances // CARTS Europe 2004: 18 Annual Passive Components Conference, Nice, France, October 18–21, 2004. P. 5–8.
21. *Орлов В.М., Крыжанов М.В.* Получение нанопорошков тантала магнетермическим восстановлением танталатов // Металлы. 2015. № 4. С. 93–97.
22. *Орлов В.М., Колосов В.Н., Прохорова Т.Ю., Мирошниченко М.Н.* // Цветные металлы. 2011. № 11. С. 30–35.
23. *Орлов В.М., Осауленко Р.Н., Крыжанов М.В., Лобов Д.В.* // Неорганические материалы. 2017. Т. 53. № 4. С. 386–391.
<https://doi.org/10.7868/S0002337X17040133>

НОВЫЕ ВЕЩЕСТВА,
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 546.41:544.032.6

ВОЛЛАСТОНИТСОДЕРЖАЩИЙ КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ
ИЗ РИСОВОЙ СОЛОМЫ

© 2023 г. А. Е. Панасенко^а, *, С. Б. Ярусова^а, П. С. Гордиенко^а

^аИнститут химии Дальневосточного отделения Российской академии наук,
пр. 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, 690022 Россия

*e-mail: panasenko@ich.dvo.ru

Поступила в редакцию 03.07.2022 г.

После доработки 17.01.2023 г.

Принята к публикации 31.01.2023 г.

С использованием соломы риса в качестве источника кремния получен новый композиционный материал, содержащий волластонит CaSiO_3 , диоксид кремния SiO_2 и органическую компоненту (целлюлозу и лигнин). Показано, что прокаливание до 1200°C приводит к кристаллизации SiO_2 в форме кварца и кристобалита, при этом объемная плотность возрастает с 2.48 до 3.01 г/см^3 . По данным ИК спектроскопии изучены особенности процессов кристаллизации при прокаливании, исследована морфология частиц и характер их поверхности. Показано, что коэффициент отражения в видимом диапазоне и белизна для биогенного силиката кальция выше, чем для волластонита, полученного из реактивов, и достигает 98.9%.

DOI: 10.31857/S0044185623700365, EDN: SFLCVF

ВВЕДЕНИЕ

Сферы применения природного и синтетического волластонита CaSiO_3 в настоящее время расширяются, в частности, при использовании в качестве минерального наполнителя [1–3]. Применение волластонита в получении пигментов для лаков, красок и других видов покрытий является перспективной областью его использования [4, 5]. В России проводится ряд исследований процессов получения пигментов с использованием волластонита, например, природного минерала Слюдянского месторождения [6, 7].

Ранее были исследованы оптические свойства и показана возможность применения силикатов кальция, синтезированных в системе $\text{CaCl}_2\text{--Na}_2\text{SiO}_3\text{--H}_2\text{O}$, в производстве композиционных материалов на основе поливинилхлорида [8]. Было показано, что силикаты кальция, полученные в исследуемой системе, характеризуются высоким коэффициентом отражения при длинах волн выше 200 нм. Белизна исследуемых образцов, рассчитанная по спектрам отражения, составляет 95–98%. В работе [9] было установлено, что высокотемпературный обжиг гидратированных форм силиката кальция, полученного в вышеуказанной системе, приводит к формированию гетерофазной структуры, в состав которой входят высокотемпературные фазы псевдоволластонита и оксида кремния. При этом увеличивается энергия кристаллической решетки силиката

кальция, размеры частиц, коэффициент отражения в видимой и ближней ИК областях спектра и радиационная стойкость синтезированных порошков.

При этом для России волластонит является нетрадиционным видом сырья, и в настоящее время на территории нашей страны в промышленных масштабах практически не добывается, так как разрабатываемые месторождения не могут обеспечить поставку на рынок достаточного количества этого минерала удовлетворительного качества. Природный волластонитовый концентрат приходится закупать за рубежом: в Финляндии, США, КНР и других странах.

Как кремнийсодержащее сырье для получения волластонита, определенный интерес представляют отходы производства риса в виде шелухи и соломы, образующиеся при производстве риса в большом количестве. При этом работ, связанных с получением силикатов кальция, в частности, волластонита, из рисовой соломы сравнительно немного, несмотря на то, что обзоры последних лет свидетельствуют об активном интересе ученых к этим побочным растительным продуктам [10, 11].

В патенте [12] указано на возможность получения силиката кальция (волластонита) при переработке черного щелока с высоким содержанием кремнезема путем введения в реакционную зону гидроксида кальция. В процессе натронной варки

целлюлозы, который применяют для варки соломы злаковых культур, большая часть кремнезема, содержащегося в соломе, реагирует с гидроксидом натрия с образованием водорастворимого силиката натрия, который остается в черном щелоке в дополнение к лигнину и другим органическим соединениям.

Малазийскими учеными [13, 14] предложен способ утилизации рисовой соломы с получением синтетического β -волластонита. Компоненты реагирующей смеси (кristобалит, полученный из рисовой соломы, и предварительно прокаленный при 1100°C известняк) подвергали автоклавной обработке в течение 8 ч при температуре 135°C . Затем продукт реакции обжигали в течение 3 ч при температуре 950°C . Полученный β -волластонит имеет средний размер частиц $38.25\ \mu\text{м}$ и плотность $3.1\ \text{г/см}^3$. Авторами отмечено, что для получения однородного по составу материала при использовании рисовой соломы необходимо более длительное время реакции по сравнению с рисовой шелухой.

Авторами данной работы [15] был предложен способ получения волластонита CaSiO_3 из щелочного экстракта рисовой соломы путем добавления раствора хлорида кальция в мольном соотношении $\text{Ca} : \text{Si}$, равном $1 : 1$. Установлено, что в результате обжига полученного рентгеноаморфного осадка при 1000°C происходит формирование структуры волластонита триклинной модификации. Однако зависимость фазового состава при различных температурах обжига и функциональные свойства полученного материала не исследовались.

В данной работе исследован процесс получения волластонита с использованием кремнийсодержащего раствора, образующегося при щелочном гидролизе соломы риса. Исследован фазовый состав полученного материала, его морфология и оптические свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез волластонита

Предварительно измельченную (на части длиной $10\text{--}50\ \text{мм}$), очищенную от мучки и пыли, промытую и высушенную на воздухе рисовую солому обрабатывали $1\ \text{М}$ раствором гидроксида натрия NaOH при $80\text{--}90^\circ\text{C}$ в течение $60\text{--}80\ \text{мин}$. Твердый остаток рисовой соломы (который далее может быть использован как сырье для получения целлюлозных материалов) отделяли от щелочного раствора с экстрагированными из рисовой соломы веществами. К выделенному раствору при активном перемешивании добавляли раствор хлорида кальция в мольном соотношении $\text{Ca} : \text{Si}$, равном $1 : 1$. Образовавшийся объемный осадок отмывали дистиллированной водой от раствори-

мых солей до нейтральной реакции промывных вод, затем отфильтровывали и высушивали на воздухе при температуре 105°C . Волластонит CaSiO_3 получали обжигом высушенного осадка в интервале температур $900\text{--}1200^\circ\text{C}$ в течение 3 ч.

Методы анализа

Рентгенограммы образцов снимали на автоматическом дифрактометре D8 ADVANCE (Германия) с вращением образца в $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили с использованием программы поиска EVA с базой данных РФА Powder Diffraction FileTM (Soorya N Kabekkodu, 2007). Плотность образцов определяли пикнометрически в гексане.

Микрофотографии получены в Центре коллективного пользования “Дальневосточный центр электронной микроскопии” Федерального государственного бюджетного учреждения науки Национальный научный центр морской биологии им. А.В. Жирмунского Дальневосточного отделения Российской академии наук, на микроскопе EVO 40 (“Carl Zeiss AG”, Германия).

Спектры отражения образцов регистрировали на спектрофотометре Hitachi U-3010 в диапазоне $190\text{--}900\ \text{нм}$ с использованием сферы для измерения полного (зеркального и диффузного) отражения. Для регистрации спектров отражения порошок прессовали в таблетки.

На основе полученных спектров отражения определяли белизну полученных материалов, как одну из важнейших технических характеристик материала, определяющую его декоративность. Величину белизны (W) образцов вычисляли по разности коэффициентов отражения в двух участках видимого спектра электромагнитного излучения:

$$W = R_{430} - (R_{670} - R_{430}) = 2R_{430} - R_{670},$$

где W – белизна; R_{430} и R_{670} – коэффициенты отражения для длины волны 430 и $670\ \text{нм}$ соответственно [16].

Термическое поведение материала изучали на дериватографе Q-1500 D системы Ф. Паулик, П. Паулик, Л. Эрдеи (“МОН”, Венгрия), точность определения температуры $\pm 5^\circ\text{C}$. Масса навески $36\ \text{мг}$, скорость отжига $5\ \text{град/мин}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенофазовый анализ полученного на основе рисовой соломы материала показывает, что в результате синтеза образуется слабо кристаллизованный волластонит CaSiO_3 (образец RS- CaSiO_3). Прокаливание приводит к дальнейшей кристаллизации волластонита, что проявляется в увеличении интенсивности соответствующих ему ре-

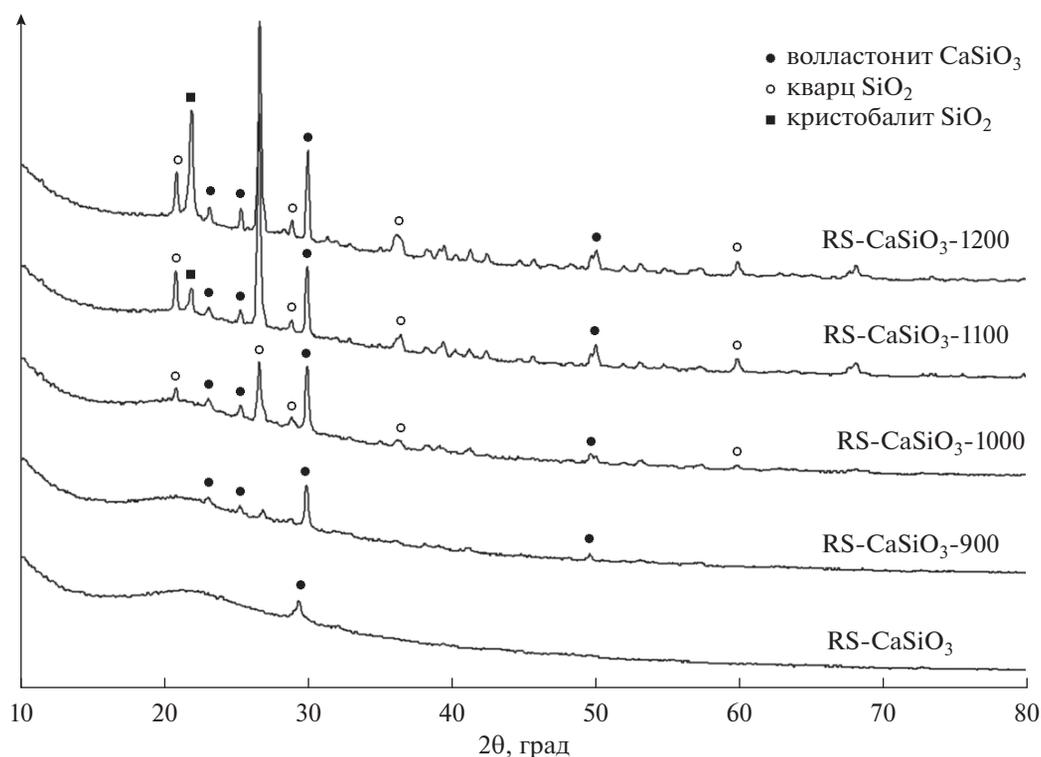


Рис. 1. Рентгенограммы синтезированного из рисовой соломы композиционного материала RS-CaSiO₃ после прокаливания при различных температурах.

