

ISSN 0044-1856

Том 59, Номер 6

Ноябрь - Декабрь 2023



ФИЗИКОХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ЗАЩИТА МАТЕРИАЛОВ



www.sciencejournals.ru



СОДЕРЖАНИЕ

Том 59, номер 6, 2023

Физико-химические процессы на межфазных границах

Адсорбционная активность ионов хрома(VI) на углеродной поверхности

В. И. Дударев, А. В. Житов, Г. А. Петухова 571

Катализаторы восстановления кислорода на углеродном носителе Vulcan XC-72, модифицированном переходными металлами

К. Ю. Виноградов, Р. В. Шафигулин, С. В. Востриков, Е. А. Мартыненко, В. В. Подлипнов, А. В. Буланова 577

Методы изучения физико-химических систем

Сравнение системных констант термостабильных полисилоксановых неподвижных жидких фаз различного происхождения

В. Н. Сидельников, М. В. Шашков 586

Термодинамика сорбции органических соединений сорбентами на основе супрамолекулярного жидкого кристалла ГПОФАБ и производных β -циклодекстрина в условиях газовой хроматографии

Ю. Г. Кураева, Д. А. Тугарева, Л. А. Онучак, Т. С. Капралова 593

Влияние имидазолиевых ионных жидкостей на хроматографическое поведение некоторых ароматических кислот в условиях ОФ ВЭЖХ

В. М. Разницына, Р. В. Шафигулин, К. Ю. Виноградов, А. В. Буланова 602

Изучение состава кластерных ионов методом матрично- и поверхностно-активированной лазерной десорбции/ионизации в образцах, полученных из растворов станната натрия и хлорида олова(II)

Д. О. Сухоруков, И. С. Пыцкий, А. К. Буряк, А. И. Ревельский, И. А. Ревельский 612

Изотермы адсорбции энантиомеров на кристаллах гиппуровой кислоты, полученных в условиях созревания Виедмы с использованием градиента температур

Г. И. Ахатова, В. Ю. Гуськов 621

Наноразмерные и наноструктурированные материалы и покрытия

Синтез и свойства наноразмерных частиц германия, полученных в ацетоне при воздействии лазерного излучения

А. А. Ревина, В. В. Савельев, Т. В. Кривенко, В. А. Кабанова, В. В. Высоцкий, С. И. Позин 627

Температурная зависимость спектров люминесценции мезопорфирина меди(II) в пленке полистирола и на поверхности микрочастиц Al_2O_3

А. Ю. Чернядьев, В. А. Котенев, А. Ю. Цивадзе 640

Эффективный PtNi/унт катализатор для реакции окисления водорода в щелочном электролите

В. А. Богдановская, И. Е. Вернигор, М. В. Радина, П. А. Синицын, В. Н. Андреев, Н. Ф. Никольская 646

Самоорганизация алкантиолов на безоксидной поверхности медного электрода из щелочных растворов при электрохимическом контроле

С. Н. Овчинникова, Т. П. Александрова

657

Супергидрофобные покрытия на основе монтановой кислоты

*В. М. Акулова, А. Е. Соломянский, Г. Б. Мельникова, Ю. В. Синькевич,
А. Н. Красковский, В. Е. Агабеков*

665

Электрохимическое поведение стали, покрытой кремнийорганическими самоорганизующимися слоями

*М. А. Петрунин, Л. Б. Максеева, Т. А. Юрасова, А. А. Рыбкина,
В. А. Котенев, А. Ю. Цивадзе*

670

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 546.766:544.723.2

АДСОРБЦИОННАЯ АКТИВНОСТЬ ИОНОВ ХРОМА(VI) НА УГЛЕРОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

© 2023 г. В. И. Дударев^{a, *}, А. В. Житов^a, Г. А. Петухова^{b, **}

^aФедеральное государственное бюджетное образовательное учреждение ВО Иркутский национальный исследовательский технический университет, ул. Лермонтова, 83, Иркутск, 664074 Россия

^bФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский пр., 31, корп. 4, Москва, 119991 Россия

*e-mail: vdudarev@mail.ru

**e-mail: petukhova@phycha.ac.ru

Поступила в редакцию 17.04.2023 г.

После доработки 24.04.2023 г.

Принята к публикации 10.05.2023 г.

Выполнено обзорно-аналитическое исследование адсорбционной активности хрома(VI) с поверхностью разных углеродных сорбентов. В работе использовали результаты физико-химических методов изучения и анализа, моделирования с помощью квантово-химических расчетов по стандартным программам Gaussian-98 и Firefly801. Представлены особенности возможного механизма адсорбционных процессов с участием ионов хрома(VI) и углеродной поверхности.

Ключевые слова: адсорбция, углеродная поверхность, ионы хрома(VI)

DOI: 10.31857/S0044185623700717, EDN: HVRPEO

ВВЕДЕНИЕ

Хром проявляет разнообразные химические и физические свойства, связанные со способностью существовать и образовывать соединения разной степени устойчивости в степенях окисления от +2 до +6 [1]. Ионы хрома(VI) относятся к числу наиболее агрессивных соединений, широко применяемых в окислительно-восстановительных химических методах анализа различных веществ, материалов и растворов [2]. Стандартный окислительно-восстановительный потенциал ионов хрома в водном растворе $E_{\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{Cr}_3^+}^{2-}$ составляет 1.36 В [2]. Высокое значение потенциала, определяет его окислительные свойства и, соответственно, широкий круг применения в различных химических и технологических процессах [3, 4]. Способность хрома создавать устойчивые в окружающей среде декоративные защитные покрытия находит постоянное применение в гальваническом производстве [5, 6]. В технологических процессах хромирования, хроматирования или специальной обработки поверхностей изделий перед нанесением покрытий вопрос утилизации отработанных растворов, представляется одной из значимых экологических проблем [7]. Серьезной проблемой выступают и сточные воды, содержащие обычно значительные концентрации ионов хрома(VI) [8]. Углеродные сорбенты и

активированные угли в решении таких проблем зарекомендовали себя как весьма эффективные материалы [9]. Целесообразность и эффективность применения углеродных материалов для сорбции ионов хрома(VI) может быть повышена при установлении и детализации механизма их взаимодействия. Авторы классической работы [10] указывают на значимость в таких случаях сведений о сорбирующей поверхности и самом химизме протекающих процессов. Однако, получить образцы с полностью воспроизводимой поверхностью возможно только для ограниченного количества веществ. Таковой является, например, графитированная сажа [10], но как показали наши исследования [11], такие материалы практически не сорбируют ионы хрома(VI). Наибольшую сорбционную активность проявляют неоднородные сорбенты с разнообразными сорбционными центрами [12]. Безусловно, следует учитывать, что в таких сорбентах существует внешняя и внутренняя поверхности, доступность которых зависит от формы и размеров имеющихся пор и параметров сорбируемых ионов [13]. При этом сорбционное взаимодействие может существенно изменяться за счет капиллярных или структурных эффектов, обнаруженных в сорбентах [14]. Длительная история применения углеродных поверхностей, от первых работ Т.Е. Ловица [15] до настоящего времени [16, 17], доказывает их

существенную целесообразность в научном плане и практическом использовании. Обзорно-аналитическое исследование, представленное в работе, возможно расширит представления о свойствах углеродных поверхностей относительно ионов хрома(VI).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучение адсорбционного взаимодействия ионов хрома(VI) и углеродной поверхности проводили на различных углеродсодержащих материалах в виде ископаемых углей, продуктах их механохимической активации, а также продуктах термокарбонизации при температурах до 650°C и парогазовой активации при температурах до 950°C. Углеродные материалы представляют собой неоднородно пористые структуры, различающиеся как составом, так и формой активной поверхности [13, 18]. Это предопределяет наличие на поверхности множества сложных соединений органической и неорганической природы [19, 20], так или иначе участвующих во взаимодействии с сорбируемыми ионами металла [21, 22]. Растворы, содержащие ионы хрома, получали растворением солей K_2CrO_4 и $K_2Cr_2O_7$ квалификации "х. ч." в бидистиллированной воде. Концентрацию ионов хрома(VI) контролировали атомно-адсорбционным и фотометрическим методами количественного анализа [2]. Методика изучения адсорбционной активности, способы приготовления и анализа растворов отражены в работе [23]. Информацию о проявлении взаимодействия получали из результатов физико-химических исследований методами видимой, УФ-, ИК-, ЯМР- и ЭПР-спектроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, спектрофотометрических, ААС- и ИСП-анализов. Моделирование структурных форм образующихся соединений выполняли с помощью программных комплексов Gaussian-98 и Firefle 801 [24, 25].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее [25], нами было показано, что вероятный механизм адсорбционного взаимодействия ионов хрома(VI) с активированной окислителями углеродной поверхностью представляет собой сумму последовательных процессов, протекающих по схеме:

- электростатическое взаимодействие поверхности адсорбента и иона металла, которое сопровождается внешней диффузией ионов металла к поверхности гранул адсорбента;
- внутренняя диффузия ионов металла в поры адсорбента;
- закрепление ионов хрома(VI) на сорбирующей углеродной поверхности.

Вариант двухстадийного взаимодействия ионов хрома(VI) с сорбционно активными оксидами железа, подробно рассмотренный в обзоре [26], ориентирован на более сложное рассмотрение процесса. На первой стадии происходит физическая или ионообменная сорбция, а затем хемосорбционное взаимодействие с протеканием окислительно-восстановительных реакций и образование устойчивых поверхностных соединений хрома и железа. Возможно и такой механизм взаимодействия достаточно объективен и объясним высокими окислительными свойствами ионов хрома(VI).

В то же время, одной из характерных особенностей хрома является способность образовывать многочисленные комплексные соединения [3]. В водных растворах существуют анионы хромовой CrO_4^{2-} и дихромовой $Cr_2O_7^{2-}$ кислот, которые сравнительно легко пререходят в друг друга при изменении кислотности среды, соответственно из щелочной в кислую по схеме: $2CrO_4^{2-} + 2H^+ \leftrightarrow \leftrightarrow H_2O + Cr_2O_7^{2-}$. Автор работы [26], указывает на преобладающее в разбавленных слабокислых растворах при pH 1.0–6.5 ионное состояние хрома(VI) в виде $HCrO_4^-$. При этом, в зависимости от концентрации ионов хрома (VI) возможно равновесие в системе: $2HCrO_4^- \leftrightarrow Cr_2O_7^{2-} + H_2O$. Для ионов хрома(VI) в концентрированных растворах возможно образование комплексных изополикилот состава $H_2(CrO_n(CrO_4)_m)$, где $n = 1-4$; $m = 0-3$; $n + m = 4$. В сильно кислой среде ионы хрома(VI) находятся в виде димера $Cr_2O_7^{2-}$ [1]. В сорбционном процессе может участвовать каждая из этих частиц, однако, как правило, сорбируемым ионом является анион $Cr_2O_7^{2-}$ [2]. Квантово-химический расчет энергетических характеристик возможных структур аква-, гидроксо- и комбинированных структур комплексов хрома показал, что минимальной энергией характеризуется комплекс $[Cr_2O_7(H_2O)_2(H^+)_2]^0$ (рис. 1).

Наиболее близкой к нему по энергии является структура $[Cr_2O_7(H_2O)_2]^{2-}$, энергия которого выше на 2.43 кДж/моль. Таким образом, можно предположить, что подобные структуры участвуют в обменном взаимодействии при сорбции на исследованных углеродных сорбентах [25]. Устойчивость аквакомплексов хрома, частично объясняет факт возрастания сорбционной емкости по ионам хрома(VI) при том, что сорбция относится к экзотермическим процессам [27]. На их разрушение перед сорбцией требуется дополнительная энергия, которую можно получить повышением температуры. После разрушения аквакомплекса ионы хрома диффундируют к поверхности, а затем в поры адсорбента.

Роль функционально-активной углеродной поверхности является определяющей при оценке сорбционной способности углеродных материалов [28, 29]. Авторы обзора сорбционных свойств активированных углей [29] отмечают, что обладая большой площадью поверхности, угли находят широкое применение для извлечения тяжелых металлов из водных сред. Отмечается, что такую поверхность можно легко модифицировать и она проявляет заметную склонность к эффектам ионного обмена, адсорбции и хелатообразования. В зависимости от природы сорбтива, pH раствора и структуры самого адсорбента варьируется суммарный механизм адсорбционной активности, включающий электростатическое взаимодействие [30], ионный обмен [31], комплексообразование [32] или осаждение [33]. Тщательный анализ результатов исследований с использованием ИК-спектроскопии [34], например, показал что поверхность углеродного криогеля на основе резорцина и формальдегида, модифицированная окислением, проявляет адсорбционную активность за счет хемосорбции и участия в процессе карбоксильных C=O, углерод-углеродных C=C в ароматическом ядре и углерод-азотных C=N в структуре пиролов фрагментов поверхностных соединений.

Ископаемый природный уголь, использованный нами для получения углеродных сорбентов, является носителем сложной органо-минеральной структуры, содержащей в том числе функциональные группировки атомов активные к ионам металлов [20]. Исследование исходных и механически активированных углей выполнено методом ЭПР-спектроскопии [21]. Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре ELEXSYS E580 Bruker в X-диапазоне в непрерывном режиме при комнатной температуре. Концентрацию парамагнитных центров рассчитывали методом двойного интегрирования с использованием калиброванных стандартов дифенилпикрилгидразила (ДФПГ). Точность определения g-фактора узких сигналов составляла ± 0.0002 , широких линий ± 0.002 . Анализ результатов показал, что угли обладают значительной концентрацией неспаренных электронов – от 10^{17} до 10^{18} спин/г. Ширина сигналов 5–8 Гс свидетельствует, что парамагнетизм обусловлен наличием свободных радикалов, стабилизированных делокализацией электронов по системе сопряжения ароматического характера. В случае системы сопряжения полиенового типа ширина сигнала обычно находится в диапазоне 26–30 Гс [35]. Близкие значения g-фактора и ΔH для изученных образцов углей служат доказательством одинаковой природы парамагнетизма в углях. При нагревании углей, или карбонизации, до температур 600–900°C происходят процессы дегазации, dealкилирования, декарбоксилирования, ароматизации, кото-

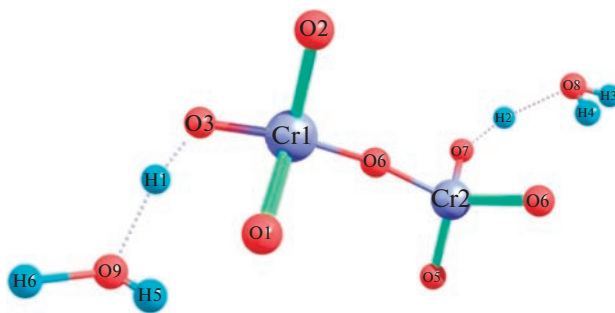


Рис. 1. Молекулярная структура аквакомплекса хрома(VI).

рые в основном протекают по радикальному механизму, о чем свидетельствует рост концентрации парамагнитных центров до 5.0×10^{19} спин/г. При парогазовой активации поверхности и в контакте с кислородом воздуха в точках, пространственно доступных для взаимодействия с активными молекулами углеродных радикалов образуются поверхностные функциональные группировки [36]. Амфотерность сорбирующей поверхности, установленную кислотно-основным титрованием [11], обеспечивается делокализацией неспаренного электрона радикалов и зарядов по полисопряженной углеродной системе, возникающей при термообработке материалов. Описание вероятной трансформации радикалов схемами классических свободно-радикальных реакций органических соединений в водной среде, показывает возможность таких превращений. При этом, в зависимости от размеров полисопряженной системы и наличия гетероатомных функциональных групп, заряд распределяется по всей поверхности сорбента, которая приобретает некоторый положительный заряд [21]. Сравнительное изучение углеродных поверхностей разных по своей природе сорбентов [12] позволило установить, что у образцов, полученные из ископаемых углей проявляется стабильная сорбционная активность, которая претерпевает изменения при термообработке. Сорбент, полученный активированием образца водяным паром с углекислым газом, дает в спектре ЭПР широкую линию поглощения с g-фактором, сдвинутым в сторону низких полей, представляющую собой наложение двух широких сигналов. Изменение узкого сигнала в этом случае может быть связано как с межмолекулярной сшивкой, так и с нейтрализацией свободных радикалов при взаимодействии их с активирующими агентами. Дальнейшая конденсация с образованием большого количества графитоподобных (950°) структур приводит к уменьшению времени спин-решеточной релаксации и еще большему уширению сигнала. Наногуглеродный сорбент, полученный послойной компоновкой пиролитического углерода [37]

представляющий собой упорядоченные образования плоских полиароматических молекул с двумерной упорядоченностью атомов углерода, образующих блоки-графены с повышенной химической активностью периферийных структур [38] использован нами для сравнения. На его поверхности наличие большого числа функционально-активных группировок маловероятно. Однако, допустимо образование на воздухе кислородсодержащих группировок за счет окисления ненасыщенных атомов углерода в углеродных кластерах. Возможно и существование в структуре конденсированных ароматических фрагментов разного размера, где π -электроны делокализованы по единой полисопряженной системе (ПСС), от размеров которой во многом зависит концентрация и стабильность свободных радикалов. Исследование [12] показало, что в спектрах образцов таких сорбентов ЭПР – сигналы отсутствуют. Это указывает на то, что в составе его регулярной полиароматической структуры нет функциональных групп и свободных радикалов, которые могли бы образоваться по месту возникновения структурных дефектов и проявлять парамагнетизм. Незначительная сорбция ионов металлов может быть объяснена донорно-акцепторным взаимодействием π -электронов полисопряженной системы сорбента и d -электронов атомов металла. Таким образом, можно заключить, что одним из механизмов сорбционной активности углеродными материалами по отношению к ионам хрома(VI) может быть донорно-акцепторное взаимодействие. При этом, на первом этапе сорбционного процесса работает электростатическое притяжение положительно заряженной углеродной поверхности и анионов металла.

Изучение взаимодействия ионов хрома(VI) с углеродными сорбентами методами ИК-спектроскопии [25] показало, что фиксируемые результаты процесса происходят с участием двойных связей ароматических фрагментов соединений, расположенных на углеродной поверхности [39]. При этом наблюдаются изменения в обортонах

связей $=\text{CH}_2$, $=\text{C}-\text{OH}$ и $=\text{C}-\text{NH}_2$, а также, сопряженных фрагментах связей $-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-$ и $\text{R}-\text{C}=\text{O}$, $\text{R}-\text{OH}$ [25]. Это позволяет заключить, что участниками фиксации ионов металлов являются π -электроны перечисленных фрагментов молекул или их обменные части. При этом они могут выступать донорами электронных пар, а свободные d -орбитали сорбируемого металла – акцепторами в комплексах соответствующих соединений. Этот вывод подтверждает характер взаимодействия ионов металла с поверхностью адсорбента. Появление полос в спектре адсорбента после сорбции ионов металла при 574, 604, 836 cm^{-1} [25], однозначно соотносимых с характеристическими полосами деформационных колебаний связей $\text{Cr}-\text{O}-\text{C}$ и $\text{Cr}-\text{O}-\text{Cr}$, свидетельствует о наличии соответствующих связей в исследуемых соединениях. Помимо фиксации образования координационных связей с поверхностью адсорбента ($\pi-d$ взаимодействия) наблюдается еще проявление ионообменного взаимодействия при сорбции ионов хрома(VI).

Известно [40], что эффективность адсорбции во многом зависит и от природы функциональных групп на поверхности сорбента и от pH раствора. В зависимости от кислотности среды функциональные группы на поверхности сорбента могут протонироваться или депротонироваться, образуя комплексные соединения с ионами металла путем реакций ионного обмена. Свидетельством тому является изменение после сорбции ионов хрома(VI) углеродными сорбентами в большую сторону показателя кислотности среды на 0.1–0.5 единиц [11]. Опираясь на численное значение этого параметра, можно констатировать, что выделяющееся количество гидроксил-ионов практически адекватно количеству ионов металла соответствующего установленному значению сорбционной емкости [9]. Подтверждением результатов взаимодействия ионов металла и соединений на углеродной поверхности послужили квантово-химические расчеты, выполненные в допустимых приближениях соответствующим

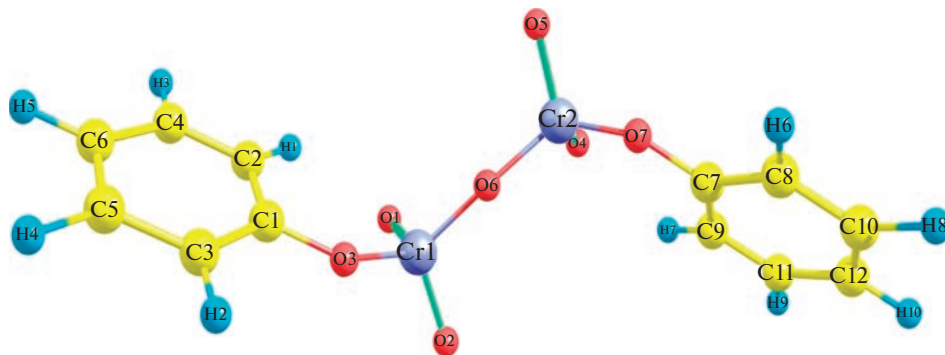


Рис. 2. Структура возможного молекулярного комплекса хрома на углеродной поверхности.

щих программ Gaussian-98 и Firefle 801. Эти расчеты показали, что исходное предположение об образовании детализированного фрагмента комплексной молекулярной структуры [25] практически полностью совпадает с наиболее оптимальной по энергетическому состоянию структурой (рис. 2).