флексов, а также формированию других кристаллических фаз (рис. 1). Так, после прокаливания при 1000°C формируется кристаллическая фаза кварца SiO₂, а после 1100°C – кристобалита SiO₂. При этом объемная плотность материала с повышением температуры прокаливания увеличивается и составляет 2.48, 2.53, 2.58 и 3.01 г/см³ для исходного материала RS-CaSiO₃ и после прокаливания при 900, 1000 и 1100°C соответственно, что согласуется с рентгеновскими данными о повышении степени кристалличности.

По данным элементного анализа в пересчете на оксидные фазы, материал RS-CaSiO₃ имеет в составе CaSiO₃ – 25.3%, SiO₂ – 35.8%, с незначительной примесью оксида алюминия Al₂O₃ – 0.3%. Это подтверждает данные РФА о наличии избытка SiO₂ относительно стехиометрического CaSiO₃.

Также в материале присутствуют органические соединения, которые при синтезе попадают в твердую фазу из раствора щелочного гидролизата соломы риса. Их наличие подтверждается данными термического анализа (рис. 2). На дериватограмме отображаются несколько процессов, которые происходят при нагревании. Во-первых, в области до 224°C происходит удаление сорбированной и связанной воды, что сопровождается эндотермическим эффектом и потерей массы 14.3%. Далее наблюдаются два экзоэффекта с

максимумами при 337 и 421°C, которые отвечают окислению целлюлозных фракций и лигнина соответственно. Еще один участок с потерей массы 1.3% в области 647°C соответствует окислению карбонизированного остатка органической компоненты. Общая потеря массы при прокаливании до 1000°C составляет 38.2%.

Данные фазового и элементного анализа подтверждаются ИК спектрами материала RS-CaSiO₃ (рис. 3). Как видно, в спектре исходного RS-CaSiO₃ наблюдаются полосы поглощения, соответствующие валентным антисимметричным колебаниям связи O–H в структурной воде (3412 см⁻¹), наличие которой подтверждено данными термического анализа.

Интенсивная полоса поглощения при 1099 см⁻¹ отвечает валентным антисимметричным колебаниям связей в группах O–Si–O как в диоксиде кремния, так и в силикате кальция. По мере прокаливания до температуры 1200°C она постепенно смещается к 1084 см⁻¹, что может быть связано с процессом кристаллизации волластонита, поскольку для него характерная частота составляет 1085 см⁻¹, а процесс его кристаллизации относительно медленный и зависит от температуры прокаливания [9, 17].

Полоса поглощения при 955 см⁻¹ в чистом SiO₂, полученном гидролитическим путем, соот-

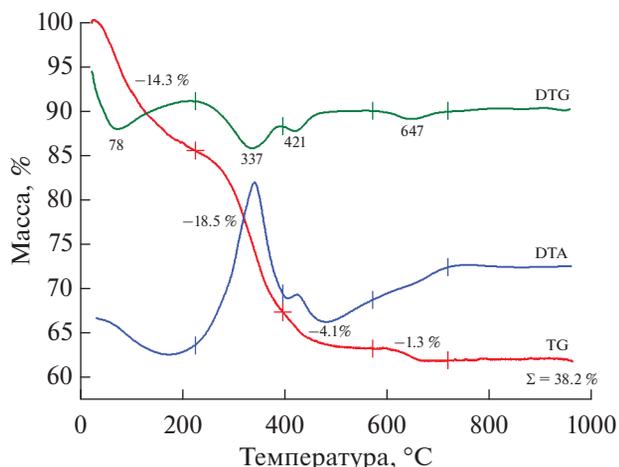


Рис. 2. Дериватограмма композиционного материала RS-CaSiO₃.

ветствует колебаниям силанольной связи Si—OH, а группа полос в этой же области, которая наблюдается в кальцийсодержащем материале при 961–966, 937–939 и 901–903 см⁻¹, является специфической для волластонита и отвечает антисимметричным колебаниям связей в группах Si—O—Si

силиката кальция. Эти полосы после прокаливания при 1200°C становятся более узкими и интенсивными, что подтверждает кристаллизацию волластонита при высокой температуре. Полоса в области 799–808 см⁻¹ соответствует валентным симметричным колебаниям связи Si—O в диоксиде кремния [18]. К волластониту относятся полосы малой интенсивности при 642–644 см⁻¹, соответствующие валентным симметричным колебаниям связей в группах Si—O—Si, и при 563–565 см⁻¹, отвечающие деформационным колебаниям связи Si—O. Полоса поглощения при 463 см⁻¹ отвечает деформационным колебаниям связей в группах O—Si—O, как в SiO₂, так и в CaSiO₃, и по мере прокаливания она смещается к 471 см⁻¹, что также объясняется кристаллизацией волластонита, для которого частота этой полосы составляет 472 см⁻¹.

Морфология материала RS-CaSiO₃ определяется тем, что в результате синтеза образуется массивный агломерат, и размер частиц зависит от его механического измельчения; в исследованных образцах он составляет 10–50 мкм. При этом морфология поверхности частиц, по данным сканирующей электронной микроскопии, демонстрирует иерархическую организацию структуры. Так, вытянутые частицы размером 20–150 нм

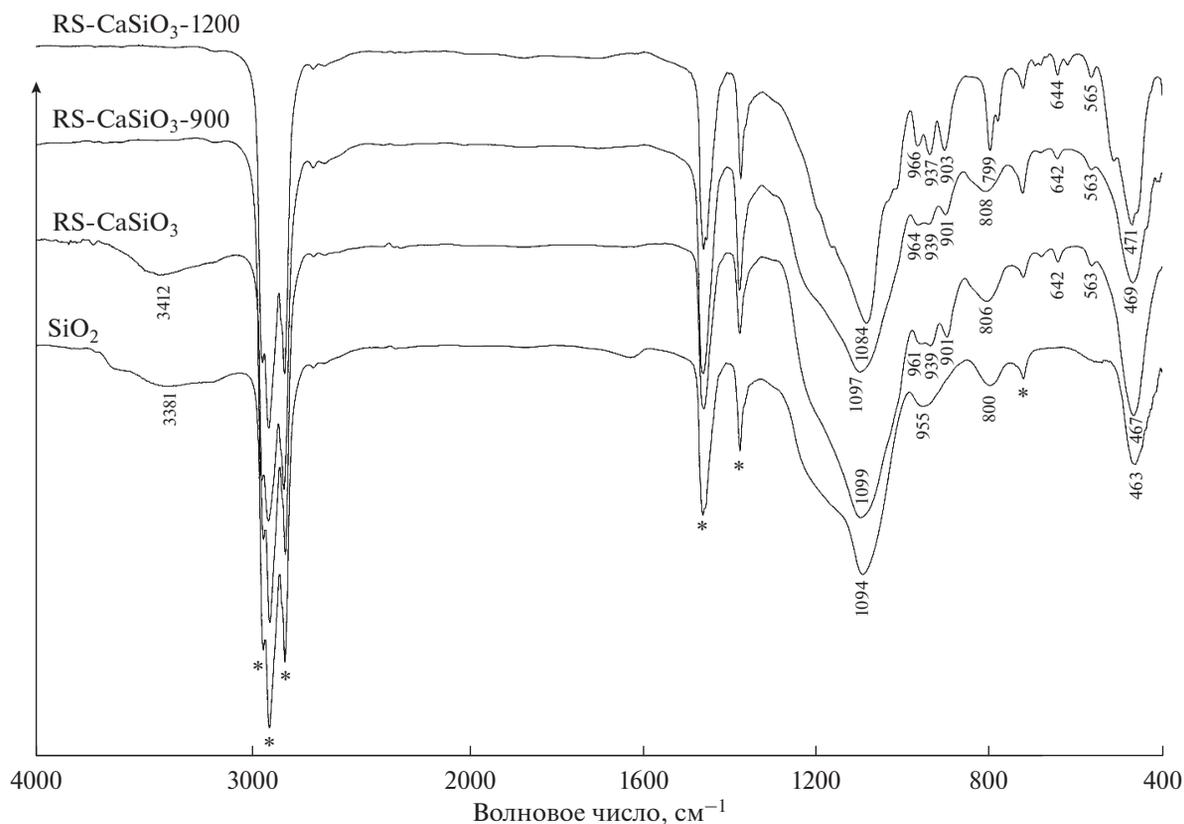


Рис. 3. ИК спектры поглощения композиционного материала из рисовой соломы, а также образца сравнения — реактива SiO₂.

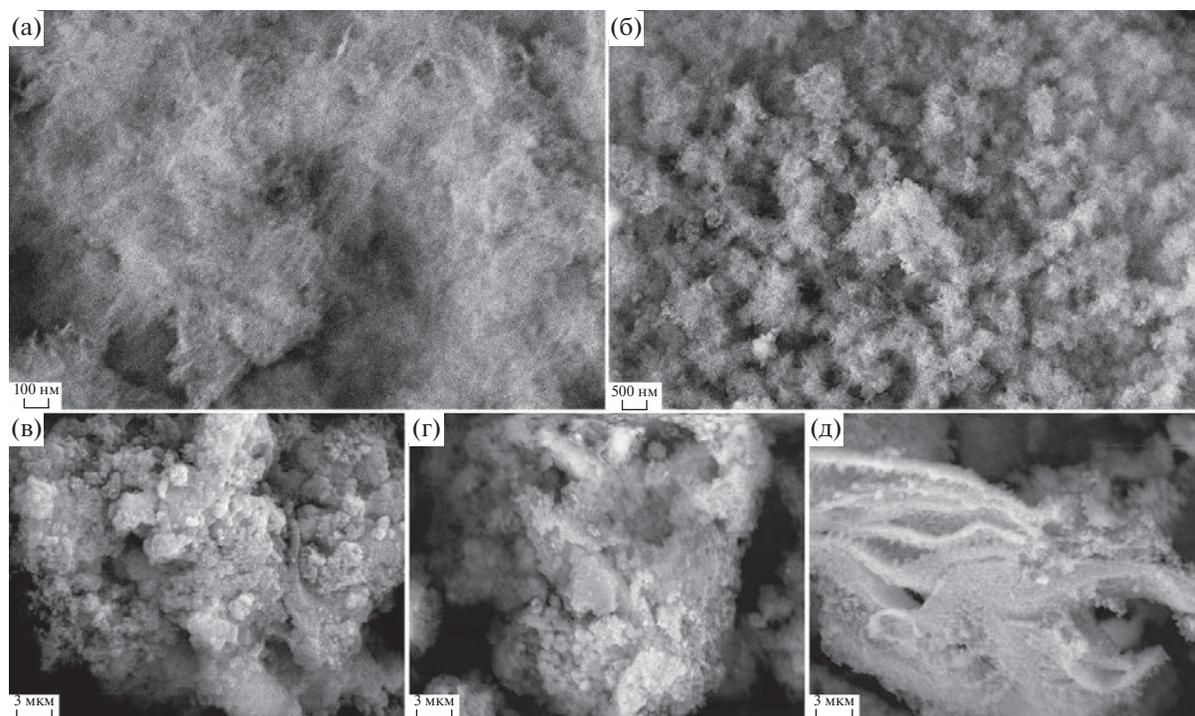


Рис. 4. Микрофотографии исходного RS-CaSiO₃ (а, б, в), после прокаливания при 900°C (г) и при 1200°C (д).