Ион металла, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, заряженный отрицательно, за счет электростатических сил, сорбируется на поверхности по месту локализации положительного заряда и, в дальнейшем, образует химическую связь ионного типа. Компенсационным результатом такого взаимодействия послужило реальное изменение в изучаемых системах, которое и зафиксировано в изменении ионного состояния рассмотренных систем [11].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Аналитическое исследование адсорбционной активности хрома(VI) с углеродной поверхностью разных по природе материалов показало, что способность ионов хрома(VI) образовывать комплексные соединения, активно участвовать в реакциях ионного и окислительно-восстановительного типа приводит к неоднозначным выводам о химизме и механизме сорбционных процессов. Целесообразно, с нашей точки зрения, использовать комплекс физико-химических исследований для адекватной оценки результатов сорбционных процессов. Применение такого подхода позволяет заключить, что при использовании для сорбции ионов хрома(VI) углеродных материалов можно с достаточной вероятностью утверждать о наличии ступенчатого протекания процесса. На каждом этапе сорбции можно выявить определяющие факторы положительно воздействующие на результат сорбции и использовать их при практической реализации. В нашем случае механизм складывается из трех последовательных стадий. Электростатического взаимодействия поверхности сорбента и иона металла, которое определяется внешней диффузией ионов металла к поверхности гранул адсорбента. Внутренней диффузией ионов металла в поры адсорбента (гелевой кинетикой). На заключительной стадии сорбции возможно закрепление ионов хрома(VI) за счет взаимодействия π -электронов полисопряженной системы углеродного адсорбента и d -орбиталей ионов хрома (частный случай донорно-акцепторного взаимодействия). И химической реакции ионного обмена на углеродной поверхности с участием аниона $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и функциональных групп, закрепленных на углеродной поверхности с выделением гидроксильных групп.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Рябин В.А., Киреева М.В., Берг Н.А.* Неорганические соединения хрома. Л.: Химия, 1981. 208 с.
2. *Лаврухина А.К., Юкина Л.В.* Аналитическая химия хрома. М.: Наука, 1979. 220 с.
3. *Дударева Г.Н., Филатова Е.Г., Дударев В.И.* Химия металлов. Иркутск: изд-во ИРНИТУ, 2018. 100 с.
4. *Плинер Ю.Л., Игнатенко Г.Ф., Лаппо С.И.* Металлургия хрома. М.: Metallurgy, 1965. 184 с.
5. *Богорад Л.Я.* Хромирование. Л.: Машиностроение, 1984. 97 с.
6. *Баканов В.И., Нестерова Н.В., Якупов А.А.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53. № 3. С. 270–277.
7. *Виноградов С.С.* Экологически безопасное гальваническое производство. М.: Глобус, 2002. 352 с.
8. *Солодкова Л.Н., Кудрявцев В.Н.* Электрохимическое хромирование. М.: Глобус, 2007. 191 с.
9. *Рыбарчук О.В., Дударев В.И., Дударева Г.Н.* // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2021. Т. 11. № 1. С. 133–139.
10. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел: Пер. с англ. / Под ред. Парфита Г., Рочестера К. М.: Мир, 1986. 488 с.
11. *Климова О.В., Дударев В.И., Филатова Е.Г.* // Водочистка. 2013. № 10. С. 6–14.
12. *Dudareva G.N., Randin O.I., Petukhova G.A. et al.* // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2015. V. 51. № 6. P. 939–943.
13. *Леонов С.Б., Елишин В.В., Дударев В.И. и др.* Углеродные сорбенты на основе ископаемых углей. Иркутск : ИРГТУ, 2000. 243 с.
14. *Fomkin A.A., Tsivadze A.Y., Shkolin A.V. et al.* // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2014. V. 50. № 6. P. 689–693.
15. *Фигуровский Н.А., Ушакова Н.Н.* Товий Егорович Ловиц, М.: Наука, 1988. 192 с.
16. *Цивадзе А.Ю., Русанов А.И., Фомкин А.А. и др.* Физическая химия адсорбционных явлений. М.: Граница, 2011. 301 с.
17. Синтез, свойства и применение углеродных адсорбентов. М.: Граница, 2021. 312 с.
18. *Леонов С.Б., Елишин В.В., Дударев В.И. и др.* Получение и применение синтетических углеродных сорбентов для извлечения благородных металлов. Иркутск : ИРГТУ, 1997. 119 с.
19. *Dudarev V.I., Domracheva V.A., Kovalskaya L.V. et al.* // Solid Fuel Chemistry. 1999. V. 33. № 1. P. 43–46.
20. *Липович В.Г., Калабин Г.А., Калечиц И.В. и др.* Химия и переработка угля. М.: Химия, 1988. 336 с.
21. *Randin O.I., Afonina T.Y., Dudarev V.I. et al.* // Russian J. Non-Ferrous Metals. 2008. V. 49. № 4. P. 237–240.
22. *Binsadiq A.R.H.* // J. Agricult. Sci. Technol. 2015. V. 5. P. 77–80.
23. *Дударев В.И., Филатова Е.Г., Дударева Г.Н. и др.* // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. № 1(81). С. 16–23.
24. *Frish M.J., Truncs G.W., Schlegel H.B. et al.* // Gaussian-98. Revision. A6. Pittsburg: Gaussian, 1998.

25. Рыбарчук О.В., Драгунский А.В., Дударев В.И., Петухова Г.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2021. Т. 57. № 3. С. 241–246.
26. Линников О.Д. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2021. Т. 57. № 2. С. 115–140.
27. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. М.: Высшая школа, 2001. С. 527.
28. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. 568 с.
29. Веденяпина М.Д., Курмышева А.Ю., Кулайшин С.А. и др. // Химия твердого топлива. 2021. № 2. С. 18–41.
30. Fu R., Liu Y., Lou Z. et al. // J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 2016. V. 62. P. 247.
31. Dong L., Hou L., Wang Z. et al. // J. Hazard. Mater. 2018. V. 359. P. 76.
32. Liu T., Han X., Wang Y. et al. // J. Colloid Interface Sci. 2017. V. 508. P. 405.
33. Wang H., Gao B., Fang J. et al. // Ecol. Eng. 2018. V. 121. P. 124.
34. Hotová G., Slovák V., Zelenka T. et al. // Sci. Total Environ. 2020. V. 711. P. 135436.
35. Афонина Т.В., Кушнарев Д.Ф., Рандин О.И. и др. // Химия тв. топлива. 1986. № 5. С. 8.
36. Moskaeva N.Yu., Dudarev V.I., Afonina T.Yu. et al. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2010. V. 46. № 1. P. 50–54.
37. Лихолобов В.А. // Соровский образовательный журн. 1997. № 5. С. 35.
38. Плаксин Г.В. // Химия в интересах устойчивого развития. 2001. № 5. С. 609.
39. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 536 с.
40. Demiral H., Güngör C. // J. Clean. Prod. 2016. V. 124. P. 103.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 544.653.3

КАТАЛИЗАТОРЫ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА НА УГЛЕРОДНОМ НОСИТЕЛЕ VULCAN XC-72, МОДИФИЦИРОВАННОМ ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

© 2023 г. К. Ю. Виноградов^{а, *}, Р. В. Шафигулин^а, С. В. Востриков^б, Е. А. Мартыненко^б,
В. В. Подлипнов^а, А. В. Буланова^а

^аСамарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева,
ул. Московское шоссе, 34, Самара, 443086 Россия

^бСамарский государственный технический университет, ул. Молодогвардейская, 244, Самара, 443100 Россия

* e-mail: winyur@yandex.ru

Поступила в редакцию 18.07.2023 г.

После доработки 25.07.2023 г.

Принята к публикации 01.08.2023 г.

В статье представлены результаты исследования каталитической активности биметаллических материалов, синтезированных на основе сажи Vulcan XC-72, модифицированной никелем, кобальтом и молибденом, в реакции электрохимического восстановления кислорода. Исследования синтезированных катализаторов методом адсорбции-десорбции азота в вакууме показали, что они мезопористые, обладающие невысокими пористостью и площадью поверхности. После модифицирования металлами площадь поверхности катализатора и объем пор уменьшается. Спектры комбинационного рассеяния образцов свидетельствуют о вероятном образовании на поверхности катализаторов MoCo/C и NiMo/C интерметаллидов или смешанных оксидов молибдена, что согласуется с литературными данными. Сканирующая электронная микроскопия показала образование на аморфном Vulcan XC-72 сферических частиц металлов. Все исследованные биметаллические катализаторы обладают схожими кинетическими характеристиками реакции электровосстановления кислорода, тем не менее катализаторы NiMo/C и NiNi/C проявили большую активность. Проверка стабильности работы синтезированных катализаторов показала их высокую коррозионную устойчивость.

Ключевые слова: электрохимическое восстановление кислорода, щелочные топливные элементы, катализаторы восстановления кислорода, углеродные носители для катализаторов, ORR

DOI: 10.31857/S0044185623700729, **EDN:** ABIVP

ВВЕДЕНИЕ

Большое внимание ученых в настоящее время уделяется разработке альтернативных источников электроэнергии, недорогих и экологически безопасных. Одним из направлений в разработке таких источников являются исследования в области совершенствования водородных топливных элементов (FC), в частности в поисках эффективных недорогих катализаторов реакции электрохимического восстановления кислорода (ORR).

Реакция восстановления кислорода (ORR) – ключевой электрохимический процесс, протекающий на катоде низкотемпературных топливных элементов с мембраной из полимерного электролита (PEMFC) и щелочных топливных элементов (AFC), перспективных устройств для экологически чистого преобразования энергии. Однако медленная кинетика ORR ограничивает производительность и эффективность топливных элементов и требует высокой загрузки дорогостоя-

щей платины в качестве электрокатализатора. Кроме того, платина легко подвергается отравлению, поэтому катализаторы на ее основе недолговечны. Все это является существенным препятствием в коммерциализации FC. Поэтому разработка альтернативных электрокатализаторов с высокой активностью, стабильностью и долговечностью для ORR является серьезной задачей в исследованиях FC [1–4]. Исследования показали, что наиболее перспективными материалами в качестве носителей для ORR являются углеродные материалы, допированные различными неметаллами (N, P, S) и модифицированные переходными металлами. Большой интерес представляют биметаллические катализаторы, сочетающие каталитические свойства различных по электронной конфигурации атомов.

Разработка катализаторов процесса восстановления кислорода (ORR) для щелочных топливных элементов введется в направлении мини-

мизации содержания в них дорогостоящей платины или полного ее отсутствия. Изучению реакции электрохимического восстановления кислорода посвящено большое количество работ, в которых в качестве катализатора на катоде часто используют чистую платину или платиносодержащие материалы [5–7].

Ранее [8] были проведены работы по синтезу катализаторов на основе недорогого, но стабильного и электрохимически активного материала Vulcan XC-72, модифицированного серебром и малым количеством палладия (1–4 мас. %) и проведены испытания по исследованию их каталитической активности в реакции восстановления кислорода из щелочных электролитов. Синтез этих материалов актуален с точки зрения удешевления катализаторов путем замены платины и минимизации концентрации других драгоценных металлов в составе катодных материалов.

Интерес представляют биметаллические катализаторы, состоящие из сплавов или смесей двух разных металлов. Биметаллические катализаторы могут проявлять улучшенные каталитические свойства благодаря синергетическим эффектам между двумя металлами, таким как модификация электронной структуры, деформация решетки и геометрическая оптимизация [9]. Кроме того, биметаллические катализаторы могут улучшить их стабильность и устойчивость к коррозии и отравлению [10].

Среди различных биметаллических катализаторов ORR значительное внимание привлекают катализаторы на основе сажи (СВ) в качестве материала-носителя из-за их большой площади поверхности, электропроводности, механической прочности и низкой стоимости [11]. СВ также может способствовать диспергированию и использованию наночастиц металлов и предотвращать их агрегацию. Кроме того, СВ можно легко функционализировать различными прекурсорами металлов с помощью простых методов, таких как совместное восстановление, пропитка или электроосаждение [12].

Целью данной работы являлись синтез и исследование каталитических свойств катализаторов на основе сажи Vulcan XC-72, модифицированной никелем, кобальтом и молибденом в различных сочетаниях в реакции электрохимического восстановления кислорода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы и материалы

В ходе работы были использованы следующие реактивы и материалы: нитрат никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч., “Реахим”, Россия), ацетат кобальта $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (ч., ООО “Реактив”, Россия), молибдат аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (х. ч.,

АО “ЛенРеактив”, Россия), Vulcan XC-72 (“Cabot”, USA), хлорид калия (Sigma-Aldrich, США), гидроксид калия (Sigma-Aldrich, США), Nafion (Sigma-Aldrich, США).

Синтез катализаторов

Для приготовления катализаторов на углеродные носители методом однократной пропитки по влагежности наносили активный компонент (20 мас. %, по 10% каждого металла в случае биметаллических катализаторов). В качестве прекурсоров использовали растворы нитрата никеля $(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$, ацетата кобальта $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и молибдата аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Пропитанные образцы выдерживали в течение суток при комнатной температуре, а затем сушили при 60°C в течение 6 ч и прокаливали при 200°C в атмосфере воздуха в течение часа. Восстановление катализаторов проводили в токе водорода при 350°C в течение 2 ч. Полученные катализаторы были названы MoCo/C (10% Mo–10% Co/Vulcan XC-72), NiCo/C (10% Ni–10% Co/Vulcan XC-72), NiMo/C (10% Ni–10% Mo/Vulcan XC-72) и NiNi/C (20% Ni/Vulcan XC-72).

Приготовление каталитических чернил

Для получения каталитических чернил точную навеску катализатора (0.02 г) смешивали с 200 мкл Nafion и суспендировали в 10 мл этилового спирта действием ультразвука с помощью ультразвукового диспергатора, гомогенизатора, дегазатора МФ93.Т (МЭЛФИЗ, Россия) в течение 2 ч. Полученные чернила наносили на дисковый электрод с расчетной нагрузкой катализатора 80 мкг/см^2 с последующей сушкой при температуре 90°C в течение 8 ч в воздушной атмосфере.

Характеристики катализаторов

Текстурные характеристики полученных носителей и катализаторов, такие как удельная площадь поверхности, объем пор и диаметр пор, были измерены с помощью Quantochrome Autosorb-1 (Quantochrome Instruments, США). Удельную поверхность образцов рассчитывали по методу БЭТ.

Для анализа спектров комбинационного рассеяния материалов в режиме обратного рассеяния использовался микрорамаковский спектрометр Renishaw InVia. Это устройство имеет ПЗС-детектор, аргоновый лазер с длиной волны 532 нм и мощностью 1–5 мВт, способный фокусироваться на пятно диаметром 2 мкм, дифракционную решетку с разрешением 1800 штрихов/мм и спектральное разрешение 1 см^{-1} .

Форму и структуру частиц-носителей и полученных катализаторов исследовали с помощью

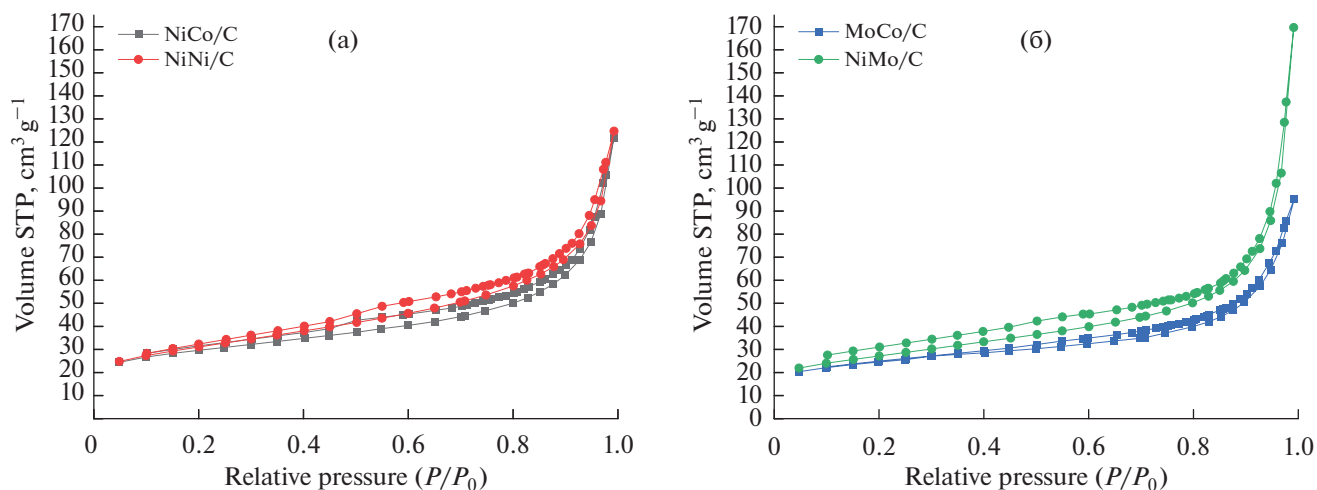


Рис. 1. Изотермы адсорбции-десорбции катализаторов на основе Vulcan XC-72: для катализаторов NiCo/C и NiNi/C (а), MoCo/C и NiMo/C (б).

сканирующего электронного микроскопа Carl-Zeiss Supra 25 методом СЭМ.

Электрохимический эксперимент

В работе использовали потенциометрический метод на устройстве CorrTest CS120, чтобы исследовать, как кислород электрохимически восстанавливается в щелочной среде с 0.1 М КОН. Эксперимент проводили в стеклянной кювете с тремя электродами для ВЭД-06 и вращающимся дисковым электродом OrigaTrod Lt. Противозлектродом служил платиновый электрод с большой площадью поверхности. В качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод. Регистрировали линейные вольтамперограммы в диапазоне напряжений $-0.8-0.2$ В с разверткой 5 мВ/с и скоростью вращения диска 500–2500 об./мин в 0.1 М растворе КОН, содержащем кислород, в течение 1 ч из кислородного концентратора. Перед записью линейных вольтамперограмм проводилась стабилизация системы 50-кратным циклированием в диапазоне напряжений. Запись повторяли не менее 5 раз, пока не получили стабильные результаты. Погрешность измерения параметров

составила менее двух процентов. Были также получены циклические вольтамперограммы в диапазоне напряжений $-1-0.2$ В в растворе, не содержащем кислорода из-за барботирования азота. Во время записи циклических вольтамперограмм продолжали пропускать азот над раствором.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Физико-химические свойства носителей и катализаторов

Размер и пространственное распределение атомов металла на поверхности углеродного катализатора влияет на электрохимические характеристики катализатора, поэтому была проведена оценка текстурных характеристик носителей и катализаторов методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота. Форма изотерм для синтезированных катализаторов показана на рис. 1. Площади поверхности, объемы и радиусы пор синтезированных материалов приведены в табл. 1.

Общий объем пор V_p (включающий как микропоры, так и мезопоры) оценивали путем преобра-

Таблица 1. Текстурные характеристики носителя и катализаторов

Образец	Площадь поверхности, $S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г	Объем пор, V_p , см ³ /г	Объем микропор, V_{micro} , см ³ /г	Диаметр пор, D_p , нм
Vulcan XC-72	209	1.43	0.05	—
MoCo/C	82.4	0.12	0.02	3.8
NiCo/C	98.5	0.15	0.03	3.8
NiMo/C	92.7	0.22	0.02	3.8
NiNi/C	106.1	0.16	0.02	3.8

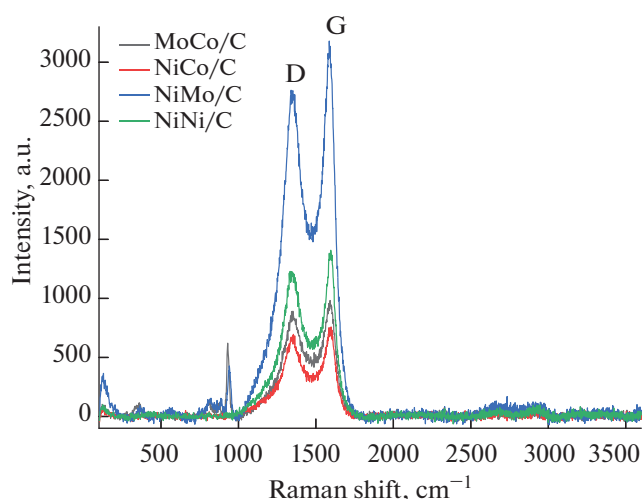


Рис. 2. КР-спектр изученных катализаторов.

зования количества газа N_2 , адсорбированного при относительном давлении 0.99, в объем жидкости адсорбата (N_2). Объем микропор V_{micro} определяли с использованием DFT расчетов.

Изотермы адсорбции-десорбции для углерода Vulcan XC-72 и катализаторов на его основе относятся к типу II в соответствии с классификацией IUPAC [13], что говорит о том, что этот материал обладает малой пористостью и низкой площадью поверхности $\sim 200 \text{ м}^2/\text{г}$. Также, наблюдается наличие петель гистерезиса H3 типа, что может говорить о наличии в материале щелевидных пор [13]. После нанесения металлов на Vulcan XC-72 площадь поверхности уменьшается примерно в 2 раза (см. табл. 1). Объем пор также снижался, что, видимо, связано с частичной закупоркой микропор металлов.

Дополнительную информацию о структуре исследуемых катализаторов можно получить из спектра КР образцов, представленных на рис. 2.

В спектре четко видны пики, характерные для углеродных материалов: пик неупорядоченного углерода (1330 см^{-1} – D-полоса) и пик графитового углерода (1590 см^{-1} – G-полоса). Результаты проведенного комбинационного спектрального анализа приведены в табл. 2.