(рис. 4а) объединяются в более крупные агрегаты размером 300–600 нм (рис. 4б), которые, в свою очередь, образуют изометричные частицы неправильной формы, с характерным размером от 0.3 до 5 мкм (рис. 4в). Такой характер частиц сохраняется и после прокаливания при 900°C (рис. 4г). Дальнейший нагрев до более высокой температуры 1200°C приводит к значительным изменениям морфологии (рис. 4д): за счет частичного плавления агломераты становятся более плотными, но с внутренними пустотами округлой и вытянутой формы. Такое изменение свидетельствует о процессах плавления и подтверждает фазовые переходы, обнаруженные по результатам рентгенофазового анализа.

Оптические свойства, спектры отражения

Во всем видимом спектре коэффициент отражения исследованных образцов превышает 90% (рис. 5). В качестве образца сравнения был использован синтетический силикат кальция CaSiO₃, полученный из реактивов. По сравнению с ним биогенный материал RS-CaSiO₃ показывает большую равномерность коэффициента отражения, а значит и большую белизну – 91.3% по сравнению с 84.4%. Прокаливание приводит к повышению коэффициента отражения исследованных материалов, но в случае RS-CaSiO₃ меняется вид спектра, за счет окислительной термодеструкции органической компоненты, и он приближается по

внешнему виду к спектру отражения CaSiO₃ после прокаливания, при этом превосходя его по величине белизны – 98.9% по сравнению с 96.8%.

Преимуществом силиката кальция в качестве белого пигмента является отсутствие выраженного края фундаментальной полосы поглощения, характерного для таких широко распространенных пигментов, как диоксид титана или оксид цинка. В длинноволновой ультрафиолетовой области спектра (315–400 нм), излучение в которой

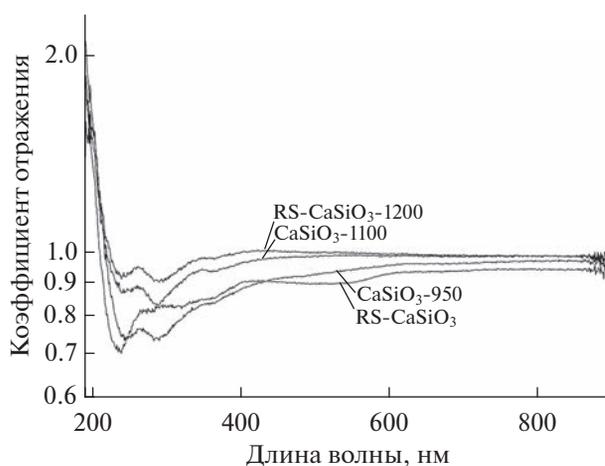


Рис. 5. Оптические спектры отражения силикатов кальция минерального (CaSiO₃) и растительного (RS-CaSiO₃) происхождения.

оказывает наибольшее влияние на фотостарение и фотодеградацию полимеров и пигментов, коэффициент отражения силиката кальция достаточно высок и для RS-CaSiO₃-1200 составляет 0.94–0.99. Такое высокое отражение связано как с фундаментальными свойствами соединения (шириной запрещенной зоны), так и с его дефектностью и дисперсностью, которые определяются в том числе и условиями синтеза. В частности, в силикате кальция биогенного происхождения очень низкое содержание примесных элементов (менее 0.13%) за счет их низкого содержания в растительных тканях риса. Это обуславливает малое количество дефектов в структуре биогенного силиката кальция, на которых может происходить поглощение квантов света.

В коротковолновой ультрафиолетовой области спектра (меньше 240 нм) наблюдается люминесценция образцов, которая проявляется на спектре в виде кажущегося повышения коэффициента отражения, за счет того, что нормирование чувствительности интегрирующего детектора спектрометра производится на длину волны монохроматического света, падающего на образец, без учета изменения длины волны при люминесценции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Композиционный волластонитсодержащий материал, синтезированный на основе растительного сырья, проявляет оптические свойства, перспективные для его практического использования. Так, его белизна значительно выше, чем у аналога минерального происхождения и достигает 98.9%. Также волластонит обладает высоким коэффициентом отражения в ультрафиолетовой области спектра, что важно для предотвращения фотодеградации материала. Такой набор качеств обусловлен, во-первых, составом материала и малым количеством примесей из-за высокой чистоты исходного растительного сырья. Во-вторых, на свойства оказывает влияние методика получения, которая включает гидrolитический синтез с последующим прокаливанием, при котором происходит кристаллизация не только волластонита CaSiO₃, но также диоксида кремния в виде кварца и кристобалита.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность к. х. н. Д.Х. Шлык – за проведение рентгенофазового анализа, Е.В. Пашниной – за проведение термического анализа, сотрудникам лаборатории электронного строения и квантовохимического моделирования ИХ ДВО РАН – за регистрацию ИК спектров, ЦКП “Дальневосточный центр электронной микроскопии” ННЦМБ ДВО РАН – за

микрофотографии и к. ф.-м. н. К.Н. Галкину – за съемку спектров оптического отражения.

Работа выполнена в рамках гос. задания Института химии ДВО РАН FWFN(0205)-2022-0002.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Тольнин В.А., Ткач В.Р., Эйрих В.И., Стародубцев Н.П.* Волластонит: уникальное минеральное сырье многоцелевого назначения, М.: Издательский дом “Руда и металлы”, 2003.
2. *Гладун В.Д., Акатьева Л.В., Андреева Н.Н., Холькин А.И.* // Химическая технология. 2004. № 9. С. 4–11.
3. *Демиденко Н.И., Подзорова Л.И., Розанова В.С. и др.* // Стекло и керамика. 2001. № 9. С. 15–17.
4. *Hare C.H.* // Modern Paint and Coatings. 1993. V. 83. P. 32–38.
5. *Pishch I.V., Maslennikova G.N., Podbolotov K.B., Gvozdeva N.A.* // Glass and ceramics. 2011. V. 67. P. 380–382.
6. *Ветрова В.Е.* // Современная техника и технологии: XVII межд. научно-практическая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых [сб. трудов]. Томск: Национальный исследовательский Томский политехнический университет (ТПУ), 2011. Т. 2. С. 113–114.
7. *Седельникова М.Б., Лисенко Н.В., Погребенков В.М.* // Известия Томского политехнического университета. 2011. Т. 318. № 3. С. 31–36.
8. *Гордиенко П.С., Ярусова С.Б., Буланова С.Б. и др.* // Химическая технология. 2009. Т. 10. № 3. С. 143–149.
9. *Gordienko P.S., Mikhailov M.M., Banerjee S. et al.* // Materials Chemistry and Physics. 2017. V. 197. P. 266–271.
10. *Горбунов Г.И., Расулов О.Р.* // Вестник МГСУ. 2013. № 7. С. 106–113.
11. *Bernard A. Goodman* // J. Bioresources and Bioproducts. 2020. V. 5. P. 143–162.
12. *Харрис Э.Т., Дин Т.В.Р.* Способ изготовления целлюлозной массы и переработки черного щелока / Пат. 2348749, Российская Федерация. Заявл. № 2006119475/12. Оpubл. 10.03.09, Бюл. № 7.
13. *Ismail H., Shamsudin R., Abdul Hamid M.A., Awang R.* // J. Australian Ceramic Society. 2016. V. 52 (2). P. 163–174.
14. *Shamsudin R., Ismail H., Abdul Hamid M.A.* // Materials Science Forum. 2016. V. 846. P. 216–222.
15. *Панасенко А.Е., Ярусова С.Б., Терминов С.А. и др.* // Материалы Шестого междисциплинарного научного форума с международным участием “Новые материалы и перспективные технологии”, Т. II. М.: Центр научно-технических решений, 2020. С. 181–184.
16. *Беленький Е.Ф., Рискин И.В.* Химия и технология пигментов. Л.: Химия, 1974. С. 60.
17. *Chen W., Liang Y., Hou X. et al.* // Materials. 2018. V. 11. Is. 593. <https://doi.org/10.3390/ma11040593>
18. *Zhang S., Tie S., Zhang F.* // Micro Nano Lett. 2018. V. 13. P. 1465–1468.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ
ЗАЩИТЫ МАТЕРИАЛОВ

УДК 546.48+544.653.22:543.428.3+543.552

ВЛИЯНИЕ КАДМИЕВОГО КОМПЛЕКСА
НИТРИЛО-ТРИС-МЕТИЛЕНФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ
НА КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ
НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ В НЕЙТРАЛЬНЫХ ВОДНЫХ СРЕДАХ,
СОДЕРЖАЩИХ ХЛОРИД-ИОНЫ

© 2023 г. И. С. Казанцева^а, Ф. Ф. Чаусов^{а, *}, Н. В. Ломова^а, В. Л. Воробьев^а

^аФедеральное государственное бюджетное учреждение науки

“Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения Российской академии наук”,
ул. Т. Барамзиной, 34, Ижевск, 426067 Россия

*e-mail: chaus@udman.ru

Поступила в редакцию 19.09.2022 г.

После доработки 17.10.2022 г.

Принята к публикации 31.10.2022 г.

Потенциодинамическим методом исследовано влияние кадмиевого комплекса нитрило-трис-метиле-носфоновой кислоты $\text{Na}_4[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ на коррозионно-электрохимическое поведение низкоуглеродистой стали в нейтральных водных средах в присутствии ионов Cl^- . Состав и структура пассивных пленок, сформированных при различных потенциалах и составе среды, изучены методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии с послыйным травлением. При концентрации Cl^- -ионов до 20 мг/дм^3 $\text{Na}_4[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в концентрации $0.025\text{--}1.00 \text{ г/дм}^3$ действует как ингибитор коррозии – снижает плотность тока анодного растворения металла, а в концентрации свыше 1.00 г/дм^3 – стимулирует коррозию. Минимальная скорость коррозии достигается при концентрации $\text{Na}_4[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.15 г/дм^3 вне зависимости от концентрации Cl^- -ионов. При концентрациях Cl^- -ионов 50 мг/дм^3 и более $\text{Na}_4[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ неэффективен как ингибитор коррозии.

Ключевые слова: ингибиторы коррозии, низкоуглеродистая сталь, пассивные пленки, кадмиевый комплекс нитрило-трис-метиле-носфоновой кислоты, потенциодинамический метод, РФЭС

DOI: 10.31857/S0044185623700389, **EDN:** SFQBTB

ВВЕДЕНИЕ

Органофосфоновые кислоты и их комплексы с ионами металлов [1–3], и в частности, нитрило-трис-метиле-носфоновая кислота $\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\text{H}_6$ (НТР) [4–6] известны как эффективные ингибиторы коррозии стали в водных средах. Описан синергетический эффект ингибирования коррозии НТР с ионами некоторых металлов [6–16], в основном цинка. В работе [9] отмечены высокие защитные свойства комплекса кадмия с НТР.

НТР образует с ионами металлов комплексы различной структуры, что объясняется поэтапной активацией донорных центров НТР при варьировании условий синтеза [17–23]. В работе [7] проведено сравнение противокоррозионных свойств цинковых и кадмиевых комплексов НТР с различной структурой: дважды депротонированных комплексов, имеющих линейную полимерную структуру, и полностью депротонированных комплексов с хелатной структурой в среде боратно-борнокислого буферного раствора Холмса [24] с pH 7.4

(ББР). Установлено, что дважды депротонированные комплексы НТР с цинком и кадмием являются слабыми ингибиторами коррозии, а полностью депротонированные комплексы, в частности, хелатный комплекс НТР с кадмием $\text{Na}_4[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (CdНТР), наоборот, обладают высокими ингибирующими свойствами.

В работах [9, 25] механизм ингибирующего действия фосфонатов металлов связывают с замещением катионов металлов-комплексобразователей, входящих в состав комплексов, образующимися в процессе коррозии ионами Fe^{2+} и последующим осаждением малорастворимых продуктов замещения на поверхности стали. Параллельно протекает процесс связывания ионами OH^- катиона металла, вытесняемого из комплекса, и осаждения образующегося гидроксида. Ряд исследований состава и структуры образующихся пассивных пленок свидетельствует о наличии комплекса железа с НТР и гидроксидов металлов в их составе [6,

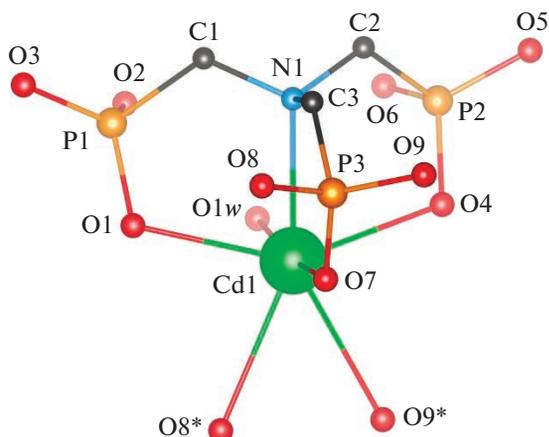
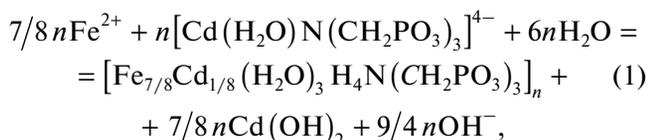


Рис. 1. Фрагмент молекулярной структуры комплекса CdNTP по данным монокристалльного рентгеноструктурного анализа. Атомы водорода, ионы натрия и молекулы кристаллизационной воды опущены для ясности. Звездочкой * отмечены атомы кислорода соседней молекулы NTP.

10, 11, 13, 15, 16]. Исследование состава и структуры пассивных пленок, сформированных на поверхности углеродистой стали в ББР в присутствии ингибитора $\text{Na}_4[\text{ZnN}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ и Cl^- -ионов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с послойным травлением показало, что реакция образования гетерополиядерного комплекса $[\text{Fe}_{1/2}\text{Zn}_{1/2}\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3]_n$ и $\text{Zn}(\text{OH})_2$ протекает в толще оксидной пленки в условиях встречной диффузии ионов Fe^{2+} и $[\text{ZnN}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3]^{4-}$ [26]. Показано [7, 27], что при введении CdNTP в коррозионную среду имеет место реакция:



ведущая к образованию гетерополиядерного комплекса $[\text{Fe}_{7/8}\text{Cd}_{1/8}(\text{H}_2\text{O})_3\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3]_n$ ($\text{Fe}_{7/8}\text{Cd}_{1/8}\text{NTP}$) и гидроксида кадмия. Комплекс $\text{Fe}_{7/8}\text{Cd}_{1/8}\text{NTP}$ выделен в кристаллическом виде, его состав и структура детально исследованы [7, 27, 28].

Поскольку водные среды промышленного назначения практически всегда содержат ионы Cl^- , актуально исследование физико-химических закономерностей ингибирования коррозии стали в присутствии Cl^- -ионов. В настоящей работе исследованы влияние ингибитора коррозии CdNTP на коррозионно-электрохимическое поведение стали и механизм его противокоррозионной активности в ББР, содержащем Cl^- -ионы как депассиватор.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез CdNTP осуществляли по описанной методике [7]. Элементный анализ: вычислено для $\text{Na}_4[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (мас. %): P 14.28; Cd 17.28; найдено (мас. %): P 13.9 ± 0.5 ; Cd 17.4 ± 0.2 .

Структура полученного соединения соответствует установленной ранее [29]; ее фрагмент показан на рис. 1. Комплекс имеет хелатную структуру, в которой атом кадмия находится в центре пентагональной бипирамиды. В углах ее основания лежат атом азота молекулы NTP, атомы кислорода двух симметрично расположенных групп PO_3 молекулы NTP и два атома кислорода одной группы PO_3 соседней молекулы NTP, а в вершинах – атом кислорода третьей группы PO_3 молекулы NTP и координированная молекула воды.

Для коррозионных испытаний были использованы образцы низкоуглеродистой стали СтЗкп (ГОСТ 380-2005, элементный состав, мас. %: C 0.20, Cr 0.1, V 0.02, Ti 0.01, Ni 0.0, Mn 0.22, Si 0.0), подготовленные в соответствии с ГОСТ 9.502-82 (шлифовка до $R_a = 0.6-1$ мкм, травление 15% раствором HCl (ч. д. а.), обезжиривание спиртом, промывка дистиллированной водой, высушивание в эксикаторе).

В качестве коррозионной среды был использован ББР с pH 7.4 [24]. Для введения в коррозионную среду ионов Cl^- использовали хлорид натрия (х. ч.). Использовали следующую концентрационную шкалу добавок хлорид-ионов (мг/дм^3): 0.0, 1.0, 5.0, 10.0, 20.0, 50.0, 100.0, 200.0. CdNTP вводили в коррозионную среду, используя следующую концентрационную шкалу (г/дм^3): 0.025, 0.05, 0.10, 0.20, 0.50, 1.00, 2.00, 3.00, 5.00, 7.00, 10.00.

Коррозионные исследования поляризационным методом проводили с использованием автоматизированного потенциостата и трехэлектродной электрохимической ячейки. В испытаниях использовали насыщенный хлоридсеребряный электрод ЭСр-10101 в качестве электрода сравнения и платиновый электрод ЭПВ-1-100 в качестве вспомогательного электрода. Все представленные в работе величины потенциалов определены относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода. Перед регистрацией поляризационных кривых испытуемый образец выдерживали при потенциале -0.8 В в течение 10 мин. Поляризационные кривые регистрировали в интервале потенциалов от -1.0 до $+1.5$ В со скоростью развертки потенциала 2 мВ/с в условиях естественной аэрации электролита.

Рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию проводили с использованием рентгеновского фотоэлектронного спектрометра ЭМС-3 (УдмФИЦ УрО РАН) с магнитной фокусировкой электронов при возбуждении Al-K α излучением ($h\nu = 1486.6$ эВ). РФЭС с послойным травлением поверхности образцов ионами Ag с энергией 1000 эВ проводили с использованием рентгеновского фотоэлектронного спектрометра ЭС-2401 (ФГУП

ЭЗАН) с возбуждением Mg-K α излучением ($h\nu = 1253.6$ эВ). Глубину травления в нанометрах оценивали по продолжительности травления в минутах, исходя из предварительно полученных данных по скорости травления аналогичных образцов. Шкала энергии связи электронов (E_B) была откалибрована с использованием линии C1s ($E_B = 284.5$ эВ). Вычитание фона проводили по Ширли [30], статистическую обработку данных выполняли с помощью программного обеспечения Fituk 0.9.8 [31] в открытом доступе.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры (РФЭ-спектры) получали с поверхности образцов, подвергнутых поляризации при различных значениях анодного потенциала в течение 10 мин. Образец переносили из ячейки в среду диэтилового эфира (ч. д. а.), затем образец, смоченный эфиром, быстро устанавливали в рабочую камеру спектрометра и немедленно вакуумировали последнюю до 10^{-4} – 10^{-5} Па, исключая контакт поверхности образца с воздухом.

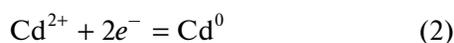
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Поляризационные кривые стали СтЗкп в чистом ББР и с добавками различных концентраций Cl $^-$ -ионов приведены на рис. 2. Значения потенциала образца и плотности тока анодного растворения металла i в области пассивного состояния в характерных точках полученных поляризационных кривых представлены в табл. 1.

Добавка 1 мг/дм 3 Cl $^-$ -ионов в ББР незначительно изменяет параметры поляризационной кривой, лишь повышая ток растворения металла в пассивной области. Начиная с концентрации Cl $^-$ -ионов 5 мг/дм 3 и более, потенциал транспассивности существенно снижается, а при концентрации Cl $^-$ -ионов 50 мг/дм 3 и более область пассивного состояния исчезает.

На рис. 3 представлены поляризационные кривые образцов стали СтЗкп в ББР с добавками Cl $^-$ -ионов и ингибитора CdNTP.

В чистом ББР без добавок Cl $^-$ -ионов (рис. 3а) введение уже малых количеств ингибитора CdNTP (0.05–0.5 г/дм 3) приводит к резкому снижению критической плотности тока коррозии i_c . Добавка CdNTP практически не влияет на величину потенциала транспассивности $E_{тр}$. При потенциале около -0.6 В наблюдается локальный пик плотности анодного тока, по-видимому, вследствие протекания реакции [7]



с участием ионов Cd $^{2+}$, образующихся при диссоциации комплексного аниона $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3]^{4-}$. Однако при концентрациях CdNTP более 1 г/дм 3 наблюдается стимуляция коррозионных процессов.