На спектре образцов MoCo/C и NiMo/C помимо углеродных пиков можно наблюдать дополнительные пики, которые могут быть связаны с образованием интерметаллидов или смешанных оксидов молибдена: пик 930 см^{-1} может соответствовать образовавшемуся на поверхности катализатора MoCo смешанного оксида $\text{Co}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_x$ [14], а пик 940 см^{-1} может соответствовать интерметаллиду NiMo [15].

Все образцы характеризуются низкой степенью упорядоченности с отношением IG/ID, составляющим ~ 1.08 – 1.17 , что связано с изначальной неупорядоченностью носителя.

Морфология катализаторов была изучена методом СЭМ, фотографии которого представлены на рис. 3.

По фотографиям СЭМ видно, что катализаторы на основе Vulcan XC-72 представляют собой аморфные частицы. В процессе его модифицирования металлами наблюдается появление сферических металлических частиц, равномерно распределенных по поверхности.

Был проведен электрохимический тест в режимах линейной и циклической вольтамперометрии, чтобы проверить, насколько хорошо работают изготовленные нами катализаторы на основе сажи. Результаты линейной вольтамперометрии для испытанных нами катализаторов представлены на рис. 4.

В ходе электрохимического эксперимента было выявлено, что катализаторы на основе сажи Vulcan XC-72 обладают схожими кинетическими характеристиками, однако катализаторы NiMo/C и NiNi/C, проявили большую активность, так как при их использовании начальный потенциал реакции электрохимического восстановления кислорода был наиболее приближен к стандартному.

Вольтамперограммы катализаторов NiNi/C и NiMo/C на рис. 6 содержат две волны на поляризационных кривых. Это может означать, что кислород из щелочного электролита подвергается электровосстановлению в две стадии [16]. Сначала двухэлектронным процессом образуются ионы HO_2^- , а затем молекулы воды. Для других катализаторов на поляризационных кривых видно только одно четкое плато. Это указывает на то, что

Таблица 2. Результаты спектров КР синтезированных катализаторов

Образец	$\nu(\text{D}), \text{ см}^{-1}$	$\nu(\text{G}), \text{ см}^{-1}$	$\nu(2\text{D}), \text{ см}^{-1}$	ID	IG	IG/ID
MoCo/C	1352	1591	–	890	982	1.10
NiCo/C	1355	1598	–	695	757	1.09
NiMo/C	1351	1587	–	2759	3179	1.15
NiNi/C	1345	1596	–	1226	1407	1.15

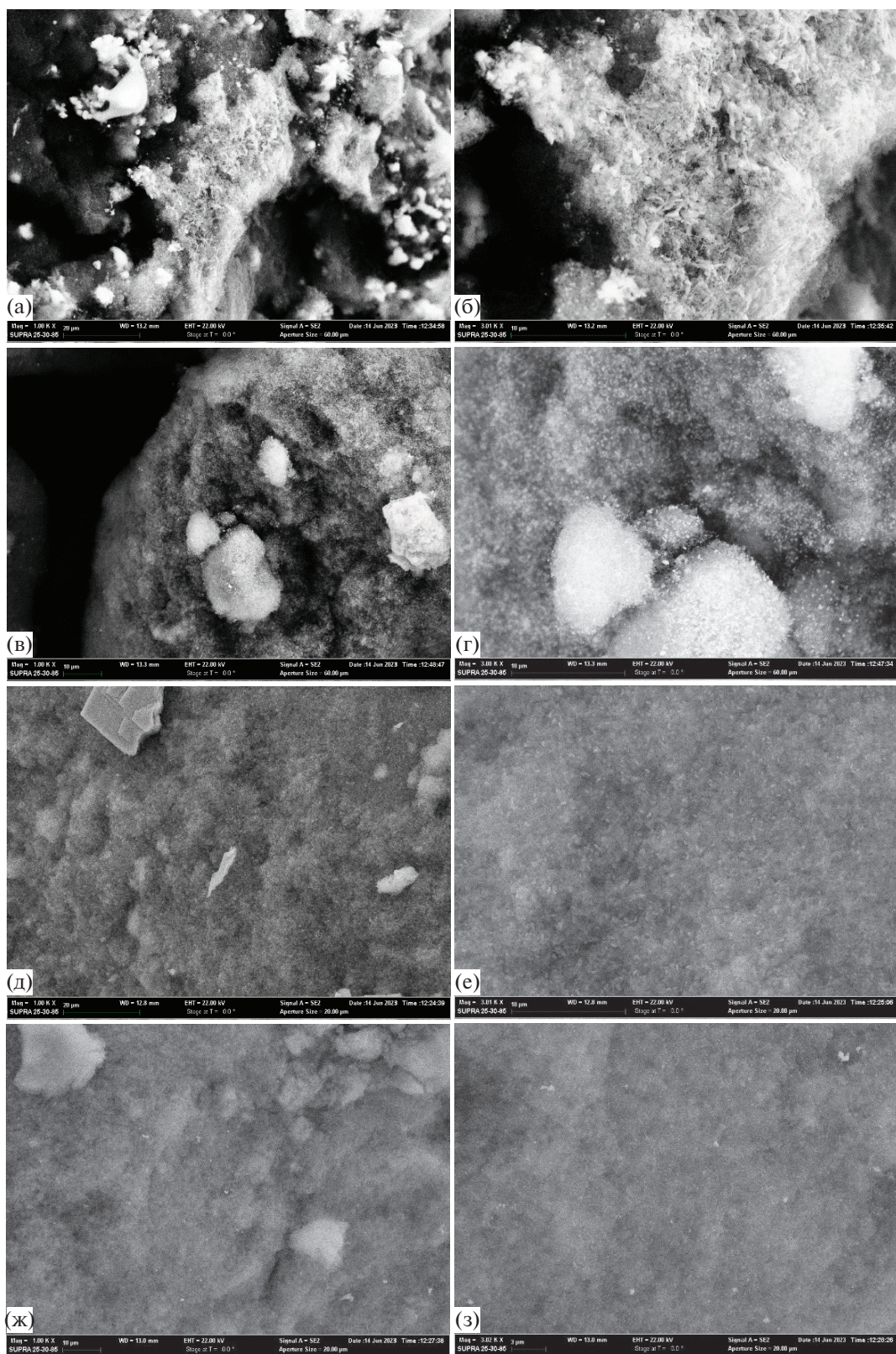


Рис. 3. СЭМ-фотографии: MoCo/C увеличение 1000 (а) и 3000 (б) раз; NiCo/C увеличение 1000 (в) и 3000 (г) раз; NiMo/C увеличение 1000 (д) и 3000 (е) раз; NiNi/C увеличение 1000 (ж) и 3000 (з) раз.

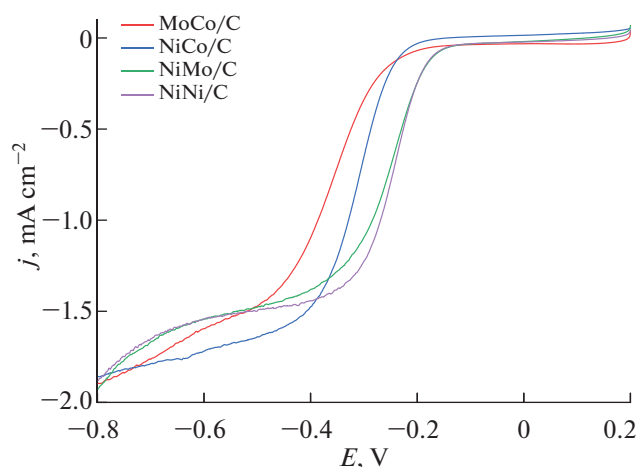


Рис. 4. Линейные вольтамперограммы реакции восстановления кислорода на катализаторах.

кислород из щелочного электролита подвергается электровосстановлению по 4-х электронному механизму. Кинетические и термодинамические свойства электровосстановления кислорода на изготовленных нами катализаторах приведены в табл. 3.

Для лучшей иллюстрации на рис. 5 показаны сравнительные диаграммы полученных значений для синтезированных катализаторов.

Наилучшими характеристиками из перечисленных материалов обладают катализаторы NiMo/C и NiNi/C, показав потенциал полуволны $E_{1/2} = -0.26$ В и начальный потенциал $E_{\text{onset}} = -0.13$ В, однако катализатор NiMo/C показал чуть лучшие характеристики в кинетической области ($j = -3.67 \times 10^{-5}$ А/см²).

По графикам линейной вольтамперометрии при различных скоростях вращения дискового электрода (500–2000 об/мин) построены кривые в координатах Коутецкого–Левича. Плотность тока возрастает по мере увеличения скорости вращения дискового электрода, что свидетельствует о влиянии процесса диффузии на реакцию электровосстановления кислорода из основного электролита.

Число электронов вычислялось по уравнению Коутецкого–Левича:

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_d} = \frac{-1}{nFkc_{\text{O}_2}} - \frac{1}{0.62nFD_{\text{O}_2}^{2/3}\vartheta^{-1/6}c_{\text{O}_2}\omega^{1/2}},$$

где j – измеренная плотность тока; j_k, j_d – плотности кинетического и предельного диффузионного тока; k – электрохимическая константа скорости восстановления кислорода; D_{O_2} – коэффициент диффузии кислорода (1.9×10^{-5} см² с⁻¹); c_{O_2} – концентрация кислорода в объеме; ϑ – кинематическая вязкость раствора; ω – угловая скорость вращения электрода; n – электронов, перенесенных на одну молекулу кислорода.

На рис. 6 представлены кривые в координатах Коутецкого–Левича для приготовленных катализаторов с использованием параметров реакции восстановления кислорода при различных скоростях вращения дискового электрода в 0.1 М растворе КОН с кислородом.

Линейный вид полученных кривых позволяет предположить, что процесс диффузии ограничивает реакцию электровосстановления кислорода. Кривые экстраполируются до положительных значений обратного тока, что может свидетельствовать о смешанной кинетике процесса электровосстановления кислорода на изучаемых катализаторах. Эти кривые использовались для расчета количества электронов (n), которые принимают участие в изученной нами электрохимической реакции, показанные на рис. 7.

Полученное значение количества электронов говорит о преобладании прохождения реакции по 2-х электронному ассоциативному механизму, на рис. 8 он обозначен номером 1.

Катализатор NiCo/C показал наилучший результат. Для этого образца электровосстановление кислорода при потенциале -0.8 В характеризуется числом перенесенных электронов около 2.7. Этот факт указывает на преимущественное образование HO_2^- в качестве основного продукта реакции и низкий выход воды. Следующим по эффективности стал катализатор NiMo/C с количеством электронов около 2.3.

Таблица 3. Кинетические и термодинамические параметры ORR на исследуемых катализаторах в растворе КОН (насыщенный O_2 , 1000 об./мин)

Катализатор	$j_{(-0.8)}$, мА/см ²	$E_{1/2}$, В	$E_{\text{нач}}$, В	$j_{(-0.05)}$, А/см ² $\times 10^{-5}$
NiCo/C	-2.39	-0.33	-0.18	-1.79
NiMo/C	-2.20	-0.26	-0.13	-3.67
NiNi/C	-2.31	-0.26	-0.13	-2.26
MoCo/C	-2.43	-0.37	-0.16	-3.60

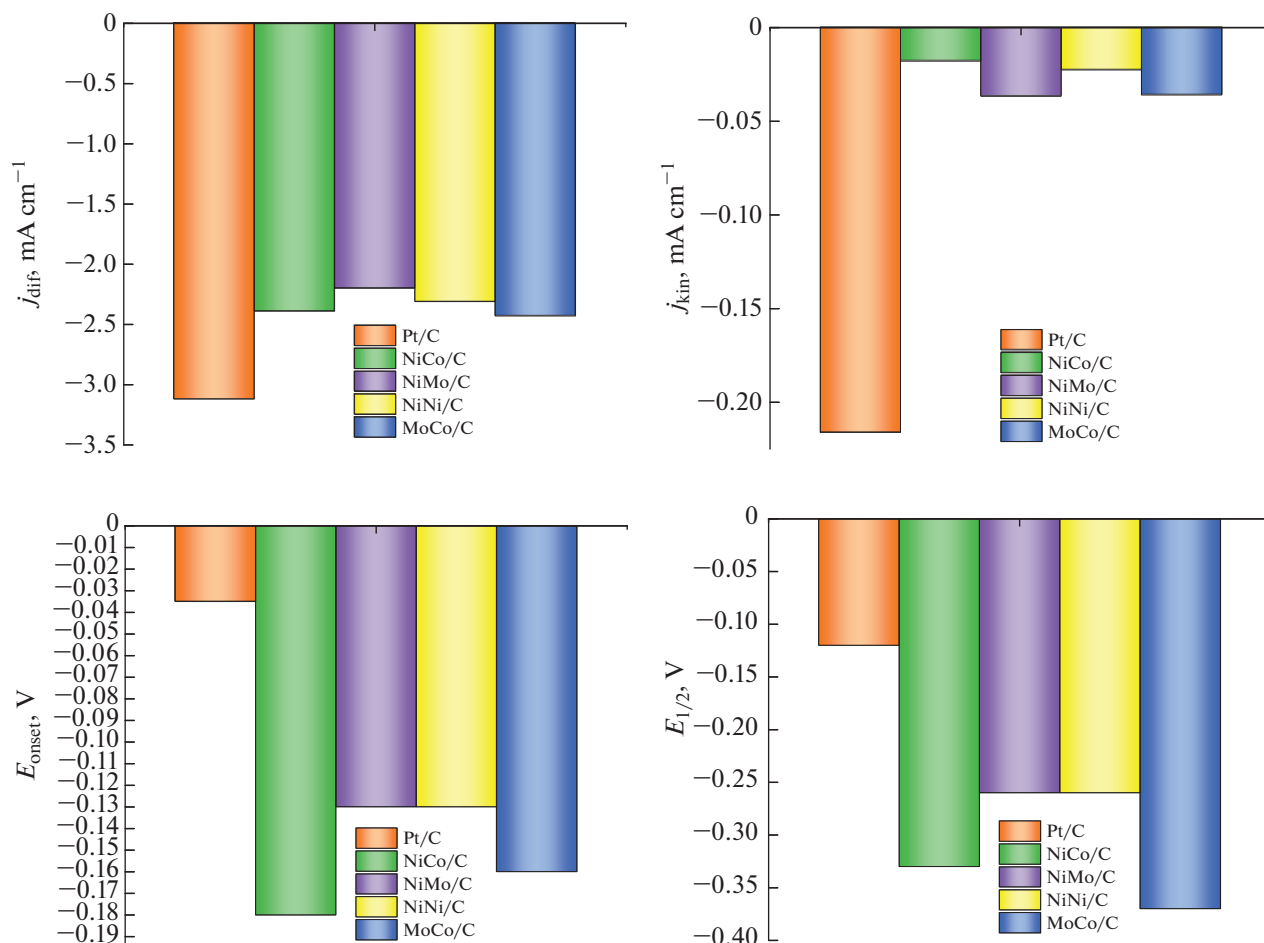


Рис. 5. Сравнительные диаграммы кинетических и термодинамических характеристик электровосстановления кислорода из щелочного электролита для синтезированных катализаторов и промышленного платинового катализатора.

Чтобы измерить стабильность наиболее эффективных катализаторов, была выполнена циклическая вольтамперометрия, которая сканировала напряжение от -1.0 до 0.2 В со скоростью 100 мВ/с. Процесс был повторен 1000 раз в электролите, насыщенном кислородом. Кривые LV до и после коррозионного теста приведены на рис. 9.

Более подробные сведения о коррозионном тесте приведены в табл. 4. Было обнаружено, что плотность тока в диффузионной области для катализатора NiMo/C немного уменьшилась примерно на 7% , в то время как для катализаторов NiNi/C и NiCo/C она немного увеличилась. Было выявлено, что из-за коррозии потенциал полуволны снизился незначительно – на 0.01 В.

Таблица 4. Кинетические и термодинамические параметры ORR на исследуемых катализаторах до и после коррозионных испытаний

Катализатор	$E_{1/2}$, В (vs. Ag/AgCl)	j , mA cm^{-2} ($E = -0.8$ В)
NiNi/C	-0.247	-1.882
NiNi/C 1000 циклов	-0.252	-1.934
NiCo/C	-0.310	-1.861
NiCo/C 1000 циклов	-0.319	-1.875
NiMo/C	-0.255	-1.928
NiMo/C 1000 циклов	-0.255	-1.801

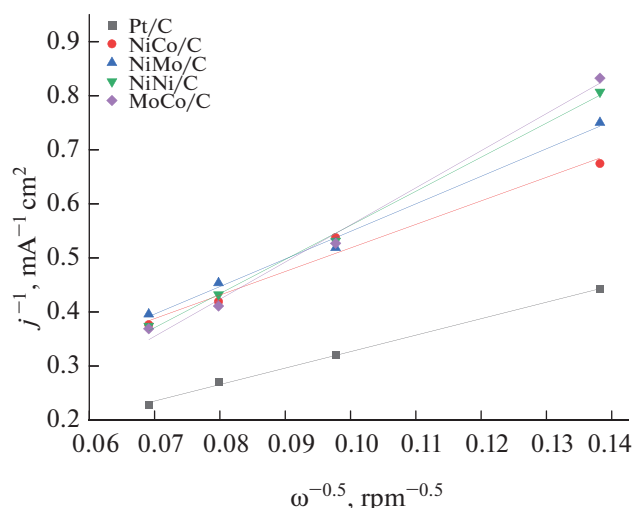


Рис. 6. Зависимости в координатах уравнения Коутцецкого–Левича при потенциале -0.8 В для всех образцов катализатора.

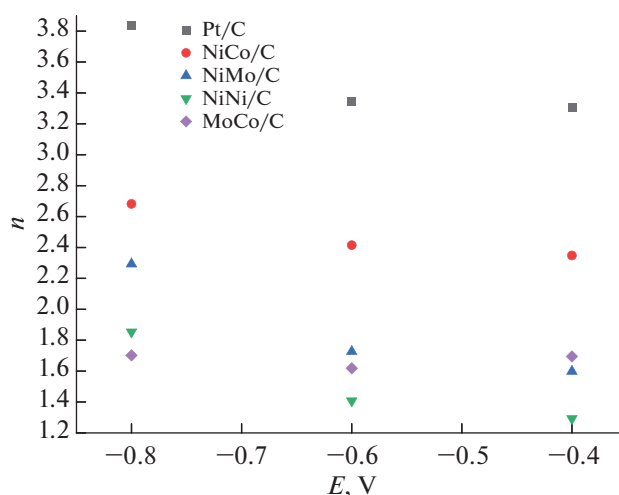


Рис. 7. Расчетное количество электронов, переданных в реакции, в зависимости от потенциала.

В этой работе мы измерили полувольтные потенциалы катализаторов и сравнили их со значениями, указанными в предыдущих исследованиях. Результаты представлены в табл. 5.

Можно заметить, что свойства полученных катализаторов схожи с литературными данными других биметаллических катализаторов. Однако,

можно заметить, что изменение количественного соотношения металлов может улучшить каталитическую активность материала. Подбирая соотношение металлов, возможно, удастся создать активный катализатор, в состав которого не входят драгоценные металлы, такие как платина и палладий.

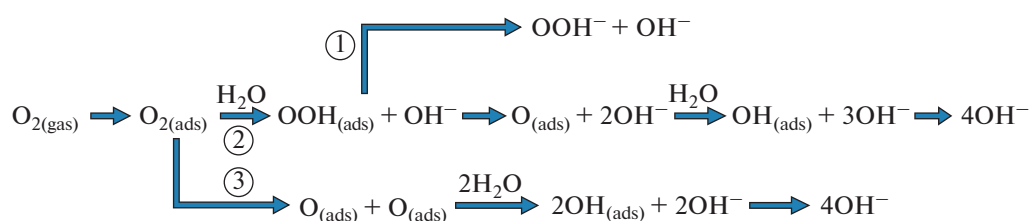


Рис. 8. Схема протекания ORR в щелочной среде по: (1) 2-х электронному ассоциативному механизму, (2) 4-х электронному ассоциативному механизму, (3) 4-х электронному диссоциативному механизму.