При концентрации Cl $^-$ -ионов около 10 мг/дм 3 в коррозионной среде ингибитор CdNTP влияет на процесс анодного растворения железа двухста-

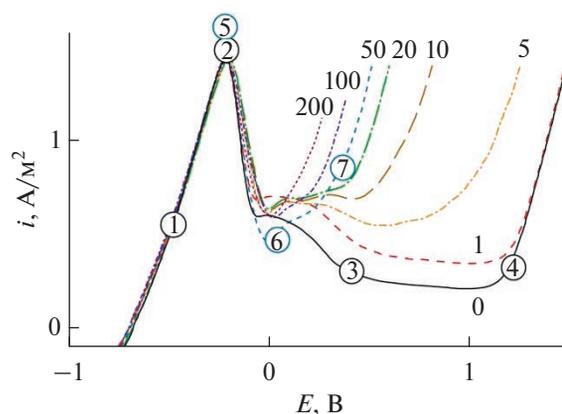


Рис. 2. Анодные поляризационные кривые при поляризации образцов стали СтЗкп в ББР без добавок и с добавками Cl $^-$ -ионов. Зависимость плотности анодного тока растворения металла i , А/м 2 , от анодного потенциала образца E , В. Цифры на кривых показывают концентрацию Cl $^-$ -ионов в мг/дм 3 . Цифры в окружении показывают точки отбора образцов для РФЭС.

дийно (рис. 3б). На первой стадии, т.е. при добавках ингибитора до 0.5 г/дм 3 , его введение приводит к снижению i_c и плотности тока анодного растворения металла i в области пассивного состояния. На второй стадии, при концентрации CdNTP 1 г/дм 3 и более, наблюдается умеренное повышение $E_{тр}$, однако вместе с этим наблюдается увеличение i .

В коррозионной среде, содержащей 50 мг/дм 3 Cl $^-$ -ионов, при концентрациях CdNTP 1.0 г/дм 3 и менее наблюдается снижение плотности тока анодного растворения металла, однако состояние пассивности металла не достигается (рис. 3в). Добавка 3.0 г/дм 3 ингибитора переводит металл в условно пассивное состояние, но значения i оказываются значительно выше, чем в чистом ББР.

Зависимость i_c и $E_{тр}$ от концентрации ингибитора CdNTP при различной концентрации Cl $^-$ -ионов графически показана на рис. 4. Минимальное значение i_c достигается при концентрации CdNTP около 0.15 г/дм 3 ; это значение не зависит от концентрации Cl $^-$ -иона. Увеличение концентрации CdNTP C_{inh} в коррозионной среде, содержащей Cl $^-$ -ионы, приводит к возрастанию $E_{тр}$; причем чем больше концентрация Cl $^-$ -ионов в коррозионной среде, тем больше концентрация ингибитора, необходимая для повышения $E_{тр}$. Однако увеличение C_{inh} выше оптимальной приводит к росту i_c . Этим и объясняется неэффективность CdNTP как ингибитора при высокой концентрации Cl $^-$ -ионов.

Наиболее характерные РФЭ-спектры поверхности образцов представлены на рис. 5. Основными компонентами пассивных пленок, сформированных в свободном от добавок ББР при различных значениях анодного потенциала, яв-

Таблица 1. Характеристические точки анодных поляризационных кривых образцов стали СтЗкп в чистом ББР и с добавками Cl^- -ионов и ингибитора CdNTP

Состав коррозионной среды – концентрация добавок		Характеристические точки анодных поляризационных кривых				плотность анодного тока, A/m^2	минимальная в пассивной области i_p
Cl^- , mg/dm^3	CdNTP, g/dm^3	разомкнутой цепи E_{oc}	начала пассивации E_{pp}	транспассивности E_{tp}	критическая i_c		
0.0	–	–0.68	–0.21	1.17	1.43	0.23	
1.0	–	–0.70	–0.22	1.22	1.38	0.35	
5.0	–	–0.69	–0.28	0.82	1.35	0.40	
10.0	–	–0.69	–0.27	0.45	1.32	0.53	
20.0	–	–0.69	–0.27	0.26	1.28	0.58	
50.0	–	–0.69	–0.32	0.11	1.35	0.41	
100.0	–	–0.70	–0.33	0.00	1.42	0.48	
200.0	–	–0.71	–0.37	–0.19	1.40	0.40	
0.0	0.025	–0.71	–0.28	1.17	0.99	0.32	
0.0	0.05	–0.71	–0.32	1.17	0.81	0.30	
0.0	0.10	–0.71	–0.33	1.18	0.63	0.28	
0.0	0.20	–0.73	–0.33	1.18	0.49	0.24	
0.0	0.50	–0.75	–0.33	1.18	0.74	0.24	
0.0	1.00	–0.78	–0.34	1.19	0.90	0.25	
0.0	2.00	–0.80	–0.37	1.19	1.01	0.26	
5.0	0.025	–0.72	–0.30	0.56	0.97	0.48	
5.0	0.05	–0.71	–0.33	0.50	0.78	0.40	
5.0	0.10	–0.72	–0.33	0.52	0.72	0.42	
5.0	0.20	–0.74	–0.34	0.54	0.63	0.36	
5.0	0.50	–0.75	–0.36	0.68	0.69	0.28	
5.0	1.00	–0.76	–0.34	0.61	0.99	0.34	
5.0	2.00	–0.79	–0.36	0.95	1.25	0.32	
5.0	3.00	–0.80	–0.38	1.19	1.49	0.35	
10.0	0.025	–0.70	–0.30	0.45	0.95	0.49	
10.0	0.05	–0.71	–0.31	0.41	0.91	0.50	
10.0	0.10	–0.72	–0.32	0.45	0.72	0.45	
10.0	0.20	–0.73	–0.33	0.39	0.70	0.46	
10.0	0.50	–0.74	–0.33	0.45	0.79	0.41	
10.0	1.00	–0.75	–0.34	0.43	1.00	0.46	

Таблица 1. Продолжение

Состав коррозионной среды – концентрация добавок		Характеристические точки анодных поляризационных кривых				
		потенциалы, В			плотность анодного тока, А/м ²	минимальная в пассивной области i_p
Cl ⁻ , мг/дм ³	CdNTP, г/дм ³	разомкнутой цепи E_{oc}	начала пассивации E_{pp}	транспассивности E_{tp}		
10.0	2.00	-0.78	-0.35	0.54	1.25	0.50
10.0	3.00	-0.79	-0.37	1.18	1.50	0.52
20.0	0.025	-0.72	-0.30	0.26	0.99	0.50
20.0	0.05	-0.71	-0.33	0.26	0.86	0.40
20.0	0.10	-0.73	-0.36	0.24	0.81	0.47
20.0	0.20	-0.74	-0.31	0.23	0.68	0.47
20.0	0.50	-0.75	-0.32	0.28	0.81	0.61
20.0	1.00	-0.75	-0.34	0.29	1.07	0.76
20.0	2.00	-0.79	-0.37	0.19	1.64	0.92
20.0	3.00	-0.82	-0.38	0.57	2.34	0.45
50.0	0.05	-0.71	-0.35	0.21	0.75	0.42
50.0	0.20	-0.74	-0.35	0.23	0.64	0.46
50.0	1.00	-0.76	-0.34	0.20	0.97	0.82
50.0	3.00	-0.78	-0.37	0.19	1.52	1.15
50.0	5.00	-0.81	-0.39	0.18	2.10	0.66
50.0	7.00	-0.82	-0.39	0.21	2.57	0.61
50.0	10.00	-0.82	-0.40	0.24	3.16	0.53
100.0	0.05	-0.72	-0.36	0.06	0.80	0.48
100.0	0.20	-0.74	-0.35	0.06	0.67	0.54
100.0	1.00	-0.76	-0.33	0.10	1.02	0.85
100.0	3.00	-0.80	-0.40	0.08	1.61	0.99
100.0	5.00	-0.82	-0.41	0.04	1.96	1.03
100.0	10.00	-0.83	-0.41	0.04	3.10	1.02
200.0	0.05	-0.72	-0.37	0.05	0.80	0.49
200.0	0.20	-0.74	-0.37	0.05	0.68	0.54
200.0	1.00	-0.76	-0.33	0.08	1.03	0.95
200.0	3.00	-0.80	-0.40	0.05	1.62	0.98
200.0	5.00	-0.82	-0.41	0.05	1.96	1.03
200.0	10.00	-0.83	-0.41	0.04	3.10	1.04

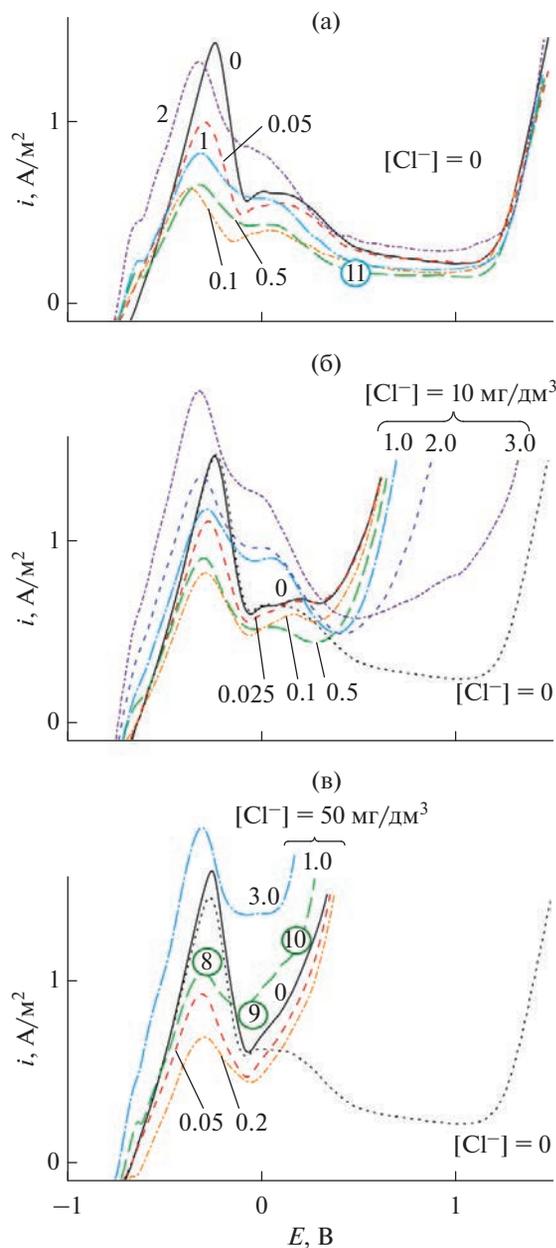


Рис. 3. Анодные поляризационные кривые при поляризации образцов стали Ст3кп в ББР с добавками различных концентраций Cl^- -ионов (а–в) и различных концентраций ингибитора CdNTP. Зависимость плотности анодного тока растворения металла i , A/M^2 , от анодного потенциала образца E , В, относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода. Цифры на кривых показывают концентрацию ингибитора CdNTP в $\text{г}/\text{дм}^3$. Цифры в окружении показывают точки отбора образцов для РФЭС.

ляются железом и кислородом. Кислород присутствует в форме оксидов железа (E_B около 530.0 эВ) и ионов OH^- ($E_B = 532.0\text{--}533.0$ эВ). Железо на поверхности образца присутствует в состояниях Fe^{2+} ($E_B = 709.0\text{--}711.0$ эВ) и Fe^{3+} ($E_B = 711.0\text{--}713.0$ эВ). В области пассивности (точка 3 на рис. 2, спектр 3 на

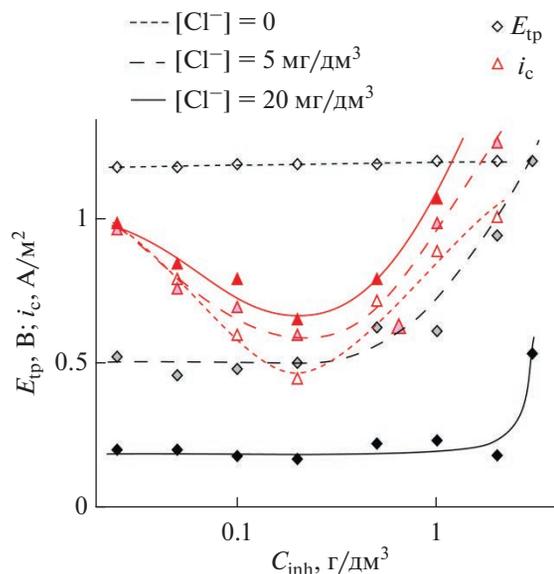


Рис. 4. Зависимость потенциала транспассивности $E_{\text{тр}}$, В, и критической плотности тока коррозии i_c , A/M^2 , от концентрации ингибитора CdNTP C_{inh} , $\text{г}/\text{дм}^3$ при различных концентрациях иона-депассиватора Cl^- .

рис. 5) и транспассивном состоянии (точка 4 на рис. 2, спектр 4 на рис. 5) в спектрах $\text{Fe}2p_{3/2}$ появляется вклад неокисленного железа ($E_B = 707.0\text{--}707.6$ эВ). В составе пассивных пленок обнаруживаются борат-ионы H_4BO_4^- или $\text{V}_4\text{O}_7^{2-}$ ($E_B = 191.5\text{--}193.0$ эВ), причем их количество в области активного растворения незначительно (точка 1 на рис. 2, спектр 1 на рис. 5).

Наиболее характерные РФЭС-спектры образцов, которые подвергались поляризации в ББР с добавкой $50 \text{ мг}/\text{дм}^3$ Cl^- -ионов, представлены на рис. 6. Образующиеся при этом пассивные пленки, также состоят, главным образом, из железа и кислорода в различных формах. Кислород присутствует в основном в составе ионов OH^- . Спектры железа $\text{Fe}2p$ содержат составляющие, соответствующие вкладам ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} , а также неокисленного железа Fe^0 , что свидетельствует о несплошности и проницаемости пассивной пленки вследствие разрушающего действия Cl^- -ионов. Наблюдается присутствие небольшого количества борат-ионов и более существенное содержание Cl^- -ионов ($E_B = 199.0\text{--}202.0$ эВ).

На рис. 7 представлены РФЭС-спектры образцов, подвергнутых поляризации в ББР с добавками $50 \text{ мг}/\text{дм}^3$ Cl^- -ионов и $1 \text{ г}/\text{дм}^3$ ингибитора CdNTP. В начале активно-пассивного перехода (точка 8 на рис. 3в, спектр 8 на рис. 7), наблюдается присутствие элементов, адсорбированных из буферного раствора (В и Cl), и адсорбированных ионов ингибитора $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3]^{4-}$, которые регистрируются по спектрам $\text{P}2p$, $\text{N}1s$ и $\text{Cd}3d$. Ин-

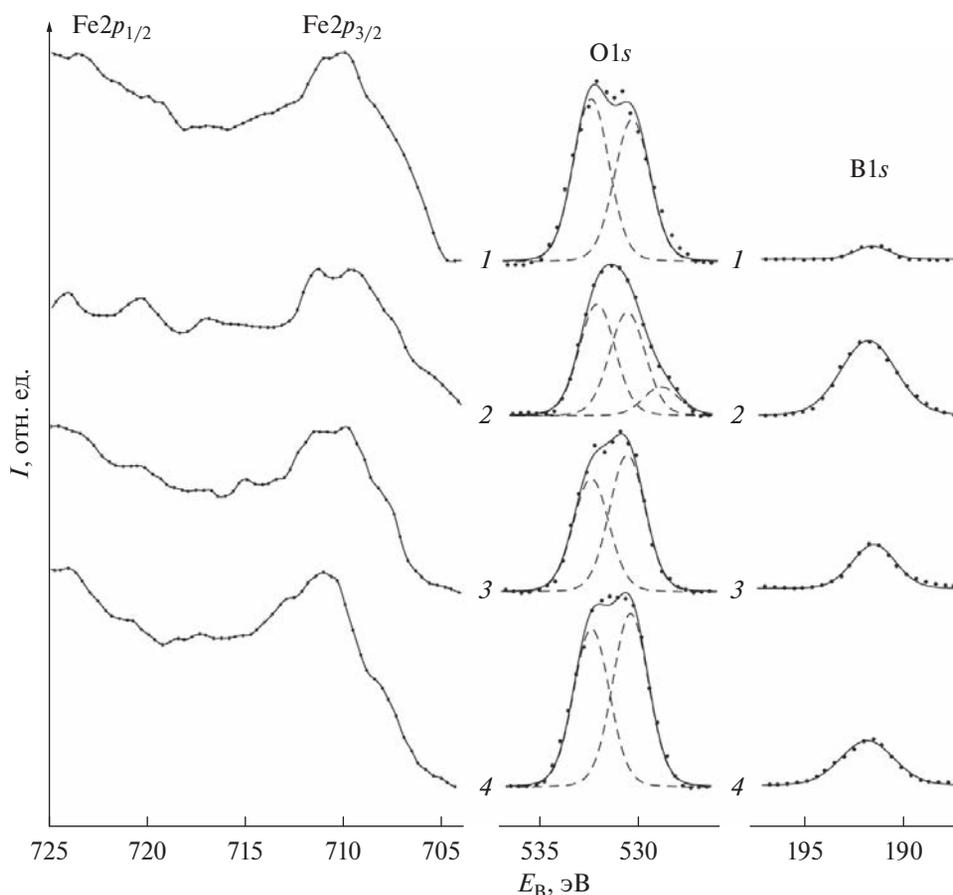


Рис. 5. Наиболее характерные фрагменты РФЭ-спектров поверхности образцов, подвергнутых поляризации в ББР без добавок Cl^- -ионов при различных значениях анодного потенциала; номера спектрограмм (1–4) соответствуют точкам отбора образцов, отмеченным цифрами в окружении на рис. 2. Зависимость интенсивности потока фотоэлектронов I , отн. ед., от энергии связи E_B , эВ. Отрезки при экспериментальных точках показывают 95% доверительные интервалы.

тенсивность всех этих спектров в начале активно-пассивного перехода мала из-за небольшой толщины пассивной пленки. Спектр N1s имеет максимум при $E_B = 401.5$ эВ, что соответствует протонированному состоянию атомов азота в структуре комплекса $[\text{Fe}_{7/8}\text{Cd}_{1/8}\text{NTP}]$, который является продуктом реакции (1) [7]. Кислород присутствует на поверхности образца в форме адсорбированных ионов OH^- , а железо представлено как в неокисленной форме, так и в форме различных оксидов и гидроксидов, представленных в спектре широкой полосой.

При потенциале полной пассивации (точка 9 на рис. 3в, спектр 9 на рис. 7) концентрация ионов бората на поверхности пассивной пленки увеличивается, а Cl^- -ионов – снижается. Интенсивность спектров элементов, входящих в состав ингибитора, резко увеличивается, что свидетельствует об увеличении их количества на поверхности образца вследствие увеличения толщины пассивного слоя. Кислород присутствует на поверхности образца в форме ионов OH^- . В спектре железа исчезает вклад металлического состояния,

что свидетельствует о полном покрытии поверхности образца достаточно толстой пассивной пленкой, в которой железо представлено Fe^{2+} .

При потенциале транспассивного состояния металла (точка 10 на рис. 3, в, спектр 10 на рис. 7) на поверхности сохраняется присутствие элементов, адсорбированных из буферного раствора, а содержание ингибитора $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})\text{N}(\text{CH}_2(\text{PO}_3)_3)]^{4-}$ резко снижается, что свидетельствует о разрушении пассивной пленки. Спектр P2p приобретает структуру, характерную для гетерометаллического полиядерного комплекса $\text{Fe}_{7/8}\text{Cd}_{1/8}\text{NTP}$ [7]. В спектре кислорода появляется составляющая, характерная для оксидов железа, а в спектре железа – вклад неокисленного металла.

Пленки, сформированные в среде ББР с добавками Cl^- -ионов, характеризуются меньшей сплошностью по сравнению с пленками, образованными в чистом ББР, на что указывает наличие неокисленного железа согласно данным РФЭ-спектров (рис. 6). Очевидно, такие пленки обладают большей проницаемостью для частиц коррозионной среды и ионов Fe^{2+} . Депассивирующее дей-

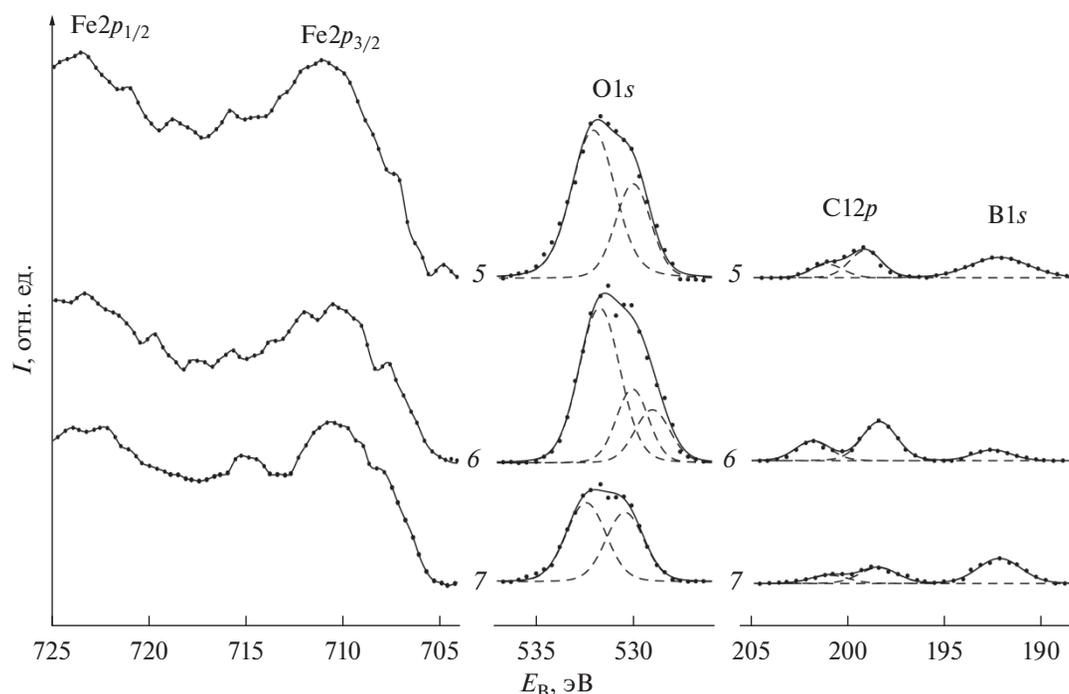


Рис. 6. Наиболее характерные фрагменты РФЭ-спектров поверхности образцов, подвергнутых поляризации в ББР с добавкой $50 \text{ мг/дм}^3 \text{ Cl}^-$ -ионов при различных значениях анодного потенциала; номера спектрограмм (5–7) соответствуют точкам отбора образцов, отмеченным цифрами в окружении на рис. 2. Зависимость интенсивности потока фотоэлектронов I , отн. ед., от энергии связи E_B , эВ. Отрезки при экспериментальных точках показывают 95% доверительные интервалы.