Таблица 5. Потенциал полувольтны катализаторов, представленных в этой работе, и литературные данные других углеродных катализаторов

Катализатор	$E_{1/2}$, В (vs. Ag/AgCl)	Источник
NiMo/C	-0.26	Данная работа
NiNi/C	-0.26	Данная работа
Pd (4%)–Ag(10%)/C	-0.25	[8]
Pd (2%)–Ag(10%)/C	-0.18	[8]
CMK-3_Pd	-0.20	[17]
MWCNT_CoPc_Pd	-0.19	[18]
Pt/C	-0.13	[18]

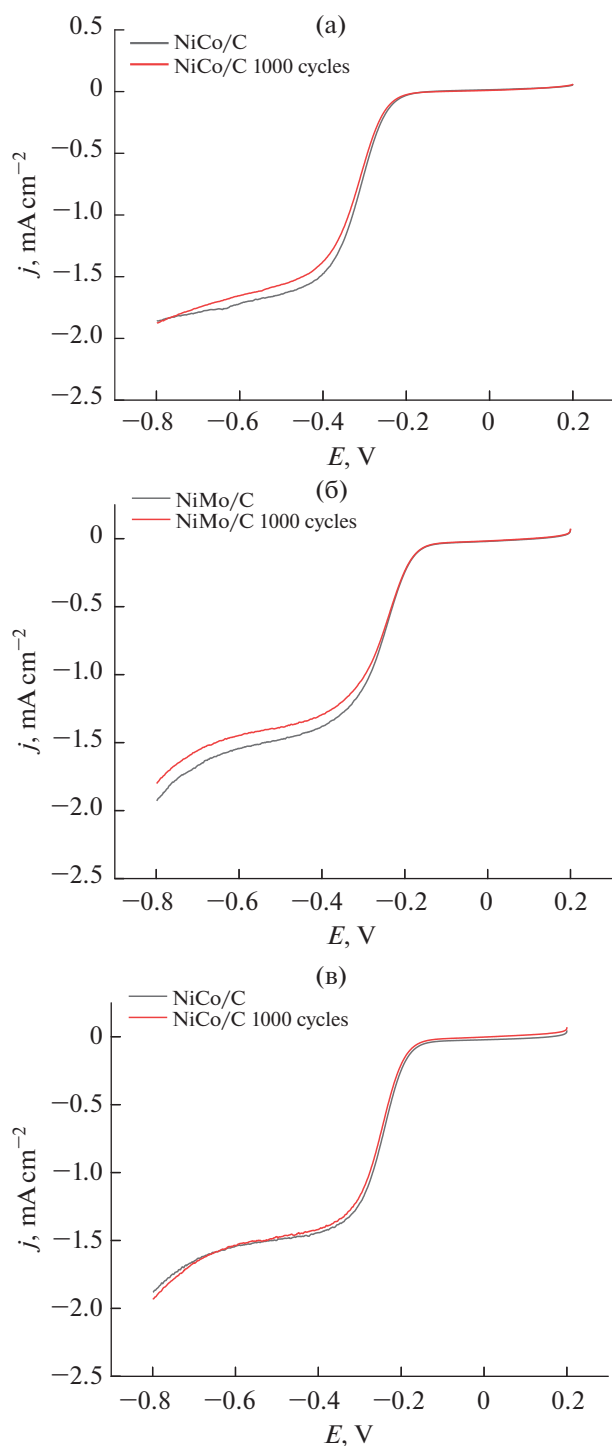


Рис. 9. Линейные вольтамперограммы катализаторов до и после коррозионных испытаний в виде 1000 актов ЦВА. (а) NiCo/C, (б) NiMo/C, (в) NiCo/C.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе был проведен анализ ряда катализаторов на основе сажи Vulcan XC-72, модифицированной металлами. Наибольшую активность проявили катализаторы, модифицированные никелем (NiNi/C) и смесью никеля и молибдена (NiCo/C), показав потенциал полуволны $E_{1/2} = -0.26$ В. Катализаторы показали высокую коррозионную стойкость: после коррозионного теста потенциал полуволны снизился менее чем на 0.01 В.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-73-00063, <https://rscf.ru/project/23-73-00063/>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Borup R.L. et al. // Current Opinion in Electrochemistry. 2020. V. 21. P. 192–200.
2. Ott S. et al. // J. Electrochemical Society. 2022. V. 169. № 5. P. 054520.
3. Wang L. et al. // J. Energy Chemistry. 2019. V. 39. P. 77–87.
4. Muhyuddin M. et al. // J. Power Sources. 2023. V. 556. P. 232416.
5. Liu M. et al. // Advanced Materials. 2019. V. 31. № 6. P. 1802234.
6. Wu D. et al. // ChemNanoMat. 2020. V. 6. № 1. P. 32–41.
7. Wu J., Yang H. // Accounts of chemical research. 2013. V. 46. № 8. P. 1848–1857.
8. Shafigulin R.V. et al. // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. 2021. V. 133. № 1. P. 455–465.
9. Chen K. et al. // J. Colloid and Interface Science. 2021. V. 582. P. 977–990.
10. Yoo D.J. et al. // New J. Chemistry. 2018. V. 42. № 17. P. 14386–14393.
11. Samad S. et al. // International J. Hydrogen Energy. 2018. V. 43. № 16. P. 7823–7854.
12. Wang C., Astruc D. // Progress in Materials Science. 2018. V. 94. P. 306–383.
13. Sing K.S.W. // Pure and Applied Chemistry. 1985. V. 57. № 4. P. 603–619.
14. Xiao T.C. et al. // J. Catalysis. 2001. V. 202. № 1. P. 100–109.
15. Dufresne P. et al. // J. Physical Chemistry. 1981. V. 85. № 16. P. 2344–2351.
16. Wu J. et al. // J. Power Sources. 2013. V. 227. P. 185–190.
17. Martynenko E.A. et al. // J. Applied Electrochemistry. 2023. V. 53. № 4. P. 645–659.
18. Bulanova A.V. et al. // Catalysts. 2022. V. 12. № 9. P. 1013.

УДК 543.544

СРАВНЕНИЕ СИСТЕМНЫХ КОНСТАНТ ТЕРМОСТАБИЛЬНЫХ ПОЛИСИЛОКСАНОВЫХ НЕПОДВИЖНЫХ ЖИДКИХ ФАЗ РАЗЛИЧНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

© 2023 г. В. Н. Сидельников^а, М. В. Шашков^{а, *}^аФГБУН ФИЦ “Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук”, пр. Лаврентьева, 5, Новосибирск, Россия

*e-mail: shashkov@catalysis.ru

Поступила в редакцию 17.04.2023 г.

После доработки 24.04.2023 г.

Принята к публикации 10.05.2023 г.

Расширение возможных областей использования современной газовой хроматографии в значительной мере определена термостабильностью неподвижных жидких фаз (НЖФ) что позволяет разделять сложные смеси высококипящих соединений. Способом повышения термостабильности неполярных и слабополярных полисилоксановых НЖФ является введение жестких фрагментов в полисилоксановую цепь. В настоящее время существует обширный набор колонок с термостабильными НЖФ, которые, в ряде случаев, имеют индекс “ms”. Однако в большинстве случаев природа данных фаз и способы приготовления колонок не разглашаются. В данной работе с использованием модели линейной зависимости свободной энергии (LSER) мы сравнили селективность ряда фирменных колонок с колонками собственного приготовления, в которых силоксан-силариленовая фаза и сами способы приготовления колонок известны. Рассмотрены различные типы межмолекулярных взаимодействий в рамках модели LSER.

Ключевые слова: газовая хроматография, хроматографическая полярность, карборан, силарилен, полисилоксановые неподвижные жидкие фазы

DOI: 10.31857/S0044185623700730, **EDN:** HVKGJA

ВВЕДЕНИЕ

Современные неподвижные жидкие фазы, используемые для изготовления капиллярных колонок открытого типа, обладают высокой вязкостью, хорошими диффузионными и сольватационными свойствами по отношению к большинству веществ, химически инертны, имеют широкий диапазон рабочих температур (низкие температуры стеклования, низкое давление паров) и обычно подходят для шивки и иммобилизации, что способствует их стабилизации на поверхности колонок [2, 21, 22]. В настоящее время весь набор этих свойств наблюдаются только для стационарных фаз на основе полисилоксанов и полиэтиленгликолей, что обеспечивает их доминирующее положение в современной технологии колонок. Одним из главных условий разделения веществ методом газовой хроматографии является то, что разделяемые компоненты должны находиться в газовой фазе, то есть должны иметь летучесть при температуре анализа и быть достаточно термически стабильными. Успешное разделение соединений с высокими температурами кипения в газовой хроматографии в значительной мере определяется

тем, насколько термостабильны неподвижные жидкие фазы (НЖФ), которые необходимы для проведения данного разделения.

Значения энергий связи Si–O в полисилоксане составляет 422–494 КДж/моль, в то время как энергия активации распада полидиметилсилоксана составляет 167–213 КДж/моль [23]. Поэтому наблюдаемая термостабильность полисилоксановых полимеров значительно ниже той, которая следует из энергетике силоксановой цепи. Оказалось, что низкая энергия активации распада обусловлена высокой подвижностью полисилоксанового скелета, флуктуации которого увеличивают вероятность образования переходного состояния, способствующего выбросу из молекулы небольших циклических силоксанов [5]. Этот тип распада полисилоксана приводит к тому, что для большинства неполярных полисилоксановых фаз при их использовании в газовой хроматографии максимально допустимая рабочая температура (МДРТ) не превышает 320°C [24]. Одним из эффективных приемов повышения термостабильности полисилоксана является модификация силоксанового скелета, которая позволяет снизить

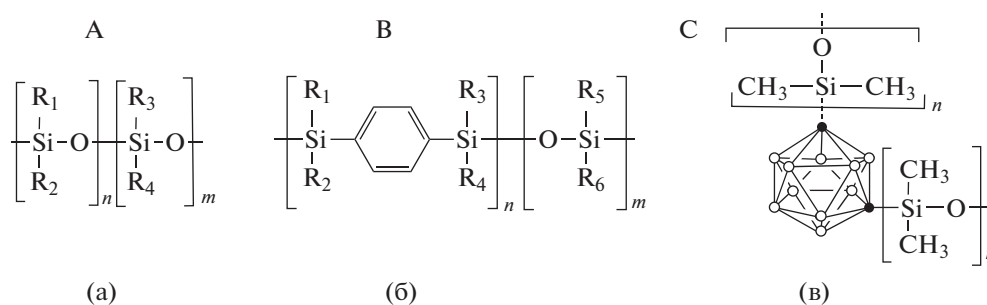


Рис. 1. Полисилоксановые неподвижные фазы для высокотемпературной газовой хроматографии: (а) обычный полисилоксан с чередующимися мономерными звеньями; (б) поли(силоксан) на основе силариллен-силоксанового сополимера; и (в) поли(силоксан) на основе химического сополимера карборан-силоксан [[20]].

гибкость и подвижность силоксановой цепи, тем самым сделать невозможным образования переходных состояний, способствующих выбросу циклических силоксанов.

Таким образом, термическая стабильность линейных полисилоксанов повышается за счет включения в полимер таких групп жесткости как: силариллен [3], карборан [17], дифениленовый эфир и бифиниллен [14]. Первыми коммерческими термостабильными фазами, представленными в 1970-х годах, стали карборан-полисилоксановые сополимеры под торговыми названиями Dexsil 300, Dexsil 400 и Dexsil 410. Они интенсивно использовались в качестве неподвижных фаз в насадочных и капиллярных колонках. В настоящее время несколько производителей выпускают колонки с карборановой НЖФ, например, HT5 и HT8 (SGE, Ringwood, Australia); HT-5 (Supelco, Bellefonte, PA, USA); UAC-DX30 (Quadrex Corporation, Woodbridge, CT, USA); Rtx-500 и MXT-500 Sim Dist (Restek Corporation, Bellefonte, PA, США); Dexsil 300, Dexsil 400 и Dexsil 410 в качестве колонок Heliflex по индивидуальному заказу (Alltech Associates Inc., Локерен, Бельгия). Сами полимеры, используемые для приготовления этих колонок, практически отсутствуют в продаже [16]. В настоящее время наиболее распространенными среди термостабильных фаз стали полисилоксан-силарилленовые сополимеры [1, 13–16]. Включение в полимерную цепь данных компонентов существенно повышает термостабильность фазы по крайней мере до 360°C [7, 8].

Структура термостабильных полисилоксановых НЖФ приведена на рис. 1 [18]. Следует отметить, что указанный изготовителем и действительная микроструктура полимера стационарной фазы, находящейся в колонке, могут отличаться из-за включения концевых и сшивающих групп в стационарную фазу в процессе изготовления колонки. Указанный состав НЖФ также может отличаться вследствие различных соотношений мономеров, которые использованы при их синтезе.

Все эти данные крайне редко, если вообще когда-то раскрываются производителем.

Все вышеперечисленные различия влияют на селективность колонок. В данной работе проведено сравнение типов взаимодействий термостабильных колонок на основе модели линейной зависимости свободной энергии (LSER) [9] различных производителей. Напомним, что основой модели является предположение, что свободная энергия взаимодействия между веществом и неподвижной фазой зависит линейно от каждого из индивидуальных типов взаимодействий. При заданной температуре вместо энергии используют логарифм константы распределения (K_L), в итоге базовое уравнение модели выглядит следующим образом:

$$\lg K_L = c + eE + sS + aA + bB + lL, \quad (1)$$

где K_L – константа распределения молекул analyта между подвижной и неподвижной фазой, c – модельная константа. Заглавные буквы (E , S , A , B , L), называемые дескрипторами, являются коэффициентами, учитывающие вклад в межмолекулярные взаимодействия со стороны аналитов. Они определяются экспериментально и в литературе можно найти дескрипторы для большого количества соединений [4, 19]. Системные константы (e , s , a , b , l) являются параметрами, которые описывают вклад в межмолекулярные взаимодействия со стороны неподвижной фазы. Параметр (e) отвечает за π - π и n - π взаимодействия, (s) – за диполь-дипольные (в том числе и индукционные). (a) и (b) являются оценкой вклада фазы в образование обратимой водородной связи, причем (a) отвечает за силы, где неподвижная фаза выступает в качестве акцептора водорода, а (b) – в качестве донора. Константа (l) учитывает дисперсионную составляющую межмолекулярных взаимодействий. Модель LSER в настоящее время является наиболее широко используемой моделью для характеристики взаимодействий неподвижных фаз с аналитами в газовой хроматографии.

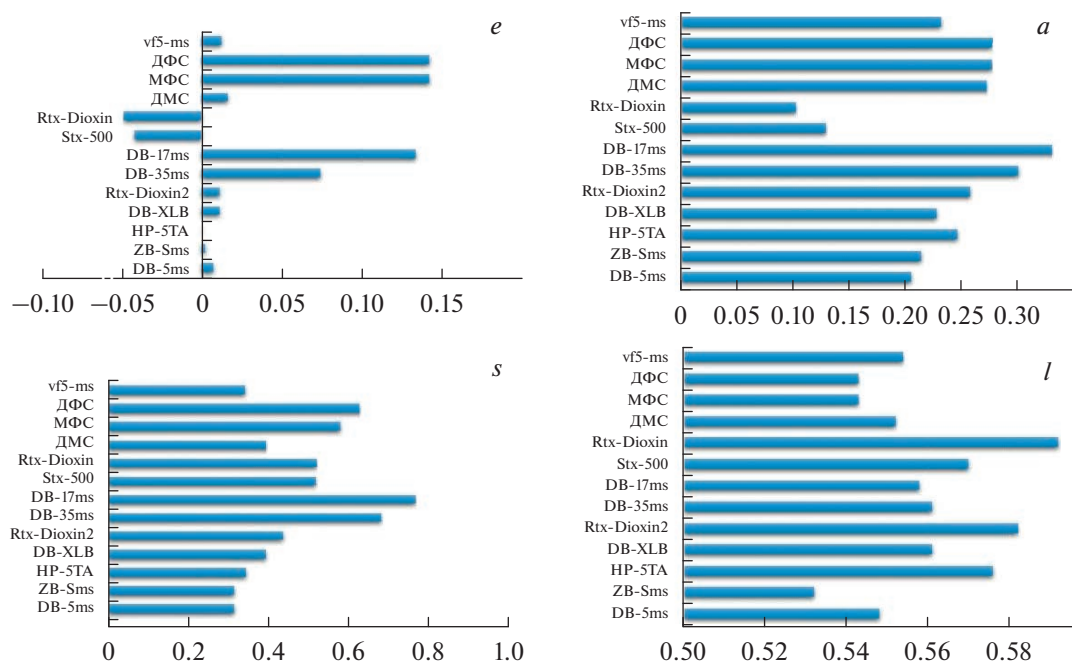


Рис. 2. Системные константы e , s , a , l для термостабильных НЖФ при 120°C.

В научной периодике можно найти работы, в которых модель LSER была использована для характеристики типов взаимодействий термостабильных фаз коммерческих колонок [20]. Однако, как уже говорилось выше, состав НЖФ и методы приготовления, использованные в производстве коммерческих колонок, как правило не являются открытой информацией. Поэтому, в данной работе приведено сравнение системных параметров модели LSER для термостабильных колонок низкой и средней полярности. Это полезно с точки зрения реализации возможности взаимной замены колонок на доступные аналоги при решении различных аналитического разделения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрены следующие термостабильные коммерческие колонки: *vf-5ms*, *Rtx-Dioxine*, *Stx-500*, *DB-17ms*, *DB-35ms*, *Rtx-Dioxin2*, *DB-XLB*, *HP-5TA*, *ZB-5ms*, *DB-5ms*, а также термостабильные колонки собственной разработки с НЖФ на основе диметилсилоксансилариленового (ДМС), метилфенилсилоксан-силариленового (МФС) и дифенилсилоксан-силариленового (ДФС) полимеров приготовленные авторами [10]. Структуры и соотношение сомономеров для данных фаз приведены на рис. 3.

Термостабильность всех вышеупомянутых колонок обусловлена наличием в полисилоксановой цепи либо карборанового, либо силариленового блока. Данные по системным константам для НЖФ, использованных при приготовлении

этих колонок, взяты для карборановых: *Rtx-Dioxine* и *Stx-500* из [7, 8, 18], а для колонок с полисилоксан-силариленовыми НЖФ *DB-17ms* и *DB-35ms*, *DB-XLB*, *HP-5TA* и *ZB-5ms* из [6–8, 12, 18]. Также взяты данные по системным константам для силариленовых НЖФ собственной разработки ДМС, МФС и ДФС [10].

Системные константы перечисленных выше фаз в виде диаграмм приведены на рис. 2. В данном случае проведено сравнение констант при температуре 120°C для параметров e , s , a , l . Системная константа (b), ответственная за образование водородной связи по донорному типу, в данном случае не рассматривается, поскольку все рассматриваемые полимеры не обладают способностью выступать в качестве донора протонов и поэтому для них данная константа близка к нулю.

При рассмотрении системных констант можно прийти к заключению что *DB-5ms*, *ZB-5ms*, *vf-5ms* и *HP-5TA* имеют небольшие различия в системных константах, которые, скорее всего, возникают из-за разницы в процессе изготовления колонки или некоторых отличиях в структуре полимера. Для фаз в этих колонках можно заметить небольшую разницу в только в константах (l). Следует отметить, что данные фазы указаны производителями как подходящие заменители популярных поли(диметилдифенилсилоксановых) стационарных фаз, содержащих 5% включения мономера дифенилсилоксана. Хотя силарилен-силоксановые стационарные фазы имеют сходные характеристики разделения с поли(ди-

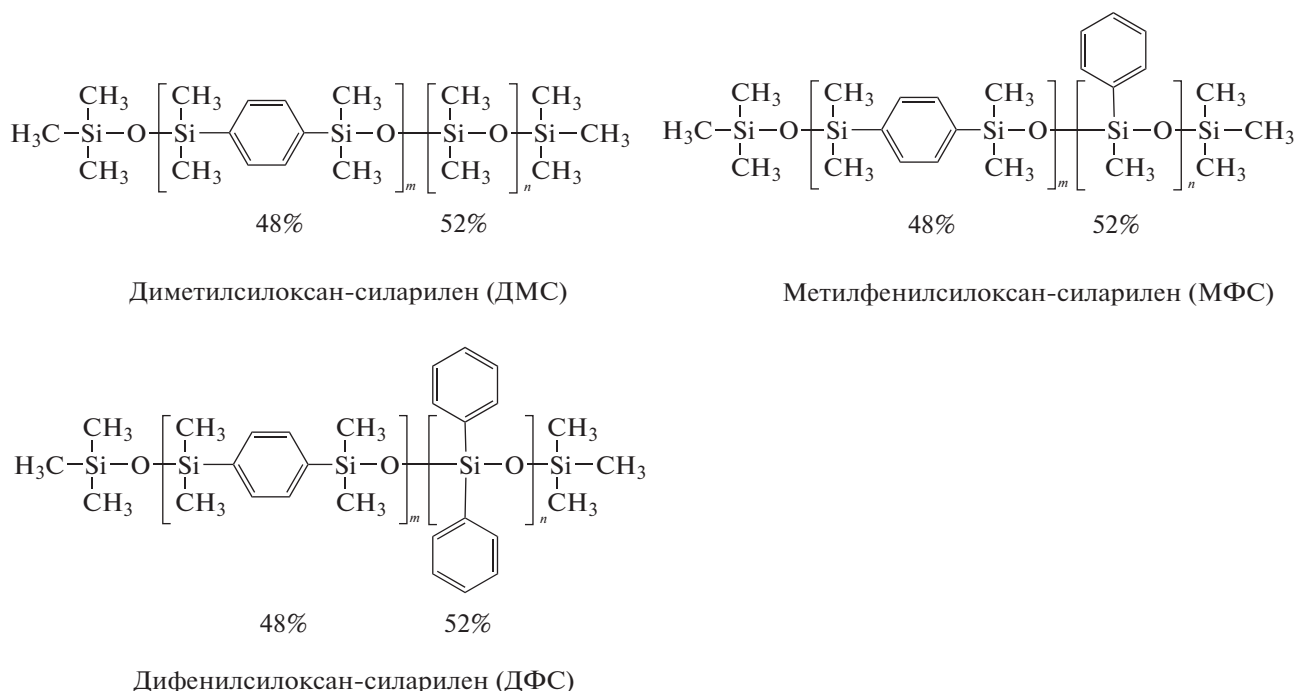


Рис. 3. Силариленовые фазы с различными заместителями в силоксановой цепи.

метилдифенилсилоксанами), они не эквивалентны по селективности [7, 8]. Это, объясняется тем, что для силариленовых фаз вклад в селективность оказывают пара-фениленовые вставки в самой цепи. В то время как в традиционных полисилоксановых фаз – фенильные группы в качестве боковых радикалов.