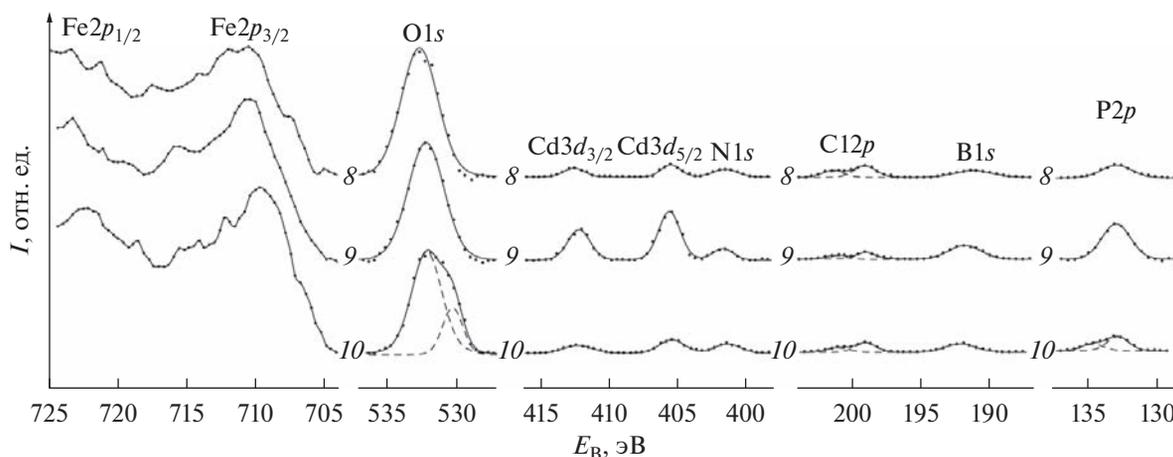


Рис. 7. Наиболее характерные фрагменты РФЭ-спектров поверхности образцов, подвергнутых поляризации в ББР с добавкой $50 \text{ мг/дм}^3 \text{ Cl}^-$ -ионов и 1 г/дм^3 ингибитора CdNTP при различных значениях анодного потенциала; номера спектрограмм (8–10) соответствуют точкам отбора образцов, отмеченным цифрами в окружении на рис. 3в. Зависимость интенсивности потока фотоэлектронов I , отн. ед., от энергии связи E_B , эВ. Отрезки при экспериментальных точках показывают 95% доверительные интервалы.

ствие хлорид-ионов, по-видимому, связано с образованием растворимых комплексов $[\text{Fe}(\text{OH})_x\text{Cl}]$ и их интенсивным переносом в коррозионную среду. Ингибитор CdNTP, введенный в коррозионную среду, образует гетерометаллический полиядерный комплекс $\text{Fe}_{7/8}\text{Cd}_{1/8}\text{NTP}$, входящий в со-

став пассивной пленки наряду с оксидами и гидроксидами Fe^{2+} и Fe^{3+} (рис. 7).

Профили элементного состава поверхностных слоев образцов, подвергнутых поляризации в области пассивности в ББР без добавок представлены на рис. 8а (соответствует точке 3 на рис. 2), а

при потенциале перехода от области активно-пассивного перехода к состоянию транспассивности с добавкой $50 \text{ мг/дм}^3 \text{ Cl}^-$ -ионов – на рис. 8б (соответствует точке б на рис. 2).

В пассивной пленке, сформированной на поверхности стали в свободном от добавок ББР, доля железа составляет около 20 ат. % и повышается до 60 ат. % на глубине 10–15 нм (рис. 8а). Концентрация кислорода, соответственно, снижается от примерно 60 ат. % на поверхности до 35 ат. % на глубине 10–15 нм. Мольное отношение $\text{O} : \text{Fe}$ плавно снижается от приблизительно 3 (что близко к отношению $\text{O} : \text{Fe}$ для $\text{Fe}(\text{OH})_3$ на поверхности пассивного слоя до 0.53 (что соответствует субоксидам железа) на глубине 10–15 нм; полностью бескислородного слоя обнаружить не удалось и при более длительном ионном травлении поверхности. Глубину, характеризующую соотношением $\text{O} : \text{Fe} = 1.0$, характерным для нижнего оксида железа FeO , можно принять за толщину оксидно-гидроксидной пассивной пленки, а слой с соотношением $\text{O} : \text{Fe} < 1$ может быть охарактеризован как субоксид железа FeO_{1-x} . Из рис. 8, а видно, что толщина оксидно-гидроксидной пассивной пленки, сформированной в чистом ББР, составляет 5 нм.

Введение в коррозионную среду ионов-депассиваторов Cl^- изменяет толщину пассивной пленки, ее состав и структуру. В пассивной пленке на образце, поляризованном в ББР с добавкой $50 \text{ мг/дм}^3 \text{ Cl}^-$ -ионов (рис. 8б), доля железа меньше и изменяется от 10 ат. % на поверхности до 50 ат. % на глубине 10 нм, а доля кислорода больше и составляет примерно 70 ат. % на поверхности и 43 ат. % на глубине 10 нм. Толщина оксидно-гидроксидной пассивной пленки, соответствующая соотношению $\text{O} : \text{Fe} = 1.0$, лежит на глубине около 3 нм. Распределение в пассивной пленке В и Na близко к таковому при пассивации в среде без добавки Cl^- -ионов. В сравнении с другими компонентами коррозионной среды ионы Cl^- присутствуют в малых концентрациях (0.4–0.6 ат. %); это может быть объяснено высокой растворимостью комплексов $[\text{Fe}(\text{OH})_x\text{Cl}]$ и их переходом в коррозионную среду при растворении пассивной пленки.

Профили элементного состава, построенные по данным РФЭС с послойным травлением поверхностных слоев образцов, подвергнутых поляризации в ББР с добавкой 1 г/дм^3 ингибитора CdNTP показаны на рис. 9а (соответствует точке 11 на рис. 3а), а в ББР с добавками $50 \text{ мг/дм}^3 \text{ Cl}^-$ -ионов и 1 г/дм^3 ингибитора CdNTP – на рис. 9б (соответствует точке 9 на рис. 3в).

В образце, поляризованном в ББР с добавкой 1 г/дм^3 ингибитора CdNTP (рис. 9а), доля железа изменяется от примерно 5 ат. % на поверхности пассивной пленки до приблизительно 45 ат. % на глубине 30 нм, а концентрация кислорода, соответственно – от примерно 50 до 40 ат. %. Толщи-

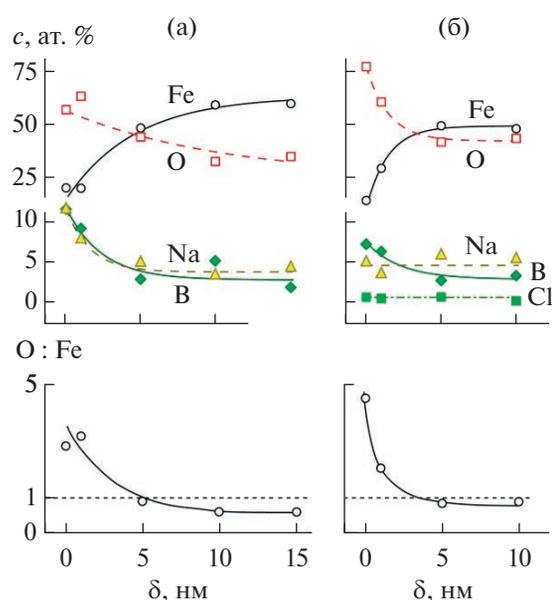


Рис. 8. Профили элементного состава поверхностных слоев образцов, подвергнутых поляризации в области пассивности в ББР без добавок (а) и с добавкой $50 \text{ мг/дм}^3 \text{ Cl}^-$ -ионов (б). Зависимость концентрации основных элементов c , ат. %, и атомного отношения $\text{O} : \text{Fe}$ от глубины травления δ , нм.

на пассивной пленки достигает 20 нм, что согласуется с выводами о значительной толщине пассивной пленки, формируемой на поверхности стали в присутствии CdNTP при потенциале полной пассивации (спектр 9 на рис. 7). Распределение в пассивной пленке элементов, адсорбированных из буферного раствора (В и Na) и элементов, входящих в состав ингибитора (Р и Cd) резко изменяется от десятков атомных процентов на поверхности до единиц процентов на глубине 30 нм, что свидетельствует о высоком диффузионном сопротивлении пассивной пленки, формируемой ингибитором CdNTP в отсутствие Cl^- -ионов.

На поверхности образца, поляризованного в ББР с добавкой $50 \text{ мг/дм}^3 \text{ Cl}^-$ -ионов и 1 г/дм^3 ингибитора CdNTP (рис. 9б), доля железа с увеличением глубины травления возрастает медленнее – от 5 ат. % на поверхности до 30 ат. % на глубине 40 нм. При этом доля кислорода остается такой же, как и в отсутствие иона-депассиватора – от примерно 50 ат. % на поверхности до 40 ат. % на глубине 40 нм. Мольное отношение $\text{O} : \text{Fe}$ составляет около 2 на поверхности и на глубине 40 нм остается свыше 1, таким образом, условная граница пассивной пленки, соответствующая соотношению $\text{O} : \text{Fe} = 1.0$, не достигается: формально толщина оксидно-гидроксидного слоя превышает 40 нм. Однако, как видно по анодным поляризационным кривым на рис. 3в, плотность тока анодного растворения металла остается при этом значительной. Содержание в пассивной пленке

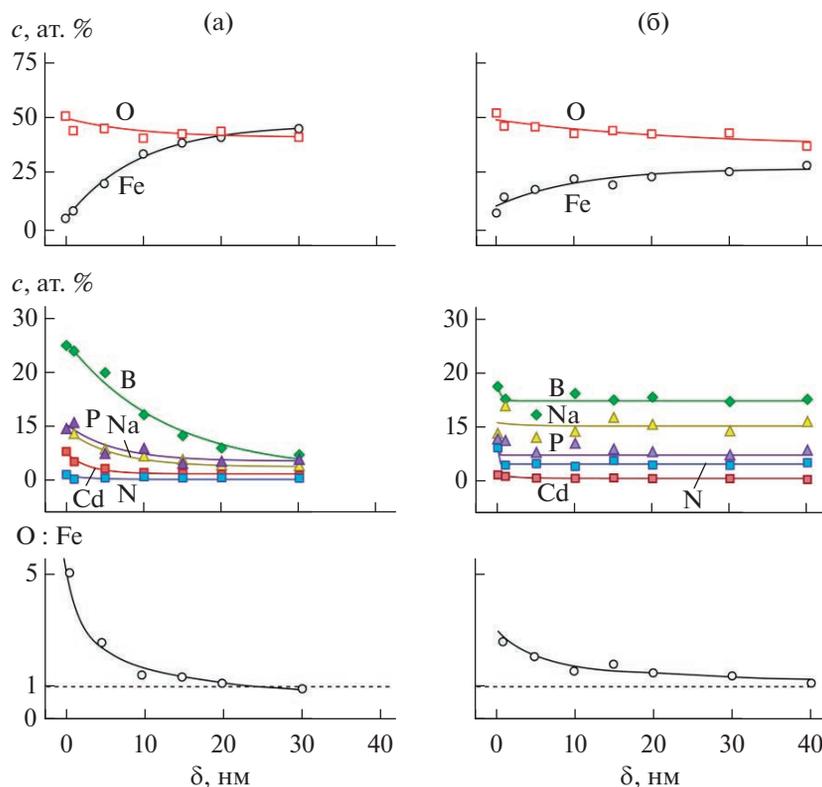


Рис. 9. Профили элементного состава по данным РФЭС с послойным травлением поверхностных слоев образцов, подвергнутых поляризации при потенциале полной пассивации в ББР с добавкой 1 г/дм^3 ингибитора CdNTP ((а) соответствует точке 11 на рис. 3а) и в ББР с добавками $50 \text{ мг/дм}^3 \text{ Cl}^-$ -ионов и 1 г/дм^3 ингибитора CdNTP ((б) соответствует точке 9 на рис. 3в). Зависимость концентрации основных элементов c , ат. %, и атомного отношения $\text{O} : \text{Fe}$ от глубины травления δ , нм.