Несколько отличается от данных фаз колонка с НЖФ DB-XLB, состав которой не раскрывается производителем, обладающая самым большим значением константы (s) в данной группе фаз. Однако, как указано в [7, 8] значение (s) зависит от температуры и может исчезнуть при высоких температурах ($>200^{\circ}\text{C}$), и тогда стационарные фазы становятся более похожими друг на друга по селективности. При сравнении системных констант также можно видеть, что стационарная фаза Rtx-Dioxin2 аналогична фазе DB-XLB и имеет сходные с ней характеристики разделения с [7, 8]. Стоит отметить, что DB-XLB по селективности наиболее близка к силариленовой фазе ДМС. В ДМС 100% боковых групп – метильные, а дополнительная полярность достигается избытком силариленовых групп в цепи (около 50%). Мы полагаем, что фаза DB-XLB также отличается от ZB-5ms, vf-5ms и HP-5TA тем, что содержит несколько больше силариленовых групп.

Различие системных констант для DB-35ms, и DB-17ms и условно близких поли(диметилдифенилсилоксановых) неподвижных фаз DB-35 и Rtx-50, содержащих 35 и 50% дифенилсилоксано-

вого сомономера соответственно, невелико, тем не менее, заметно [7, 8].

Судя по системным константам НЖФ vf-5ms наиболее близка к DB-5ms, однако нет публикаций, которые бы свидетельствовали об их эквивалентности по селективности. Данная пара фаз исторически производилась в разных компаниях, однако сегодня эти фазы выпускаются одной компанией (Agilent). Не исключено, что на сегодняшний день технология их производства унифицирована и для их изготовления используется один и тот же полимер.

Карборан-силоксановая неподвижная фаза Stx-500 представляет собой слабополярную НЖФ с характеристиками разделения, сходными с поли(диметилдифенилсилоксановыми) стационарными фазами, содержащими 5% дифенилсилоксанового мономера [7, 8, 18]. Однако Stx-500 не эквивалентен по селективности, поскольку является значительно более полярным и менее основным с водородной связью (а) по сравнению с 5% дифенилсилоксановыми НЖФ. Было показано, что колонка Rtx-Dioxin имеет селективность, эквивалентную Stx-500 [7, 8]. Данные фазы, как видно из рисунка 2 имеют минимальное значение для констант (e) среди всех рассмотренных. Возможно что эта ситуация определена наличием больших карборановых фрагментов, которые экранируют фенильные группы полисилоксанов и тем самым уменьшают π - π взаимодействия.

Теперь рассмотрим системные константы для синтезированных нами силариленовых фаз ДМС, МФС и ДФС. Структуры данных НЖФ приведены на рис. 3.

Данные фазы были синтезированы с известным соотношением силариленовых, диметил-, метилфенил- и дифенилсилоксановых модулей. Во всех случаях содержание силариленовых модулей составляло 48%. Соотношение общего количества фенильных групп в боковых радикалах составляет: ДМС – 0%, МФС – 17.5%, ДФС – 35%.

При рассмотрении системных констант (рис. 2) для данных фаз можно увидеть, что высокие значения константы (ϵ) (π - π и n - π взаимодействия) среди всех рассмотренных наблюдаются для ДФС и МФС. Для ДМС данная константа в разы меньше и находится на уровне констант (ϵ) для фаз ν f-5ms, Rtx-Dioxin2, DB-XLB и DB-35ms. Объяснение такой разницы связано с тем, что ДФС и МФС обладают ароматическими фрагментами в боковых полисилоксановых блоках, в то время как ДМС содержит ароматический фрагмент только в силариленовых вставках. По-видимому, то же относится и к другим фазам, для которых константа (ϵ) имеет сходное с ДМС значение. При сравнении констант (ϵ) для других фаз можно увидеть, что наиболее близкими к ДФС и МФС являются фазы DB-35ms, и DB-17ms, что свидетельствует о значительном количестве ароматических групп в силоксановых фрагментах этих фаз.

По константам (s), которые относятся к дипольным взаимодействиям, ДФС и МФС наиболее близки к карборановым фазам Rtx-Dioxin и Stx-500. Однако если в ДФС и МФС наличие дипольных взаимодействий определено наличием ароматических заместителей в молекулах, то в случае карборановых фаз наличие диполя может быть следствием наличия в структуре высокодипольных о- и м-карборанов, для которых дипольные моменты составляют 4.53D и 2.85D, соответственно [11]. Дипольный момент пара-карборана равен нулю, но для синтеза наиболее термостабильных полимеров, используют, как известно мета-карборан [16]. Более высокое значение константы (s) по сравнению с ДФС и МФС было найдено для НЖФ DB-35ms, и DB-17ms, что связано с большим содержанием боковых фенильных радикалов в силоксановой цепи.

При рассмотрении констант (a), ответственных за протоно-акцепторный тип водородной связи, можно увидеть, что ДФС, МФС и ДМС имеют идентичные значения, наиболее близкие к тем, что были найдены для DB-35ms, и DB-17ms Rtx-Dioxin2, DB-XLB и HP-5TA. Наименьшие значения среди силариленовых НЖФ были найдены для фазы ZB-5ms и DB-5ms. Что касается силариленовых фаз то значения константы (a) для них существенно меньше, чем для силариле-

новых. Можно предположить, что слабые акцепторные свойства карборановых фаз (Stx-500 и Rtx-Dioxin) связаны с отсутствием в их составе ароматических групп, которая ответственна за акцепторные свойства полимеров, что и приводит для них ослаблению акцепторных свойств.

Что касается дисперсионных взаимодействий (константа l), то наибольшей способностью к ним обладают, в порядке уменьшения Rtx-Dioxin, Rtx-Dioxin2, HP-5TA и Stx-500. Высокую способность к данному типу взаимодействия карборановых Rtx-Dioxin и Stx-500 возможно объяснить наличием большого количества, по сравнению с силариленовыми фазами, метильных радикалов в силоксановых цепях полимера. Возможно, что силариленовая Rtx-Dioxin2 тоже обладает значительным количеством метильных радикалов что и повышает ее способность к дисперсионным взаимодействиям. Те же самые доводы возможны в случае объяснения относительно высокой способности к дисперсионным взаимодействиям (l) силариленовой фазы HP-5TA. Для всех перечисленных выше фаз мы не знаем их точного состава и способов предварительной обработки колонки.

В случае фаз ДФС, МФС и ДМС этот состав известен. Оказалось их способность взаимодействия по дисперсионному механизму идентична для ДФС и МФС и немного выше для ДМС. Однако следует отметить, что по сравнению с другими термостабильными фазами их взаимодействие с растворенными веществами по дисперсионному механизму ниже, чем для других рассмотренных фаз за исключением ZB-5ms. Это можно объяснить более высокой долей силариленовых звеньев в фазах ДФС, МФС и ДМС. Содержащая 100% метильных групп в боковых радикалах ДМС является более полярной по сравнению с другими фазами типа “5ms” и такой избыток полярности может возникнуть только из-за наличия дополнительных силариленовых вставок. Поскольку известно [20], что все фазы такого типа содержат силариленовые вставки, следовательно, в DB-5ms, ZB-5ms, ν f-5ms и HP-5TA их должно быть существенно меньше 48%.

В ряду фаз типа “5ms” особо стоит выделить ZB-5ms. Она имеет значительно ниже степень дисперсионных взаимодействий, в то время как по другим параметрам либо сравнима с аналогичными, либо уступает, в частности по параметру (ϵ). Возможно, данная колонка приготовлена по другой технологии, чем прочие колонки с индексом “5ms”.

Некоторое превышение константы (l) для ДМС над ДФС и МФС можно объяснить повышенным содержанием боковых метильных радикалов в силоксановой цепи. Что касается одинакового значения системной константы в случае ДФС и МФС, несмотря на различное количество

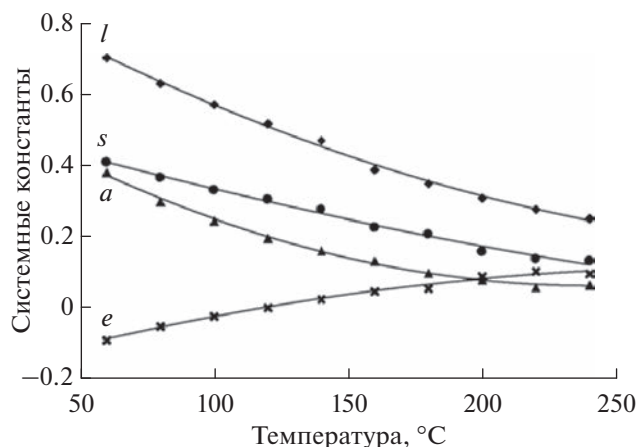


Рис. 4. Зависимость системных констант НЖФ НР-5 (полидиметилфенилсилоксана), содержащей 5% дифенилсилоксанового мономера от температуры [20].

боковых метильных групп в силоксановой цепи, то это возможно связано с одинаковым количеством метильных радикалов в силариленовом фрагменте для данных НЖФ.

Оценки взаимодействий, приведенные в данной работе, основаны на данных, приведенных на рис. 2 и относятся к элюированию вещества при температуре 120°C. Однако, наибольший интерес для термостабильных фаз представляют данные по типам взаимодействий именно при повышенных температурах, то есть при температурах, когда НЖФ на основе классических полисилоксановых полимеров ограничены их термостабильностью. Вместе с тем, системные константы изменяются с ростом температуры. Пример такого рода зависимостей в области температур 60–240°C показан на рис. 4 для полидиметилфенилсилоксановой НЖФ НР-5, которая в своем составе содержит 5% дифенилсилоксанового мономера. Общая тенденция заключается в том, что взаимодействия дипольного типа и водородной связи стационарной фазы снижаются с температурой, и обычно это происходит с разными наклонами. Поэтому в зависимости от температуры фазы различные типы взаимодействий вносят различный вклад в удерживание. Видно, что вклад водородных связей по акцепторному механизму (*a*), столь важный для низких температур, уменьшается, также как и взаимодействия дипольного типа (*s*), но даже в области 240°C вносят вклад в механизм удерживания. Дисперсионные взаимодействия (*l*) также уменьшаются. Следует отметить, что дисперсионные взаимодействия не имеют зависимости от температуры, но уменьшаются за счет увеличения среднего расстояния между молекулами растворенного вещества и НЖФ при нагреве [20].

Системная константа (*e*) для НР-5 изначально отрицательна при низких температурах и стано-

вится положительной при более высоких температурах. Из рисунка 4 следует, что тип взаимодействия по механизму π - π и n - π (параметр *e*) является единственным, который увеличивается с ростом температуры. Вполне возможно, что при более высоких температурах относительный вклад этого типа взаимодействий может стать более значительным, поскольку это единственный тип межмолекулярных взаимодействий, который увеличивается с температурой.

Однако измерения при температурах выше 140°C требуют другого набора дескрипторов, и должны включать более высококипящие тестовые вещества, чем те, которые используются в настоящее время. Решение этой проблемы является текущим направлением работ по характеристике колонок с термостабильными фазами. Следует заметить, что зависимости системных констант от температуры (системные карты) полезны для оптимизации селективности. Базу данных системных констант можно использовать для облегчения выбора колонки, определения начальных условий разделения и разработки метода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящее время наибольшее распространение среди термостабильных неполярных и слабополярных термостабильных колонок имеют преимущественно колонки с силариленовыми группами в полисилоксановой смеси. Использование модели линейной зависимости свободной энергии (LSER) для фирменных и синтезированных НЖФ показало, что при 120°C преимущественным типом взаимодействия для рассмотренных НЖФ являются взаимодействия дипольного характера и в меньшей степени водородного связывания и дисперсионного. Наименьший вклад в удерживание при данной температуре приходится на тип взаимодействия по механизму π - π и n - π . При рассмотрении уже существующих температурных зависимостей для системных констант можно прийти к выводу, что взаимодействия по типу (*s*), (*a*), (*l*) с увеличением температуры уменьшаются, в то время как взаимодействия по типу *e*, наоборот, увеличиваются. В настоящее время не существует набора дескрипторов, которые могли бы быть использованы для характеристики разделительных свойств капиллярных колонок при высокой температуре. Наконец, следует отметить, что не существует термостабильных полисилоксановых фаз, идентичных по значениям системных констант (следовательно и по селективности) фазам на основе 100% диметилполисилоксана (НР-1, DB-1, НР-101, SE-30). Фазы DB-5ms, ZB-5ms, vf-5ms и НР-5ТА хоть и имеют индекс-5, но не идентичны по полярности фазам без силариленовых групп, хотя последние имеют такой же индекс (Например: НР-5, DB-5, OV-5,

SE-54). Силоксан-силариленовые фазы с продекларированным производителем идентичным составом не всегда идентичны по селективности ввиду различных технологий их нанесения и обработки капилляра. Тем не менее, существующие термостабильные НЖФ на основе карборановых и силариленовых вставок покрывают широкий спектр задач высокотемпературной газовой хроматографии (в первую очередь с масс-спектрометрическим детектированием) и в настоящее время не имеют пригодных альтернатив для решения такого рода задач.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390053-4).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bemgård A., Blomberg L., Lyman M. et al.* // J. High Resolut. Chromatogr. 1988. V. 11. № 12. P. 881–890.
2. *Blomberg L.G., Markides K.E.* // J. High Resolut. Chromatogr. 1985. V. 8. № 10. P. 632–650.
3. *Buijten J., Blomberg L., Hoffmann S. et al.* // J. Chromatogr. A. 1984. V. 301. P. 265–269.
4. *Callihan B.K., Ballantine D.S.* // J. Chromatogr. A. 2000. V. 893. № 2. P. 339–346.
5. *Grassie N., Macfarlane I.G.* // European Polymer Journal. 1978. V. 14. P. 875.
6. *Kiridena W., Patchett C.C., Koziol W.W. et al.* // J. Sep. Sci. 2004. V. 27. № 15–16. P. 1333–1338.
7. *Kiridena W., Patchett C.C., Koziol W.W. et al.* // J. Sep. Sci. 2006. V. 29. № 2. P. 211–217.
8. *Kiridena W., DeKay C., Patchett C.C. et al.* // J. Chromatogr. A. 2006. V. 1128. № 1–2. P. 228–235.
9. *Kollie T.O., Poole C.F.* // Anal. Chim. Acta. 1992. V. 259. № 1. P. 1–13.
10. *Komarova A.O., Shashkov M.V., Sidel'nikov V.N.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2017. V. 91. № 11. P. 1961.
11. *Laubengayer A.W., Rysz W.R.* // Inorg. Chem. 1965. V. 4. № 10. P. 1513–1514.
12. *Li Q., Poole C.F.* // J. Sep. Sci. 2001. V. 24. № 2. P. 129–135.
13. *Mayer-Helm B.X., Kählig H., Rauter W.* // J. Chromatogr. A. 2004. V. 1042. № 1–2. P. 147–154.
14. *Mayer-Helm B. X., Rauter W., Rauchbauer G. et al.* // J. Sep. Sci. 2004. V. 27. № 4. P. 335–342.
15. *Mayer B.X. et al.* // J. Sep. Sci. 2003. V. 26. № 1516. P. 1436–1442.
16. *Petsch M., Mayer-Helm B.X., Söllner V.* // Anal. Bioanal. Chem. 2005. V. 383. P. 322–326.
17. *Pollock G.E.* // Anal. Chem. 1972. V. 44. № 3. P. 634–635.
18. *Poole C.F., Ahmed H., Kiridena W. et al.* // J. Chromatogr. A. 2006. V. 1104. № 1–2. P. 299–312.
19. *Poole C.F., Atapattu S.N., Poole S.K. et al.* // Anal. Chim. Acta. 2009. V. 652. № 1–2. P. 32–53.
20. *Poole C.F., Poole S.K.* // J. Chromatogr. A. 2008. V. 1184. № 1–2. P. 254–280.
21. *Rotzsche H.* Stationary Phases in Gas Chromatography. Elsevier Science, 1991.
22. *Zeeuw J. de, Luong J.* // TrAC Trends Anal. Chem. 2002. V. 21. № 9–10. P. 594–607.
23. *Воронков М.Г., Южелевский Ю.А., Милешкевич В.П.* Силоксановая связь. Новосибирск: Наука., 1976. 413 с.
24. *Яшин Я.И., Яшин Е.Я., Яшин А.Я.* Газовая хроматография. М: ТрансЛит, 2009. 528 с.

МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 543.544.43

ТЕРМОДИНАМИКА СОРБЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
СОРБЕНТАМИ НА ОСНОВЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОГО ЖИДКОГО
КРИСТАЛЛА ГПОФАБ И ПРОИЗВОДНЫХ β -ЦИКЛОДЕКСТРИНА
В УСЛОВИЯХ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

© 2023 г. Ю. Г. Кураева^а *, Д. А. Тугарева^а, Л. А. Онучак^а, Т. С. Капралова^а

^аСамарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева, Самара, Россия

*e-mail: kuraeva81@mail.ru

Поступила в редакцию 17.04.2023 г.

После доработки 24.04.2023 г.

Принята к публикации 10.05.2023 г.

Методом газовой хроматографии изучено влияние природы заместителей в молекуле β -циклодекстрина (ЦД) на сорбционные свойства и возможность комплексообразования с макроциклом 26 органических соединений (углеводородов и спиртов) в бинарных сорбентах на основе смектико-нематического супрамолекулярного жидкого кристалла (ЖК) 4-(3-гидроксипропилокси)-4'-формилазобензола (ГПОФАБ) и четырех производных β -ЦД. Установлено, что природа заместителей в молекуле β -ЦД существенным образом влияет на проявление сольватационных взаимодействий между ЖК и макроциклической добавкой и, как следствие, на мезоморфные, сорбционные и селективные свойства исследованных композиционных сорбентов.

DOI: 10.31857/S0044185623700742, EDN: GXVWRA

ВВЕДЕНИЕ

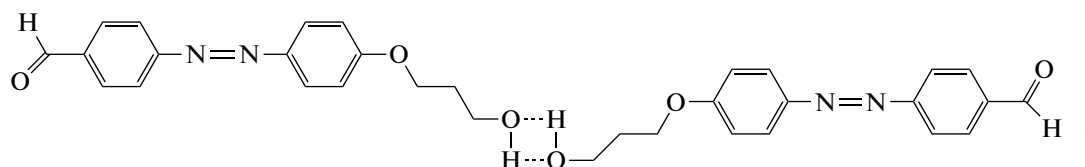
Жидкие кристаллы (ЖК) зарекомендовали себя как высокоселективные сорбенты благодаря упорядоченному расположению молекул в температурной области мезофазы и возможности их использования в различных фазовых состояниях при варьировании температуры [1–3]. Применение в качестве сорбентов в газовой хроматографии супрамолекулярных (ассоциированных) ЖК, в которых структурными единицами, образующими мезофазу, являются не индивидуальные молекулы, а их ассоциаты, приводит к получению высокоселективных сорбентов по отношению к ахиральным структурным изомерам [4–8]. Особый интерес представляет использование супрамолекулярных ЖК в качестве матричных компонентов для разработки бинарных сорбентов с добавками хиральных макроциклических соединений, в частности β -циклодекстрина (β -ЦД) и его производных, способных к распознаванию оптических изомеров за счет комплексообразования с макроциклом [9, 10]. В работе [9] показано, что при использовании в качестве добавки к супрамолекулярному смектико-нематическому 4-(3-гидроксипропилокси)-4'-формилазобензолу (ГПОФАБ) незамещенного β -ЦД имеет место сильно выраженная сольватация ЖК – макро-

цикл, которая препятствует внешнесферному комплексообразованию с молекулами сорбатов, а в ряде случаев и внутрисферному.

Целью работы являлось изучение влияния природы заместителя в молекуле макроцикла на сорбционные свойства и возможность комплексообразования в бинарных сорбентах на основе супрамолекулярного жидкого кристалла 4-(3-гидроксипропилокси)-4'-формилазобензола и производных β -ЦД.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

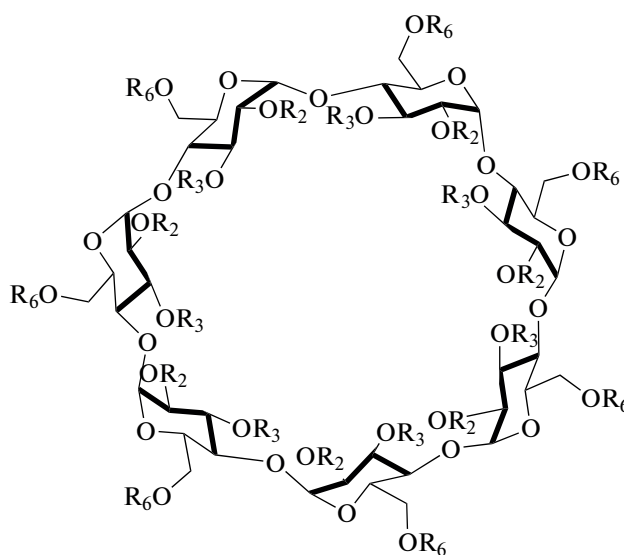
В качестве жидкокристаллической матрицы исследуемых бинарных сорбентов использовали супрамолекулярный смектико-нематический ЖК 4-(3-гидроксипропилокси)-4'-формилазобензол (ГПОФАБ), синтезированный в две стадии через образование 4-гидрокси-4'-формилазобензола с последующим его алкилированием пропиленхлоридрином в диметилформамиде [11, 12]. Ранее было показано [7, 13], что структурными единицами, образующими мезофазы ГПОФАБ, являются не индивидуальные молекулы, а их ассоциаты, преимущественно димеры:



Ассоциированная структура ГПОФАБ приводит к увеличению ориентационной упорядоченности и, как следствие, проявлению им высокой структурной селективности в условиях газо-жидкостной хроматографии.

Для создания бинарных жидкокристаллических систем в исходный ГПОФАБ вносили добавки четырех производных β -циклодекстрина: *гентакис*-

(2,6-ди-*O*-метил)- β -циклодекстрин (**Me_{2,6}- β -ЦД**), *гентакис*-(2,3,6-три-*O*-ацетил)- β -циклодекстрин (**Ac- β -ЦД**), частично ацелированный β -ЦД со степенью замещения 87% (**Ac_{87%}- β -ЦД**) и бифункциональное производное *гентакис*-(2,3-*O*-ди-ацетил-6-*O*-тозил)- β -циклодекстрин (**Ac-Ts- β -ЦД**) (табл. 1):



Все бинарные системы содержали 10 мас. % макроциклического компонента и 90% мас. жидкокристаллической матрицы. Температуры фазовых переходов бинарных систем определяли методом визуального политермического анализа, а типы мезофаз исследуемых систем – методом термополяризационной микроскопии (табл. 1).

Газохроматографический эксперимент проводили в изотермическом режиме в интервале температур 90–150°C, соответствующем смектическим (S_A) мезофазам исследованных бинарных сорбентов.

Основной экспериментально определяемой характеристикой являлся удельный объем удерживания сорбатов V_g^T (см³/г) при температуре исследования:

$$V_g^T = \frac{(t_R - t_M)F_C j_3^2}{W_s} = \frac{(t_R - t_M)F_{P,T_c}}{W_s}, \quad (1)$$

где t_R и t_M – времена удерживания сорбата и несорбирующегося вещества, соответственно; W_s – масса неподвижной жидкой фазы; $F_C = F_{P,T_c}$ – объемная скорость на выходе из колонки при атмосферном давлении P_a и температуре колонки T_c , $F_{P,T_c} = F_C j_3^2$ – средняя объемная скорость газонесителя в колонке [14]; j_3^2 – коэффициент Джеймса–Мартина.

Относительное изменение удерживания θ сорбатов за счет внесения в ЖК матрицу макроциклической добавки (10 мас. %) определяли по уравнению:

$$\theta = \left(V_{g,LC-CD}^T - V_{g,LC}^T \right) \times 100 / V_{g,LC}^T, \quad (2)$$

где $V_{g,LC-CD}^T$, $V_{g,LC}^T$ – удельные объемы удерживания на колонке с бинарной неподвижной фазой и исходной ЖК матрицей, соответственно.

Таблица 1. Строение заместителя в молекуле β-ЦД, температуры фазовых переходов и типы образующихся мезофаз ЖК систем

№	ЖК система	Строение заместителя	Температуры фазовых переходов, °С
1	ГПОФАБ*	—	$C\ 98\ S_A\ 135\ N\ 141\ I$
2	ГПОФАБ – β-ЦД**	$R_{2,3,6} = -H$	$C\ 90\ S_A\ 142\ I$
3	ГПОФАБ – Ac-Ts-β-ЦД***	$R_{2,3} = -COCH_3$ $R_6 = -SO_2C_7H_7$	$C\ 100\ S_A\ 160\ N\ 175\ I$
4	ГПОФАБ – Me _{2,6} -β-ЦД****	$R_{2,6} = -CH_3$ $R_3 = -H$	$C\ 105\ S_A\ 140\ I$
5	ГПОФАБ – Ac _{87%} -β-ЦД***	$R_{2,3} = -H, -COCH_3$ $R_6 = -COCH_3$	$C\ 100\ S_A\ 130\ I$
6	ГПОФАБ – Ac-β-ЦД****	$R_{2,3,6} = -COCH_3$	$C\ 100\ S_A\ 140\ I$

* ГПОФАБ синтезирован на кафедре химии и технологии высокомолекулярных соединений ФГБОУ ВПО “Ивановский государственный химико-технологический университет”.
 ** β-ЦД производство Acros Organics.
 *** Ac-Ts-β-ЦД и Ac_{87%}-β-ЦД синтезированы д.х.н. З.П. Белоусовой, Самарский университет.
 **** Me_{2,6}-β-ЦД производство Sigma-Aldrich.
 ***** Ac-β-ЦД синтезирован д.х.н. С.А. Кувшиновой, ИГХТУ.

Сорбционное перераспределение сорбатов в системе “газ–неподвижная жидкая фаза” в изобарно-изотермических условиях ($P, T = const, P$ – общее давление в двухфазной системе, атм) характеризовали безразмерной константой сорбции $K_{sp} = P/K_H$ ($P = P_{st} = 1$ атм, K_H – константа Генри десорбции, $K_H = \lim(p_i/x_{i,L})_{x_{i,L} \rightarrow 0}$). Взаимосвязь K_H с V_g^T в условиях линейной равновесной модели ГЖХ дана в работе [15]:

$$V_g^T = RT_c / (K_H M_L), \quad (3)$$

где M_L – молярная масса неподвижной жидкой фазы, R – газовая постоянная (82.057 (см³ атм) моль⁻¹ К⁻¹).

На основании линейных зависимостей $\ln K_{sp} = -\Delta_{sp} \bar{H}_i^0 / RT + \Delta_{sp} \bar{S}_i^0 / R$, полученных для i -го сорбата в мезофазе (S_A) сорбента, рассчитывали средние значения энтальпии и энтропии сорбции в температурном интервале этой мезофазы.

Для оценки возможности комплексообразования “сорбат–макроцикл” рассчитывали изменение термодинамических функций на колонках с бинарным сорбентом и исходным жидким кристаллом:

$$\Delta(\Delta_{sp} \bar{H}_i^0) = \Delta_{sp} \bar{H}_{i,LC-CD}^0 - \Delta_{sp} \bar{H}_{i,LC}^0, \quad (4)$$

$$\Delta(\Delta_{sp} \bar{S}_i^0) = \Delta_{sp} \bar{S}_{i,LC-CD}^0 - \Delta_{sp} \bar{S}_{i,LC}^0. \quad (5)$$

Факторы разделения изомеров $\alpha_{1/2}$ рассчитывали, как отношение их удельных объемов удерживания (изомер 1 элюируется из колонки после изомера 2).

В качестве сорбатов использовали 26 органических соединений классов углеводов и спиртов, включая структурные и оптические изомеры.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Метод поляризационной микроскопии показал, что внесение исследуемых макроциклов в ГПОФАБ не приводит к изменению типа мезофазы; во всех системах сохраняется S_A фаза, однако исчезает нематическая (N) фаза, за исключением системы “ГПОФАБ–Ac-Ts-β-ЦД” (табл. 1). ГПОФАБ характеризуется веерообразной текстурой S_A фазы (рис. 1а), которая сохраняется при внесении в жидкокристаллическую матрицу Me_{2,6}-β-ЦД (рис. 1б), Ac_{87%}-β-ЦД (рис. 1в) и Ac-β-ЦД (рис. 1г). При внесении в жидкокристаллическую матрицу незамещенного β-ЦД и Ac-Ts-β-ЦД типичная веерообразная текстура превращается в полигональную за счет сольватации (рис. 1д и 1е). Гидрокси- и тозилные группы макроциклов способны к взаимодействию с полярными терминальными заместителями ГПОФАБ, что приводит к выстраиванию ЖК слоев вокруг молекул циклодекстринов, формируя упорядоченную доменную структуру. Менее полярные ацетильные и метокси-группы слабее взаимодействуют с полярными концевыми группами ЖК, поэтому для бинарных систем “ГПОФАБ–Me_{2,6}-β-ЦД”, “ГПОФАБ–Ac_{87%}-β-ЦД” и “ГПОФАБ Ac-β-ЦД” сольватационные эффекты “ЖК-макроцикл” проявляются в меньшей степени и для них сохраняется классическая веерная текстура. Таким образом, природа заместителя в молекуле β-ЦД влияет на проявление сольватационных взаимодействий между ЖК

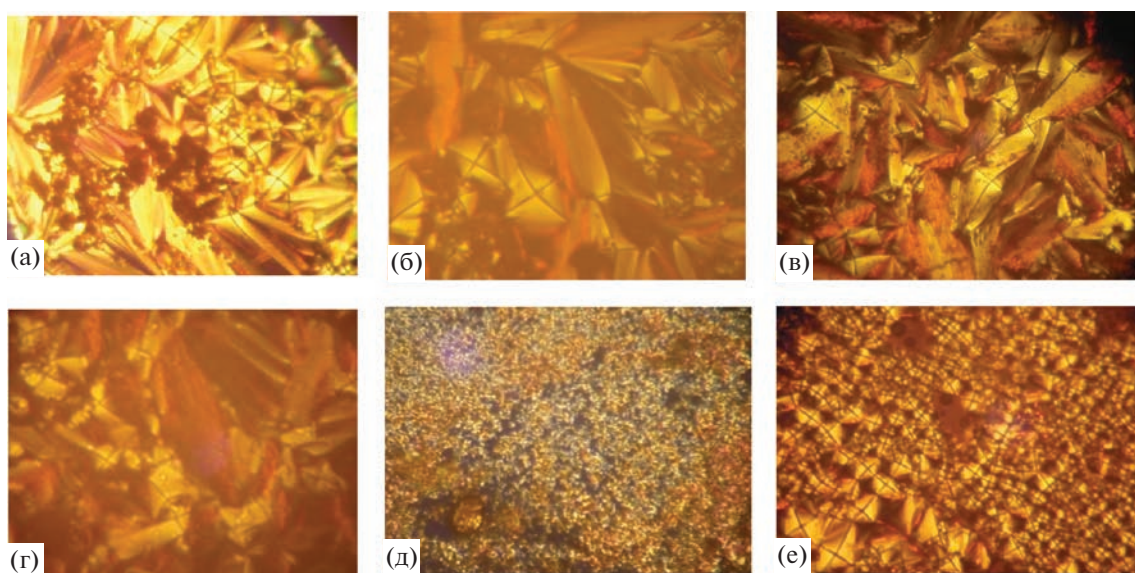


Рис. 1. Текстуры смектических S_A фаз исследуемых ЖК-систем: конфокальная (вереообразная) текстура ГПОФАБ (а), “ГПОФАБ– $Me_{2,6}$ - β -ЦД” (б), “ГПОФАБ– $Ac_{87\%}$ - β -ЦД” (в) и “ГПОФАБ– Ac - β -ЦД” (г); конфокальная (полигональная) текстура “ГПОФАБ– β -ЦД” (д) и “ГПОФАБ– Ac - Ts - β -ЦД” (е).

и макроциклической добавкой, что должно находить отражение в изменении сорбционных свойств исследованных композиционных супрамолекулярных сорбентов.

Известно, что жидкокристаллические сорбенты в связи с высокой упорядоченностью мезофазы проявляют высокую структурную селективность, причем селективность супрамолекулярного ГПОФАБ ($\alpha_{п/м} = 1.163$ при $100^\circ C$) выше, чем “классических” ЖК-сорбентов. При внесении в жидкокристаллическую матрицу метилированных и ацетилированных производных β -ЦД, содержащих малополярные объемные заместители, значения *para*-*meta*-селективности смешанных S_A мезофаз несколько уменьшаются вследствие падения параметра порядка ЖК матрицы за счет нарушения ассоциированной структуры смектика молекулами данных макроциклов. Причем наименьшие значения $\alpha_{п/м}$ наблюдаются в случае системы с добавкой полностью замещенного производного β -ЦД и они возрастают по мере уменьшения степени замещения β -ЦД в ряду: Ac - β -ЦД \rightarrow $Ac_{87\%}$ - β -ЦД \rightarrow $Me_{2,6}$ - β -ЦД ($\alpha_{п/м}$: $1.055 \rightarrow 1.074 \rightarrow 1.108$ при $100^\circ C$). Системы “ГПОФАБ– β -ЦД” и “ГПОФАБ– Ac - Ts - β -ЦД”, в которых наблюдается сольватация “ЖК–макроцикл”, характеризуются повышенными по сравнению с исходным ЖК сорбентом значениями $\alpha_{п/м}$ (1.132 и 1.182 соответственно).

Сопоставление удерживания органических соединений композиционными сорбентами и исходным ЖК (табл. 2, 3) показало, что для систем с сольватационным эффектом (“ГПОФАБ– β -ЦД”

и “ГПОФАБ– Ac - Ts - β -ЦД”) наблюдается снижение удерживания ($\theta < 0$) для всех сорбатов, за исключением предельных углеводородов. В случае композиционных сорбентов “ГПОФАБ– $Me_{2,6}$ - β -ЦД”, “ГПОФАБ– $Ac_{87\%}$ - β -ЦД” и “ГПОФАБ– Ac - β -ЦД” удерживание возрастает ($\theta > 0$) для всех исследованных органических соединений (табл. 3) вследствие внесения макроцикла в жидкокристаллическую матрицу. Это наглядно продемонстрировано на примере *para*-ксилола (рис. 2) и пропанола-1 (рис. 3). Анализ и сопоставление термодинамических функций сорбции бинарными сорбентами и исходной ЖК матрицей позволяет установить причины изменения хроматографического удерживания и оценить возможность комплексообразования с макроциклом. Так, например, для *para*-ксилола сопоставление термодинамических функций сорбции (рис. 4) изученными сорбентами показывает, что в случае добавок β -ЦД и Ac - Ts - β -ЦД наблюдается увеличение энтальпии сорбции по модулю ($\Delta(\Delta_{sp} \bar{H}_i^0) < 0$) по сравнению с исходным ГПОФАБ, что говорит об усилении взаимодействий молекул сорбата с компонентами этих двух смешанных S_A фаз. Более сильное падение энтропии при сорбции *para*-ксилола бинарными сорбентами “ГПОФАБ– β -ЦД” и “ГПОФАБ– Ac - Ts - β -ЦД” ($\Delta(\Delta_{sp} \bar{S}_i^0) < 0$) по сравнению с индивидуальным ГПОФАБ приводит к уменьшению удерживания (< 0), что косвенно указывает на его локализацию в полости макроциклов. Внесение добавок ацетилированных и частично метилированного производных β -ЦД

Таблица 2. Удельный объем удерживания и термодинамические характеристики сорбции

№	Сорбат	V_g^T , см ³ /г (110°C)			$-\Delta_{sp}\bar{H}_i^0$, кДж/моль			$-\Delta_{sp}\bar{S}_i^0$, Дж/(моль К)		
		ГПОФАБ	ГПОФАБ – β -ЦД	ГПОФАБ – Ас-Тs- β -ЦД	ГПОФАБ	ГПОФАБ – β -ЦД	ГПОФАБ – Ас-Тs- β -ЦД	ГПОФАБ	ГПОФАБ – β -ЦД	ГПОФАБ – Ас-Тs- β -ЦД
1	<i>n</i> -Нонан	5.2	5.4	10.4	20.6	22.8	16.1	79.3	84	60.8
2	<i>n</i> -Декан	9.2	10.2	21.9	27.3	26.3	20.8	92.0	88	67.3
3	<i>n</i> -Ундекан	13.5	17.0	36.4	27.4	33.9	26.9	89.0	104	78.4
4	<i>n</i> -Додекан	26.1	31.2	62.6	34.8	40.1	29.3	103.0	115	80.4
5	(+)-Камфен	9.5	6.1	12.0	19.3	26.4	25.1	70.7	92	83.1
6	(-)-Камфен	9.5	5.9	13.0	19.3	25.1	26.3	70.7	89	85.8
7	(+)- α -Пинен	8.4	–	8.5	20.5	–	21.2	75.0	–	75.8
8	(-)- α -Пинен	8.4	–	8.4	20.5	–	23.3	75.0	–	81.5
9	(+)-Лимонен	28.8	19.5	23.2	17.8	20.8	10.8	57.7	68	40.5
10	(-)-Лимонен	28.8	19.8	23.2	17.8	20.8	10.8	57.7	68	40.5
11	<i>n</i> -Ксилол	21.0	15.2	21.0	18.7	22.2	25.2	62.4	74	78.6
12	<i>m</i> -Ксилол	19.1	13.8	17.7	16.4	21.7	21.5	57.4	73	70.4
13	<i>o</i> -Ксилол	23.6	17.2	21.3	17.3	21.5	27.2	58.1	71	82.9
14	Бензол	6.8	–	5.5	24.8	–	20.9	88.2	–	78.4
15	Толуол	10.2	6.1	7.0	24.2	14.9	17.6	82.7	62	67.8
16	Этилбензол	15.7	8.9	10.7	19.5	18.5	16.0	67.1	69	60.1
17	Пропанол-1	8.9	6.1	5.7	24.0	30.9	18.6	83.8	104	71.9
18	Бутанол-1	15.4	9.8	10.3	24.8	30.3	14.7	81.2	98	57.3
19	Пентанол-1	23.0	12.9	19.4	27.7	24.6	18.4	85.4	82	62.0
20	Гексанол-1	62.4	–	36.4	28.6	–	25.1	79.1	–	74.2
21	Гептанол-1	105.2	–	57.7	32.3	–	26.9	84.8	–	74.8
22	Пропанол-2	4.4	3.0	2.8	18.3	27.6	13.2	74.7	101	63.1
23	2-Метилпропанол-1	8.2	5.8	5.3	26.2	22.8	8.4	90.0	84	46.7
24	3-Метилбутанол-1	12.4	6.9	9.5	26.1	11.7	10.9	86.1	53	47.9
25	(+)-Ментол	244.4	104.6	107.4	26.2	31.0	23.8	61.8	81	62.1
26	(-)-Ментол	244.4	104.5	106.7	26.2	31.3	23.7	61.8	81	61.8

Таблица 3. Удельный объем удерживания и термодинамические характеристики сорбции

№	Сорбат	V_g^T , см ³ /г (110°С)			$-\Delta_{sp}\bar{H}_i^0$, кДж/моль			$-\Delta_{sp}\bar{S}_i^0$, Дж/(моль К)		
		ГПОФАБ – Ме _{2,6} -β-ЦД	ГПОФАБ – Ас _{87%} -β-ЦД	ГПОФАБ – Ас-β-ЦД	ГПОФАБ – Ме _{2,6} -β-ЦД	ГПОФАБ – Ас _{87%} -β-ЦД	ГПОФАБ – Ас-β-ЦД	ГПОФАБ – Ме _{2,6} -β-ЦД	ГПОФАБ – Ас _{87%} -β-ЦД	ГПОФАБ – Ас-β-ЦД
1	<i>n</i> -Нонан	6.9	8.7	8.9	18.9	14.9	18.8	71.7	59.2	69.3
2	<i>n</i> -Декан	12.7	14.4	16.7	22.1	17.6	20.5	75.0	62.2	68.6
3	<i>n</i> -Ундекан	22.2	22.0	28.8	24.5	19.8	24.1	76.7	64.2	73.3
4	<i>n</i> -Додекан	41.1	33.0	52.2	30.5	24.5	27.9	87.2	73.1	78.2
5	(+)-Камфен	17.2	19.5	23.6	10.9	9.0	16.4	44.1	37.4	55.0
6	(-)-Камфен	16.6	18.9	23.4	10.6	10.0	16.5	43.6	40.1	55.4
7	(+)-α-Пинен	9.1	11.5	12.7	9.8	–	8.5	45.7	–	39.4
8	(-)-α-Пинен	8.9	12.6	13.1	10.0	–	9.2	46.4	–	41.0
9	(+)-Лимонен	42.0	42.0	50.9	22.3	11.6	24.8	65.8	37.8	70.3
10	(-)-Лимонен	43.3	42.7	49.6	23.5	13.5	23.2	68.5	42.5	66.6
11	<i>n</i> -Ксилол	26.6	32.6	35.2	17.2	16.0	15.2	56.0	51.2	48.6
12	<i>m</i> -Ксилол	24.0	31.1	33.5	14.7	12.9	13.5	50.4	43.4	44.4
13	<i>o</i> -Ксилол	31.6	39.4	41.8	18.2	11.7	14.6	57.3	38.2	45.4
14	Бензол	10.7	–	9.3	13.9	–	30.8	55.0	–	100.3
15	Толуол	14.8	–	17.6	8.5	–	23.0	38.1	–	74.5
16	Этилбензол	27.8	–	27.5	19.6	–	18.2	62.2	–	58.0
17	Пропанол-1	14.2	13.5	18.5	18.4	26.3	29.4	64.6	85.4	90.8
18	Бутанол-1	24.0	23.1	35.0	19.6	28.5	22.5	63.3	86.9	67.6
19	Пентанол-1	41.2	40.7	59.0	21.8	29.6	23.0	64.4	85.0	64.4
20	Гексанол-1	70.2	–	99.0	23.5	–	25.7	64.4	–	67.3
21	Гептанол-1	128.8	–	174.9	29.2	–	29.1	74.3	–	71.5
22	Пропанол-2	7.3	6.6	10.2	23.9	26.1	24.8	84.2	90.8	83.7
23	2-Метилпропанол-1	15.0	13.9	23.9	26.1	26.4	21.6	83.7	85.3	68.5
24	3-Метилбутанол-1	29.0	28.2	42.2	28.0	27.5	20.5	83.3	82.4	60.7
25	(+)-Ментол	417.4	408.9	479.4	48.2	30.8	40.4	114.2	68.6	92.5
26	(-)-Ментол	412.6	402.0	476.7	48.9	31.3	40.3	116.2	70.2	92.5

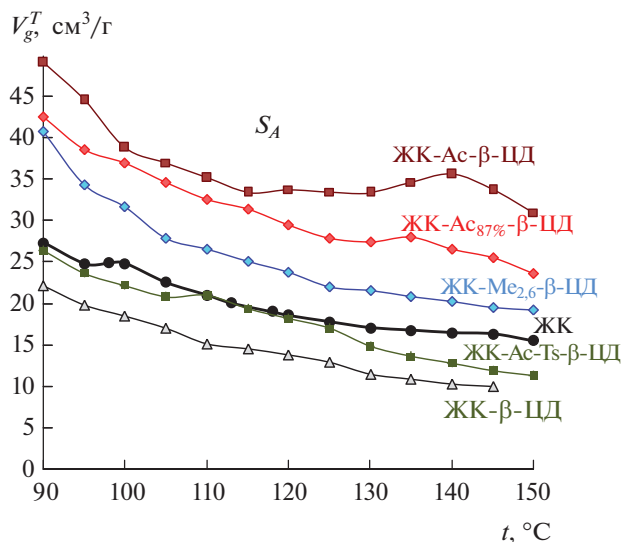


Рис. 2. Температурные зависимости V_g^T *n*-ксилола на колонках с “чистым” ГПОФАБ и бинарными сорбентами.