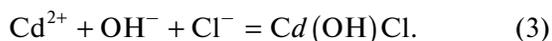
адсорбированных элементов из буферного раствора и ингибитора оказывается довольно высоким (до 15 ат. %) по всей толщине пассивной пленки, что свидетельствует о низком диффузионном сопротивлении пассивной пленки, о ее достаточно развитой поверхности и большой адсорбционной способности из-за ее несплошного характера и проницаемости.

Связывая защитные свойства ингибитора CdNTP с формированием пассивной пленки, следует отметить следующее: во-первых, i_c характеризует способность ингибитора облегчать начало формирования пассивной пленки: чем меньше i_c , тем легче и быстрее начинает формироваться пассивная пленка при данных условиях; во-вторых, $E_{\text{тр}}$ указывает на сопротивляемость пассивной пленки растворению в коррозионной среде: чем выше $E_{\text{тр}}$, тем больше стойкость пассивной пленки к растворению. Увеличение концентрации CdNTP выше оптимальной приводит к росту i_c , т.е. ухудшает условия начала формирования пассивной пленки. Концентрация ингибитора практически не влияет на величину $E_{\text{тр}}$ в коррозионной среде, не содержащей Cl^- -ионы. Повышение концентрации CdNTP в коррозионной среде, содержащей Cl^- -ионы, приводит к возрастанию $E_{\text{тр}}$, т.е.

повышает стойкость пассивной пленки к действию коррозионной среды; однако при этом наблюдается увеличение плотности тока анодного растворения металла. Таким образом, повышая стойкость пассивной пленки к растворению под влиянием иона-депассиватора Cl^- , ингибитор CdNTP одновременно повышает проницаемость пассивной пленки для ионов железа.

Защитное действие ингибитора CdNTP связано с образованием гетерометаллического полиядерного комплекса $\text{Fe}_{7/8}\text{Cd}_{1/8}\text{NTP}$ и гидроксида $\text{Cd}(\text{OH})_2$, которые наряду с оксидами и гидроксидами Fe^{2+} и Fe^{3+} входят в состав пассивной пленки. Присутствие в составе пассивной пленки комплекса $\text{Fe}_{7/8}\text{Cd}_{1/8}\text{NTP}$ приводит к повышению устойчивости пассивной пленки к воздействию коррозионной среды и ее проницаемости для диффузии ионов железа по сравнению с оксидно-гидроксидной пленкой, сформированной в среде ББР без добавок CdNTP.

Значительная толщина пассивной пленки, сформированной в коррозионной среде, содержащей CdNTP и ионы Cl^- , по-видимому, может быть связана с образованием малорастворимого гидроксохлорида кадмия(II) $\text{Cd}(\text{OH})\text{Cl}$ по реакции:



Таким образом, наблюдается также и солевая пассивация поверхности стали. Однако, пленка, сформированная в данных условиях, отличается малым диффузионным сопротивлением, несплошностью и проницаемостью для ионов Fe^{2+} .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование влияния ингибитора $\text{Na}_4[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (CdNTP) на коррозию стали СтЗкп в среде ББР (pH 7.4) в присутствии иона-депассиватора Cl^- .

При содержании Cl^- -ионов не более 20 мг/дм^3 ингибитор в интервале концентраций $0.025\text{--}1.00 \text{ г/дм}^3$ снижает плотность тока анодного растворения металла и повышает потенциал транспассивности. Минимум критической плотности тока анодного растворения металла достигается при концентрации ингибитора около 0.15 г/дм^3 ; эта величина не зависит от концентрации Cl^- -иона. Избыток CdNTP приводит к увеличению плотности тока анодного растворения металла. При концентрациях Cl^- -иона 50 мг/дм^3 и более CdNTP не эффективен как ингибитор коррозии.

Методом РФЭС с послойным травлением исследованы состав и структура пассивных пленок при различных анодных потенциалах. Толщина пленки, сформированной в ББР в отсутствие Cl^- -ионов, составляет около 5 нм, а пленки, сформированной в ББР, содержащем 50 мг/дм^3 ионов Cl^- , – около 3 нм. Введение ингибитора CdNTP изменяет состав и структуру пассивной пленки. Толщина пленки, сформированной в ББР в присутствии 1 г/дм^3 ингибитора без Cl^- -ионов, – около 20 нм; в ее составе присутствуют комплекс $\text{Fe}_{7/8}\text{Cd}_{1/8}\text{NTP}$ и $\text{Cd}(\text{OH})_2$, что снижает ее растворимость и проницаемость для диффузии ионов железа. При содержании в ББР 50 мг/дм^3 Cl^- -ионов и 1 г/дм^3 CdNTP толщина пленки достигает более 40 нм, а в ее состав, помимо $\text{Fe}_{7/8}\text{Cd}_{1/8}\text{NTP}$ и $\text{Cd}(\text{OH})_2$, входит малорастворимый $\text{Cd}(\text{OH})\text{Cl}$. Однако при этом пленка характеризуется несплошностью и высокой проницаемостью для ионов железа.

Работа выполнена в соответствии с планом научных исследований № 121030100002-0 Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием оборудования ЦКП “Центр физических и физико-химических методов анализа, исследования свойств и характеристик поверхности, наноструктур, материалов и изделий” УдмФИЦ УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kuznetsov Yu.I.* Organic Inhibitors of Corrosion of Metals. NY: Springer. 1996. 284 p.
2. *Ralston P.H.* // J. Pet. Chem. 1969. V. 21. P. 1029–1036.

3. *Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И.* Комплексоны и комплексонаты металлов. М.: Химия. 1988. 544 с.
4. *Benner R.S., Green L.A.* / Treating water to retard corrosion // US Patent 3901651.
5. *Carter D.A., Vogt F.G.* / Silicate-based corrosion inhibitor // US Patent 3960576.
6. *Кузнецов Ю.И., Казанская Г.Ю., Цирульникова Н.В.* // Защита металлов. 2003. Т. 39. № 2. С. 141–146.
7. *Chausov F.F., Kazantseva I.S., Reshetnikov S.M., Lomova N.V. et al.* // Chemistry Select. 2020. V. 5. P. 13711–13719.
8. *Saha G., Kurmai N.* // Corros. Sci. 1986. V. 42. P. 233–235.
9. *Кузнецов Ю.И., Раскольников А.Ф.* // Защита металлов. 1992. Т. 28. № 2. С. 249–256.
10. *Gonzalez Y., Lafont M.C., Pebere N., Moran F.* // J. Appl. Electrochem. 1996. V. 26. P. 1259–1265.
11. *Yabuki A., Kunimoto H.* // Zairyo to Kankyo. 2005. V. 54. P. 74–78.
12. *Papadaki M., Demadis K.D.* // Comments Inorg. Chem. 2009. V. 30. P. 89–118.
13. *Labjar M., Lebrini N., Bentiss F., Chihib N.E. et al.* // Mater. Chem. Phys. 2010. V. 119. P. 330–336.
14. *Umoren S.A., Solomon M.M., Environ J.* // Chem. Eng. 2017. V. 5. P. 246–273.
15. *Kavipriya K., Rajendran S., Sathiyabama J., Suriya Prabha A.* // Eur. Chem. Bull. 2012. V. 1. P. 366–374.
16. *Muthumani N., Rajendran S., Pandiarajan M., Lydia Christy J. et al.* // Port. Electrochim. Acta. 2012. V. 30. P. 307–315.
17. *Daly J.J., Wheatley P.J.* // J. Chem. Soc. A. 1967. P. 212–221.
18. *Popov K., Rönkkömäki H.H., Lajunen L.H.J.* // Pure Appl. Chem. 2001. V. 73. №. 10. P. 1641–1677.
19. *Sawada K., Miyagawa T., Sakaguchi T., Doi K.* // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1993. V. 24. P. 3777–3784.
20. *Sawada K., Araki T., Suzuki T.* // Inorg. Chem. 1987. V. 26. №. 8. P. 1199–1208.
21. *Sawada K., Araki T., Suzuki T., Doi K.* // Inorg. Chem. 1989. V. 28. P. 2687–2698.
22. *Sharma C.V.K., Clearfield A., Cabeza A., Aranda M.A.G. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2001. V. 123. P. 2885–2886.
23. *Guan L., Wang Y.* // J. Coord. Chem. 2017. V. 70. P. 253–254.
24. *Holmes W.* // The Anatomical Record. 1943. V. 86. P. 157–187.
25. *Кузнецов Ю.И., Трунов Е.А.* // Журн. прикладной химии. 1984. Т. 57. № 3. С. 498–504.
26. *Kazantseva I.S., Chausov F.F., Lomova N.V., Vorob'yov V.L. et al.* // Mater. Today Communications. 2022. V. 32. Article number 104022.
27. *Чайусов Ф.Ф., Сомов Н.В., Закирова Р.М., Алялькин А.А. и др.* // Известия Российской академии наук. Серия физическая. 2017. Т. 81. № 3. С. 394–396.
28. *Dobysheva L.V., Chausov F.F., Lomova N.V.* // Mater. Today Communications. 2021. V. 29. Article number 102892.
29. *Chausov F.F., Kazantseva I.S., Reshetnikov S.M., Lomova N.V., Maratkanova A.N., Somov N.V.* CCDC 2036586: Experimental Crystal Structure Determination, 2020.
30. *Shirley D.A.* // Phys. Rev. 1972. B. 5. P. 4709–4714.
31. *Wojdyr M.* // J. Appl. Crystallogr. 2010. V. 43. P. 1126–1128.