приводит к ослаблению взаимодействий *para*-ксилола со смешанными S_A фазами ($\Delta(\Delta_{sp}\bar{H}_i^0) > 0$), поэтому увеличение удерживания ($\theta > 0$) связано с влиянием энтропийного фактора ($\Delta(\Delta_{sp}\bar{S}_i^0) > 0$), обусловленного уменьшением ориентационной упорядоченности жидкокристаллической матрицы и наличием полости.

Закономерности влияния природы заместителя и степени замещения в молекуле производного β -циклодекстрина, установленные для *para*-ксилола, практически совпадают с найденными для терпенового углеводорода камфена. Так, например, возможность комплексообразования по типу “гость–хозяин” этого углеводорода в бинарном сольватированном сорбенте “ГПОФАБ–Ас-Тs- β -ЦД” подтверждается тем, что для его оптических изомеров $\Delta(\Delta_{sp}\bar{H}_i^0) < 0$ (табл. 2), а их температурные зависимости удерживания различаются в широком интервале смектической S_A фазы, что обеспечивает умеренно выраженную энантиоселективность ($\alpha_{п/м} = 1.070$ при 130°C, рис. 5).

В случае пропанола-1 (рис. 6) уменьшение удерживания ($\theta < 0$) на сорбенте “ГПОФАБ–Ас-Тs- β -ЦД” вызвано ослаблением его взаимодействия с ЖК матрицей и макроциклом ($\Delta(\Delta_{sp}\bar{H}_i^0) > 0$) вследствие сольватированной структуры сорбента. Такая структура сорбента препятствует осуществлению ориентационных и специфических взаимодействий молекул спирта с компонентами сорбента. Поэтому, например, для изомеров ментола, так же как и для пропанола-1, $\Delta(\Delta_{sp}\bar{H}_i^0) > 0$ и

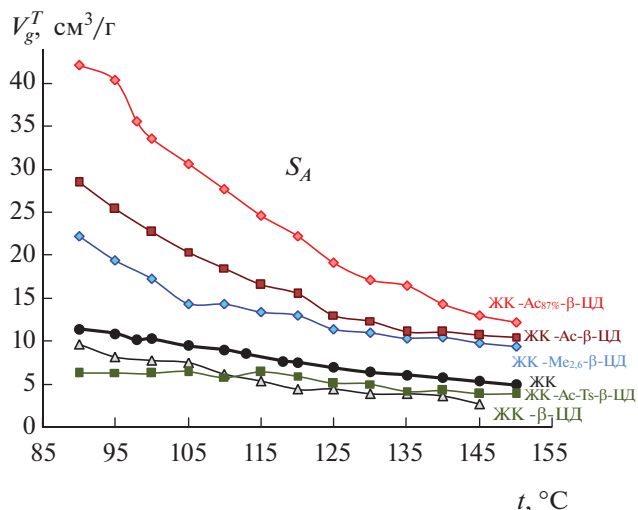


Рис. 3. Температурные зависимости V_g^T пропанола-1 на колонках с “чистым” ГПОФАБ и бинарными сорбентами.

энантиоселективность реализуется только вблизи температуры плавления (рис. 7).

Уменьшение энтальпии сорбции пропанола-1 ($\Delta(\Delta_{sp}\bar{H}_i^0) > 0$) наблюдается и при внесении в ГПОФАБ $Me_{2,6}$ - β -ЦД, а увеличение его удерживания ($\theta > 0$) обусловлено меньшим падением энтропии при сорбции на этом менее ассоциированном сорбенте по сравнению с исходным ЖК ($\Delta(\Delta_{sp}\bar{S}_i^0) > 0$). Увеличение удерживания пропанола-1 ($\theta > 0$) на композиционных сорбентах с добавками ацетилированных производных сопровождается возрастанием энтальпии сорбции ($\Delta(\Delta_{sp}\bar{H}_i^0) < 0$) и энтропии ($\Delta(\Delta_{sp}\bar{S}_i^0) < 0$), что косвенно указывает на возможность как внешне-сферного, так и иклюдзионного комплексообразования “сорбат–макроцикл” в этих системах для пропанола-1.

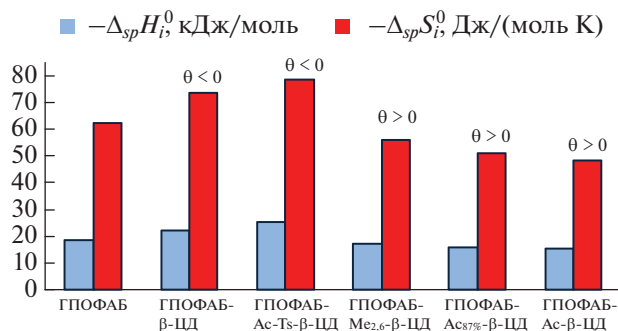


Рис. 4. Стандартные термодинамические функции сорбции *n*-ксилола S_A мезофазами ГПОФАБ и бинарных сорбентов на его основе.

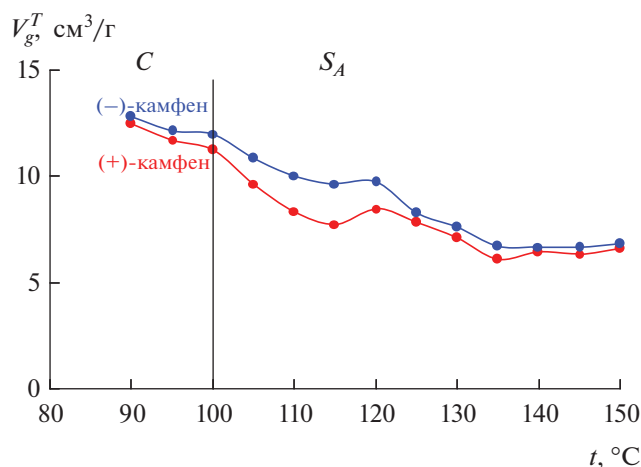


Рис. 5. Температурные зависимости V_g^T оптических изомеров камфена на колонке с неподвижной фазой “ГПОФАБ–Ас-Ts-β-ЦД”.

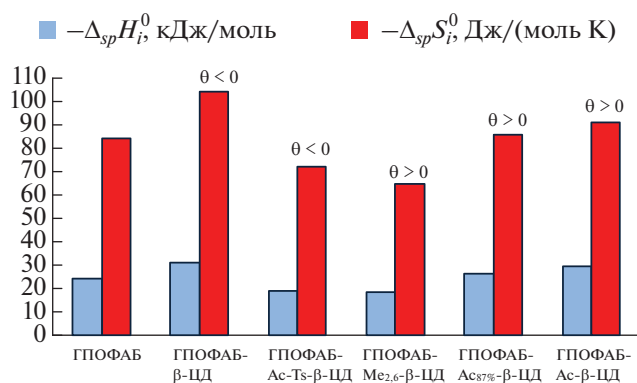


Рис. 6. Стандартные термодинамические функции сорбции пропанола-1 S_A мезофазами ГПОФАБ и бинарных сорбентов на его основе.

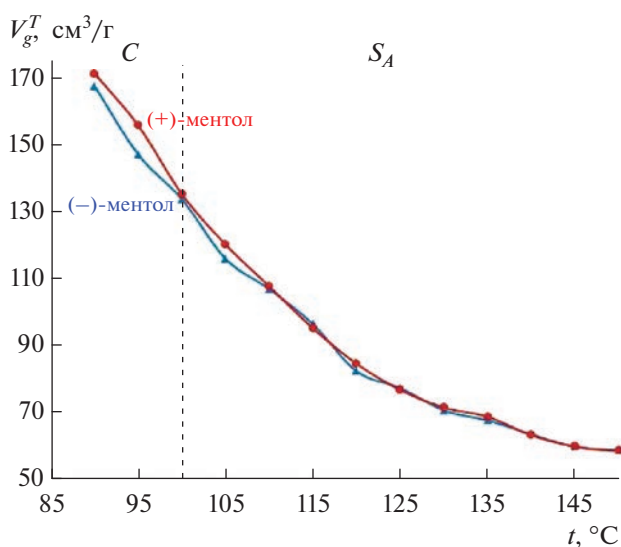


Рис. 7. Температурные зависимости V_g^T оптических изомеров ментола на колонке с неподвижной фазой “ГПОФАБ–Ас-Ts-β-ЦД”.

Для указанных сорбентов аналогичные закономерности наблюдаются и для ряда других полярных соединений, в частности для оптических изомеров ментола, что обеспечивает проявление ими энантиоселективности не только по отношению к малополярным оптическим изомерам, но и к полярным энантиомерам.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом газовой хроматографии и поляризационной микроскопии изучено влияние природы заместителей в молекуле β-ЦД на мезоморфные, сорбционные и изомер-селективные свойства бинарных сорбентов на основе смектико-нематического супрамолекулярного жидкого кристалла ГПОФАБ и четырех производных β-ЦД. Установлено, что для сорбента “ГПОФАБ–Ас-Ts-β-ЦД”, так же как и для ранее изученного сорбента “ГПОФАБ–ЦД”, в смешанной S_A фазе ярко выражены сольватационные эффекты ЖК–макроцикл, что является причиной уменьшения удерживания сорбатов (за исключением *n*-алканов), повышения *para-meta*-селективности, ограниченной возможности внешнесферного комплексобразования (с заместителями) при сохранении внутрисферного – с полостью макроцикла. Обе рассмотренные системы в температурном интервале смешанной S_A мезофазы показали умеренно выраженные энантиоселективные свойства только по отношению к малополярным энантиомерам.

Внесение в ГПОФАБ $Me_{2,6}$ -β-ЦД, $Ac_{87\%}$ -β-ЦД и Ac -β-ЦД приводит к увеличению удерживания большинства сорбатов и понижению структурной *para-meta*-селективности по сравнению с исходным ГПОФАБ, что свидетельствует об отсутствии сольватации ЖК–макроцикл и уменьшения степени ассоциации ЖК–ЖК матричного компонента сорбента. Рост удерживания увеличивается в ряду добавок Ac -β-ЦД → $Ac_{87\%}$ -β-ЦД → $Me_{2,6}$ -β-ЦД. Эти сорбенты проявляют умеренно выраженные энантиоселективные свойства не только по отношению к малополярным оптическим изомерам (за счет внутрисферного комплексобразования), но и по отношению к полярным энантиомерам, в том числе за счет образования внешнесферных комплексов с незамещенными ОН-группами в молекулах макроциклов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Grajek H., Witkiewicz Z., Purchała M., Drzewin'ski W. // Chromatographia. 2016. V. 79. P. 1217–1245.
2. Ocak H., Mutlu-Yanic S., Cakar F., Bilgin-Eran B., Guzzeller D., Karaman F., Cankurtaran O. // J. Molecular Liquids. 2016. V. 223. P. 861–867.
3. Vaňkátová P., Kubičková A., Kalíková K. // J. Chromatography A. 2022. V. 1673. P. 463074.

4. *Кувшинова С.А., Кувшинов Г.А., Койфман О.И.* // Журн. аналит. химии. 2017. Т. 72. № 12. С. 1084–1092.
5. *Кувшинова С.А., Литов К.М., Кувшинов Г.В., Новиков И.В., Александрыйский В.В., Бурмистров В.А., Койфман О.И.* // Журн. общ. химии. 2016. Т. 86. № 7. С. 1156–1163.
6. *Кувшинов Г.В., Литов К.М., Кувшинова С.А., Койфман О.И.* // Жидк. крист. и их практич. использ. 2017. Т. 17. № 2. С. 42–50.
7. *Онучак Л.А., Уколова Д.А., Бурматнова Т.С., Кураева Ю.Г., Кувшинова С.А., Бурмистров В.А., Степанова Р.Ф.* // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. № 1. С. 121–128.
8. *Тугарёва Д.А., Онучак Л.А., Капралова Т.С., Кураева Ю.Г., Кувшинова С.А., Бурмистров В.А.* // Жидк. крист. и их практич. использ. 2015. Т. 15. № 1. С. 81–90.
9. *Онучак Л.А., Тугарёва Д.А., Капралова Т.С., Кураева Ю.Г., Кувшинова С.А., Бурмистров В.А.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2015. Т. 51. № 6. С. 587–594.
10. *Тугарёва Д.А., Кураева Ю.Г., Онучак Л.А., Капралова Т.С., Кувшинова С.А., Бурмистров В.А.* // Жидк. крист. и их практич. использ. 2016. Т. 16. № 2. С. 52–61.
11. *Бурмистров В.А., Кареев В.Ю., Корженевский А.Б., Койфман О.И.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1986. Т. 29. № 4. С. 34–36.
12. *Кувшинова С.А., Завьялов А.В., Койфман О.И., Александрыйский В.В., Бурмистров В.А.* // Журн. орг. химии. 2004. Т. 40. № 8. С. 1161–1164.
13. *Кувшинова С.А., Бурмистров В.А., Фокин Д.С., Блохина С.В., Койфман О.И.* // Журн. аналит. химии. 2009. Т. 64. № 5. С. 521–524.
14. *Кудряшов С.Ю., Арутюнов Ю.И., Онучак Л.А.* // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 1. С. 107–112.
15. *Онучак Л.А., Кудряшов С.Ю., Арутюнов Ю.И., Даванков В.А.* // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 8. С. 1493–1498.

МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 541.183

ВЛИЯНИЕ ИМИДАЗОЛИЕВЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ
НА ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ НЕКОТОРЫХ
АРОМАТИЧЕСКИХ КИСЛОТ В УСЛОВИЯХ ОФ ВЭЖХ

© 2023 г. В. М. Разницына^а, *, Р. В. Шафигулин^а, К. Ю. Виноградов^а, А. В. Буланова^а

^аСамарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева,
ул. Московское шоссе, 34, Самара, 443086 Россия

*e-mail: v_raznitsyna@mail.ru

Поступила в редакцию 17.04.2023 г.

После доработки 24.04.2023 г.

Принята к публикации 10.05.2023 г.

Методом обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии (ОФ ВЭЖХ) изучены некоторые особенности хроматографического удерживания полярных ароматических кислот (галловая, феруловая, бензойная и салициловая) на гексадецилсиликагеле из водно-ацетонитрильных элюентов, содержащих имидазолиевые ионные жидкости (ИЖ). Использовали следующие ИЖ – 1-бутил-3-метилимидазолий бромид [C₄MIM][Br], 1-гексил-3-метилимидазолий бромид [C₆MIM][Br], 1-децил-3-метилимидазолий бромид [C₁₀MIM][Br], 1-метил-3-октилимидазолий бромид [MC₈IM][Br]. Изучены зависимости удерживания от структуры имидазолиевых ИЖ и ароматических кислот. На основании температурных зависимостей фактора удерживания рассчитаны термодинамические характеристики процесса сорбции (стандартная энтальпия и энтропийная составляющая). Проведен анализ полученных термодинамических характеристик сорбции, и показано влияние структуры ИЖ и сорбата на их величины. Проанализированы компенсационные зависимости между энтальпией и энтропийной составляющей сорбции исследуемых ароматических кислот.

Ключевые слова: имидазолиевые ионные жидкости, обращенно-фазовая ВЭЖХ, гексадецилсиликагель, сорбция из жидких растворов, ароматические кислоты

DOI: 10.31857/S0044185623700754, **EDN:** HVJUTI

ВВЕДЕНИЕ

Органические кислоты содержатся во многих фруктах и лекарственных растениях и относятся к биологически активным соединениям (БАС) с выраженными противовоспалительными, антиоксидантными и антибактериальными свойствами [1, 2]. Благодаря их широкому распространению и богатому спектру фармакологической активности, органические кислоты являются действующими веществами многих лекарственных препаратов, а также находят применение в пищевой, косметической промышленности, сельском хозяйстве [3–6]. Для определения качественного и количественного состава ароматических кислот в экстрактах лекарственного растительного сырья (ЛРС) и дальнейшего их извлечения предпочтительно используют обращенно-фазовую высокоэффективную жидкостную хроматографию (ОФ ВЭЖХ). При разработке методов ВЭЖХ-определения ароматических кислот следует учитывать их склонность к диссоциации и малое удерживание на модифицированных алкильными группа-

ми силикагелевых сорбентах. Удерживание аналитов в ОФ ВЭЖХ зависит от многих факторов, включая как гидрофобность определяемых соединений, так и pH подвижной фазы [7]. Поэтому анализ органических кислот в условиях ОФ ВЭЖХ проводят в присутствии добавок в элюент, снижающих pH подвижной фазы и подавляющих диссоциацию карбоксильных групп целевых соединений, а, следовательно, увеличивающих их сорбцию [8, 9]. Помимо этого, использование буферных растворов, кислот и других добавок в элюент позволяет улучшить профили хроматографических пиков, а также облегчить совместное определение индивидуальных веществ в сложных многокомпонентных смесях [10].

В настоящее время одними из таких добавок в подвижную фазу являются ионные жидкости (ИЖ) – соли, имеющие температуру плавления ниже 100°C и состоящие только из ионов [11–14]. ИЖ отвечают требованиям зеленой химии, поэтому могут стать экологически безопасной альтернативой летучих органических растворителей

(ацетонитрила, метанола), используемых в хроматографии [15]. Кроме того, подвижные фазы, содержащие ИЖ, менее агрессивны по отношению к наиболее распространенным сорбентам в ОФ ВЭЖХ (силикагелям с привитыми алкильными группами) по сравнению с обычными добавками в элюент. Тем не менее, механизм удерживания с применением ИЖ сложный. В ОФ ВЭЖХ ИЖ используются в качестве модификаторов подвижных фаз, позволяя устанавливать гидрофобные, электростатические и другие специфические взаимодействия как с растворенными веществами, выступая в качестве ион-парных агентов, так и с неподвижной фазой, подавляя остаточные силанольные группы, расположенные на ней [12, 15, 16].

В литературе отмечены работы по улучшению разделения смеси адреналитических [17] и цитостатических [18] препаратов, фенольных соединений [19], изомеров аминобензойной кислоты в присутствии ИЖ [20, 21]. Помимо этого, ИЖ показали высокую эффективность при ВЭЖХ разделении хлорогеновой и кофейной кислот [22], изомеров фталевых кислот [23].

Использование ИЖ в качестве модификатора подвижных фаз представляет интерес не только с точки зрения аналитической химии, но и с точки зрения влияния их на изменение термодинамических параметров сорбции веществ. Термодинамика сорбции в системах с добавками ИЖ [24, 25] и без добавок [26–28] описана в ряде работ.

Целью настоящей работы являлось исследование хроматографического поведения и термодинамических особенностей сорбции некоторых ароматических кислот из водно-ацетонитрильных растворов, содержащих имидазолиевые ионные жидкости различной структуры, на гексадецилсиликагеле методом ОФ ВЭЖХ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Хроматографический эксперимент проводили в линейной области изотермы сорбции (области Генри), используя предельно разбавленные растворы ароматических кислот. Использовали микроколоночный жидкостный хроматограф “Милихром А-02” с УФ-спектрофотометрическим детектором и плунжерный насос высокого давления Varian ProStar. Детектирование осуществляли при длинах волн 254, 280 и 300 нм. Использовали хроматографическую колонку (120 × 2 мм), заполненную гексадецилсиликагелем марки Диасфер С₁₆ с размером зерна 5 мкм, удельной площадью поверхности 300 м²/г. Температура колонки поддерживалась с помощью твердотельного электрического термостата в диапазоне 35–55°C (±0,3°C). Хроматографическую колонку перед началом нового эксперимента тер-

мостатировали и промывали соответствующим рабочим элюентом. Элюентами являлись водно-ацетонитрильные смеси Н₂О/МеСН в объемном соотношении компонентов 75/25 об. % с добавками 0,1% трифторуксусной кислоты (ТФА) и имидазолиевых ионных жидкостей в количестве 2,64 ммоль/л – 1-бутил-3-метилимидазолий бромид [C₄МИМ][Br], 1-гексил-3-метилимидазолий бромид [C₆МИМ][Br], 1-децил-3-метилимидазолий бромид [C₁₀МИМ][Br], 1-метил-3-октилимидазолий бромид [МС₈ИМ][Br]. Перед проведением хроматографического анализа элюенты дегазировали на ультразвуковой установке марки “МЭЛФИЗ” для устранения пузырьков газа и более интенсивного перемешивания элюента. Объем вводимой пробы кислот – 20 мкл. Объемная скорость элюента составляла 100 мкл/мин. Свободный объем хроматографической колонки определяли по времени выхода системного пика. На основании первичных хроматографических данных рассчитывали факторы удерживания (*k*). В небольшом интервале температур в условиях ОФ ВЭЖХ зависимость ln*k* от 1/*T* линейна, и расчет стандартных термодинамических характеристик процесса перехода сорбата из объемной фазы в слой сорбента проводили по следующему уравнению, правомерность использования которого подтверждена в работах [29, 30]:

$$\ln k = \frac{-\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} + \ln \varphi, \quad (1)$$

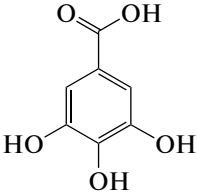
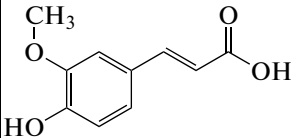
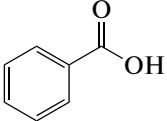
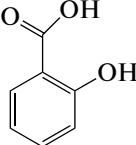
где ΔH° и ΔS° – изменение стандартной энтальпии и энтропии процесса перехода сорбата из объемного водно-ацетонитрильного раствора в фазу сорбента; φ – фазовое отношение хроматографической колонки, равное отношению объема сорбционной фазы к свободному объему колонки ($\varphi = V_s/V_M$); $\left(\frac{\Delta S^\circ}{R} + \ln \varphi\right) = A$ – энтропийная составляющая процесса (величина пропорциональная величине изменения стандартной энтропии). Погрешность расчета факторов удерживания не превышала 3%, а термодинамических величин не превышала 5%.

В экспериментах использовали коммерческие имидазолиевые ионные жидкости, приобретенные у фирм “Sigma-Aldrich”, “abcг” и “BLDpharm”.

В качестве сорбатов использовали коммерческие стандарты галловой, феруловой, бензойной и салициловой кислот фирмы “Sigma-Aldrich”.

Расчет молекулярных параметров ароматических кислот проводился путём квантово-химического моделирования структур молекул с последующей дополнительной обработкой оптимизированных структур. Квантово-химическое моделирование проводили при помощи программного обеспечения Gaussian 09 с применением базиса Aug-CC-pVTZ и учетом растворителя – аце-

Таблица 1. Структурные формулы и молекулярные дескрипторы исследуемых соединений

№	Название	Структура	Дипольный момент (μ), Дебай	Поляризуемость (α), Бор ³	Объем (V), Å ³	Площадь (S), Å ²
1	Галловая кислота		9.41	148.4	136.8	165.0
2	Феруловая кислота		7.10	222.4	177.0	213.8
3	Бензойная кислота		6.55	123.4	115.1	140.0
4	Салициловая кислота		5.95	131.3	120.1	144.3

тонитрила, методом SCRF. Создание входных файлов и визуализацию результатов проводили в программном обеспечении GaussView 6 и Chemcraft 1.8. Определение объема и площади молекул проводились в MoloVol. В табл. 1 приведены структура и молекулярные дескрипторы исследованных ароматических кислот.

В табл. 2 приведены структура и некоторые молекулярные параметры имидазолиевых ионных жидкостей.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Удерживание кислот в различных хроматографических системах с ИЖ

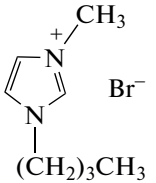
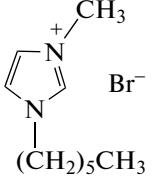
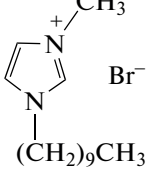
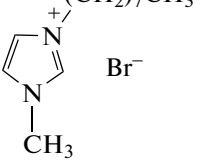
Анализ ароматических кислот в условиях ОФ ВЭЖХ является достаточно сложной задачей. В водно-ацетонитрильных элюентах они могут диссоциировать и находиться как в молекулярной, так и в ионной форме, что приводит к асимметрии их хроматографических пиков. Часто наблюдается слабая сорбция кислот на модифицированных кремнеземных сорбентах, связанная с остаточными немодифицированными силанольными группами матрицы. Для оптимизации процесса хроматографирования ароматических кислот в основном используются элюенты с добавками

сильных кислот и буферных растворов. В настоящей работе были изучены некоторые закономерности влияния имидазолиевых ИЖ на процесс удерживания ароматических кислот на гексадецилсиликагеле. В табл. 3 приведены факторы удерживания для четырех ароматических кислот в системах с различными по структуре имидазолиевыми ионными жидкостями.

Порядок выхода ароматических кислот не менялся в зависимости от структуры имидазолиевой ионной жидкости. На рис. 1 представлены зависимости между факторами удерживания во всех исследуемых системах и дипольным моментом ароматических кислот, а в табл. 4 приведены корреляционные уравнения этих зависимостей и их коэффициенты детерминации.

Наблюдается отличная корреляция фактора удерживания с величиной дипольного момента кислот во всех изучаемых хроматографических системах. Корреляции факторов удерживания с поляризуемостью, объемом и площадью поверхности молекул исследуемых ароматических кислот не наблюдается; вероятно, это связано с тем, что основной вклад в процесс перехода кислот из объемной фазы, содержащей ИЖ, в слой сорбента вносят специфические взаимодействия сорбатов с компонентами подвижной фазы.

Таблица 2. Структурные формулы и некоторые физико-химические параметры используемых ионных жидкостей

№	Название	Структурная формула	Молекулярная масса (Мг), г/моль	Т.пл., °С [31]	Плотность (ρ), г/см ³ [31]	LogP [32]	Rotable Bond Count [32]	Heavy Atom Count [32]	E _T (30), ккал моль ⁻¹ [33]
1	1-бутил-3-метилимидазолий бромид [C ₄ MIM][Br]		219.12	65–75	1.30 (25°C)	3.590	3	11	51.61
2	1-гексил-3-метилимидазолий бромид [C ₆ MIM][Br]		247.18	-54.9	1.23	4.728	5	13	50.5
3	1-децил-3-метилимидазолий бромид [C ₁₀ MIM][Br]		303.28	30	1.13 (25°C)	7.004	9	17	–
4	1-метил-3-октилимидазолий бромид [MC ₈ IM][Br]		275.23	-61.9	1.17	5.866	7	15	–

Галловая кислота в системе с водно-ацетонитрильной фазой без ионных жидкостей элюируется с мертвым объемом и не отделяется от системного пика. Это, вероятно, связано с высокой полярностью этой кислоты, что косвенно указывает на проявление сильных специфических взаимодействий между этим сорбатом и компонентами водно-ацетонитрильного элюента. При добавлении имидазолиевых ионных жидкостей галловая кислота начинает удерживаться на гексадецилсиликагеле, но также заметно меньше других кислот. Каких-либо закономерностей между удерживанием этой кислоты и структурой ионных жидкостей выявлено не было. Для других изучаемых ароматических кислот прослеживаются некоторые закономерности удерживания в системах с ИЖ, связанные с их различным строением. При введении в элюент имидазолиевых ион-

ных жидкостей, содержащих в первом положении гексильный и децильный заместители ([C₆MIM][Br] и [C₁₀MIM][Br]), наблюдается значительное усиление сорбции феруловой, бензойной и салициловой кислот. С увеличением алкильного заместителя в имидазольном кольце удерживание ароматических кислот на гексадецилсиликагеле возрастает. Это может быть обусловлено несколькими причинами: во-первых, – образованием ионных пар. ИЖ может играть роль ион-парного агента для ароматических кислот и образовывать ионные пары различной степени гидрофобности. С увеличением алкильного заместителя в имидазольном кольце ([C₆MIM][Br] и [C₁₀MIM][Br]) гидрофобность ионной пары будет увеличиваться, что приведет к усилению сорбции соответствующих ароматических кислот на гексадецилсиликагеле. Для ион-

ной жидкости с бутильным заместителем это не характерно, и удерживание кислот в системе с этой ИЖ несколько снижается относительно водно-ацетонитрильных элюентов без добавок ИЖ. Вероятно, что снижение удерживания в этом случае будет связано с конкурентной сорбцией между сильнополярными кислотами и достаточно гидрофобной $[C_4MIM][Br]$ в слое гексадецилсиликагеля.

Добавление в элюент ионной жидкости $[MC_8IM][Br]$ с длинным алкильным заместителем у азота в третьем положении имидазола также приводит к снижению удерживания ароматических кислот относительно системы с водно-ацетонитрильным элюентом без добавок ИЖ. По-видимому, октильный заместитель у заряженного положительно азота в третьем положении стерически затрудняет образование ионных пар с ароматическими кислотами. Таким образом, уменьшение удерживания кислот в системе с этой ИЖ происходит также за счет конкурентной сорбции между ними на границе раздела фаз.

Во-вторых, возможно блокирование ионными жидкостями немодифицированных силанольных групп гексадецилсиликагеля; это снижает воздействие силанольных групп на сильнополярные кислоты и приводит к усилению их сорбции на гидрофобной поверхности гексадецилсиликагеля. Блокировка силанольных групп ионными жидкостями снижается в элюентах с большим содержанием воды в элюенте. В этом случае алкильный заместитель гексадецилсиликагеля, вероятно, имеет жидкостно-подобную структуру, и силанольные группы становятся стерически малодоступными для ионных жидкостей [34].

В-третьих, возможен вариант динамического модифицирования ионными жидкостями гидрофобного сорбента [15]. Удерживание кислот в этом случае может быть обусловлено электростатическим взаимодействием, например, между карбоксильными группами кислот с положительно заряженными структурами ионных жидкостей на границе раздела фаз. Однако, в нашем случае для кислот в системах с ИЖ $[C_4MIM][Br]$ и $[MC_8IM][Br]$ это не реализуется, и относительно немодифицированных водно-ацетонитрильных фаз их удерживание снижается.

Термодинамические особенности сорбции ароматических кислот в хроматографических системах с имидазолиевыми ИЖ

Для более подробного изучения влияния ионных жидкостей на сорбцию ароматических кислот в ОФ ВЭЖХ целесообразно провести сравнительный анализ термодинамических характеристик процесса в присутствии и без ИЖ в водно-ацетонитрильном растворе. На основании линейного

Таблица 3. Факторы удерживания анализируемых кислот в изучаемых системах

Факторы удерживания k				
$H_2O/MeCN - 75/25$	№ сорбата*			
	1	2	3	4
45°C				
Без добавок ИЖ	—	1.04	1.75	2.45
$[C_4MIM][Br]$	0.25	0.96	1.72	2.37
$[C_6MIM][Br]$	0.27	1.09	1.93	2.64
$[C_{10}MIM][Br]$	0.25	1.38	2.19	3.08
$[MC_8IM][Br]$	0.27	0.93	1.73	2.39

* Номера сорбатов соответствуют табл. 1.

регрессионного анализа между фактором удерживания и температурой хроматографического эксперимента были рассчитаны стандартная энтальпия перехода сорбата из объемного раствора в слой сорбента и энтропийная составляющая процесса. На рис. 2 приведены температурные зависимости факторов удерживания исследуемых кислот для систем с различными по структуре имидазолиевыми ИЖ.

Зависимости характеризуются высокими коэффициентами детерминированности (более 0.98), что подтверждает достоверность полученных термодинамических характеристик. С увеличением температуры хроматографического эксперимента удерживание кислот закономерно уменьшается. На рис. 3 приведены сравнительные диаграммы стандартных энтальпий для кислот в изучаемых системах.

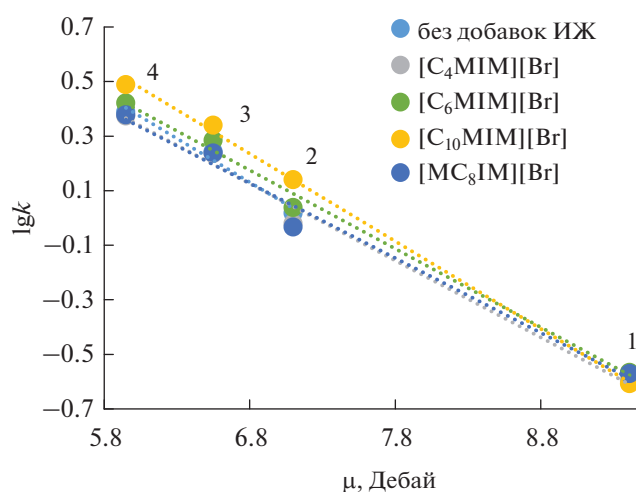


Рис. 1. Зависимости фактора удерживания кислот от величины дипольного момента в исследуемых хроматографических системах (температура эксперимента 45°C) (* Номера сорбатов соответствуют табл. 1).

Таблица 4. Корреляционные уравнения и коэффициенты детерминации

H ₂ O/MeCN – 75/25	Регрессионное уравнение	R ²
Без добавок ИЖ	$\lg k = -0.3209\mu + 2.3132$	0.98
[C ₄ MIM][Br]	$\lg k = -0.2963\mu + 2.2154$	0.99
[C ₆ MIM][Br]	$\lg k = -0.2995\mu + 2.2811$	0.99
[C ₁₀ MIM][Br]	$\lg k = -0.3338\mu + 2.5591$	1.00
[MC ₈ IM][Br]	$\lg k = -0.2880\mu + 2.1455$	0.99

Видно, что введение имидазолиевых ионных жидкостей в водно-ацетонитрильный элюент значительно изменяет стандартные энтальпии процесса перехода кислот из объемной фазы в слой сорбента. В ОФ ВЭЖХ значительный вклад в удерживание вносит процесс вытеснения молекул сорбатов в слой сорбента полярным структурированным водно-ацетонитрильным элюентом (гидрофобный эффект) [35]. Ионные жидкости, являясь солями, меняют ионную силу элюента; кроме того, происходит сольватация ионов ИЖ молекулами воды и модификатора (в нашем случае ацетонитрила). В зависимости от способности ионных жидкостей сольватироваться молекулами элюента возможна дополнительная структуризация или, напротив, деструктуризация элюента. Таким образом, системы с различными ионными жидкостями по-разному влияют на процесс вытеснения молекул ароматических кислот на гексадецилсиликагель. В ОФ ВЭЖХ стандартная энтальпия процесса является суммарной величиной, зависящей от процессов конкурентной сорбции, а также от сольватационно-десольватационных процессов в элюенте и на границе раздела фаз между сорбатом и компонентами системы. Системы с ионными жидкостями – многокомпонентные сложные системы, в которых возможны специфические взаимодействия между их компонентами.

Ниже приведен сравнительный анализ стандартных энтальпий для трех кислот (за исключением высокополярной галловой кислоты) в системах с различными ионными жидкостями. Энтальпия сорбции полярных феруловой и бензойной кислот в системе с [C₁₀MIM][Br] имеет самые низкие величины, что, вероятно, обусловлено образованием гидрофобных ионных пар [C₁₀MIM][Br] с этими кислотами. Образовавшиеся объемные ионные пары будут способствовать десорбции большого количества ацетонитрила с поверхности сорбента. Также вблизи поверхности сорбента будет происходить процесс десольватации ионной пары. Эти процессы могут привести к значительным энергетическим затратам и, соответственно, снижать суммарную энтальпию процесса, что согласуется с вышеприведенным анализом при сравнительной оценке значений фак-

торов удерживания для феруловой и бензойной кислот. Сорбция ароматических кислот из элюента, содержащего ИЖ [C₆MIM][Br], характеризуется высокими значениями стандартной энтальпии. Вероятность образования ионных пар этой ИЖ с этими кислотами высокая, опираясь на приведенный ранее анализ значений факторов удерживания исследуемых кислот в системе с этой ИЖ. Исходя из этого, можно предположить, что при сорбции на границе раздела фаз эта ионная пара будет ориентирована таким образом, что энергетические затраты при конкурентной сорбции будут минимальными. Высокие значения величин энтальпии сорбции этих двух кислот в системах с ИЖ [MC₈IM][Br] и [C₄MIM][Br], возможно, обусловлены тем, что эти ионные жидкости не образуют ионных пар и конкурируют за активные центры в слое сорбента только с молекулами кислот и элюента.

Для салициловой кислоты наблюдаются аналогичные закономерности в системах с тремя бромидными ИЖ – [C₁₀MIM][Br], [MC₈IM][Br], [C₆MIM][Br]. Минимальная энтальпия сорбции этой кислоты наблюдается в системе с ИЖ [C₄MIM][Br].

Энтальпийно-энтропийный компенсационный эффект

Термодинамические характеристики, определяющие процесс перехода сорбатов из элюента в слой сорбента в ОФ ВЭЖХ, можно выявить из компенсационных зависимостей между изменениями стандартных энтальпий и энтропий сорбции. В основном компенсационные зависимости наблюдаются для групп сорбатов, склонных к одному типу межмолекулярных взаимодействий, например, в ОФ ВЭЖХ это дисперсионные взаимодействия с неполярным сорбентом или процесс вытеснения их на границу раздела фаз сильно структурированным водно-ацетонитрильным элюентом. Однако реализация у сорбатов каких-либо специфических взаимодействий, например, с сорбентом или элюентом, приводит к нарушению линейности между стандартными термодинамическими величинами (энтальпией и энтропией). Добавление в водно-ацетонитрильный элюент

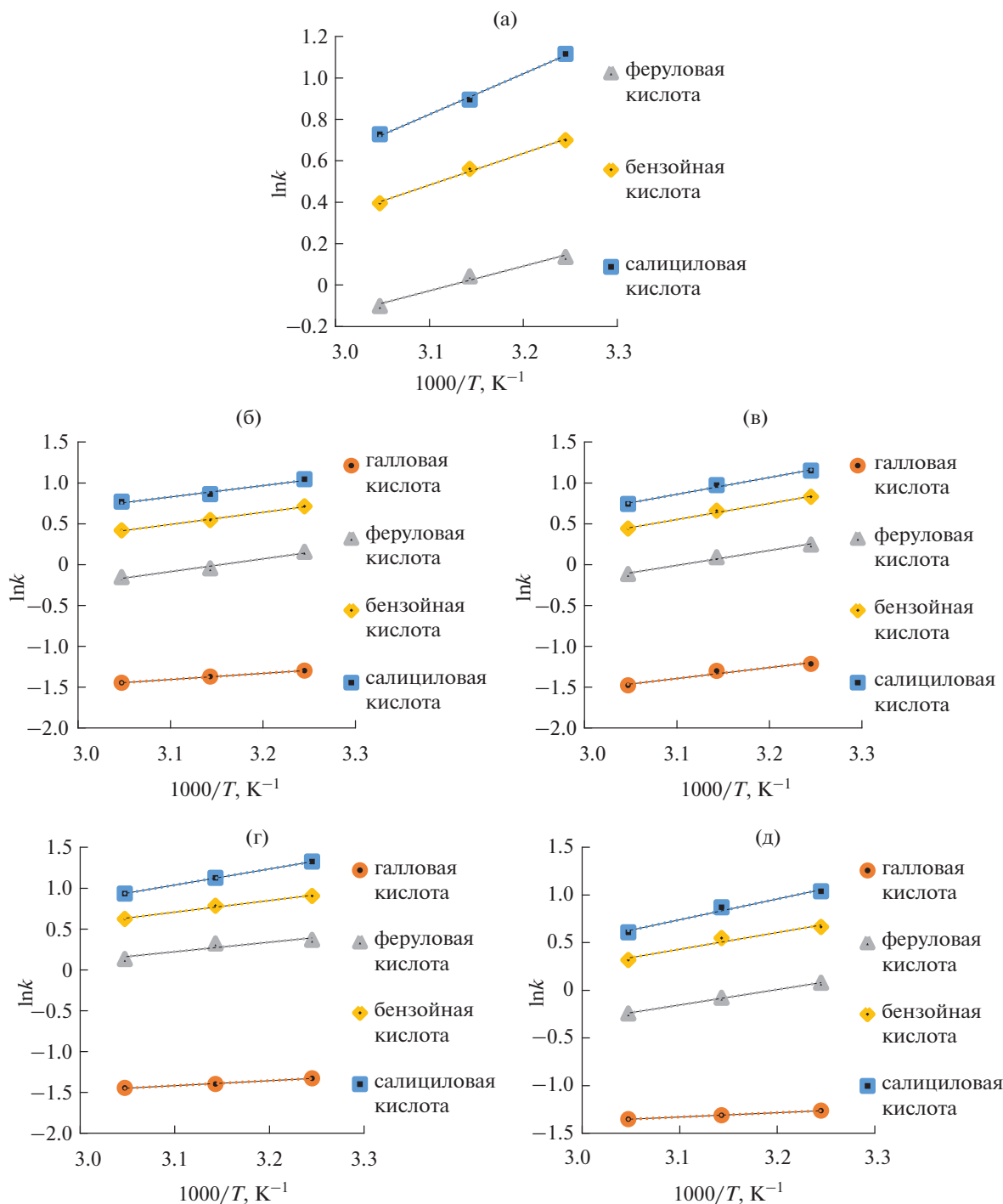


Рис. 2. Температурные зависимости на фазе $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ -25/75 об. %: без добавок ИЖ (а), $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{Br}]$ (б), $[\text{C}_6\text{MIM}][\text{Br}]$ (в), $[\text{C}_{10}\text{MIM}][\text{Br}]$ (г), $[\text{MC}_8\text{IM}][\text{Br}]$ (д).

ионных жидкостей может привести к дополнительным специфическим межмолекулярным взаимодействиям сорбатов с компонентами системы. Для изучаемых полярных ароматических кислот характерны специфические взаимодействия с полярным элюентом, а также образование водородных связей и комплексообразование.

На рис. 4 показаны зависимости между энтальпией и энтропийной составляющей процесса сорбции исследуемых ароматических кислот из элюентов, не содержащих и содержащих ИЖ.

Установлено, что линейность между величинами энтальпии и энтропийной составляющей наблюдается в системах с двумя ионными жидко-

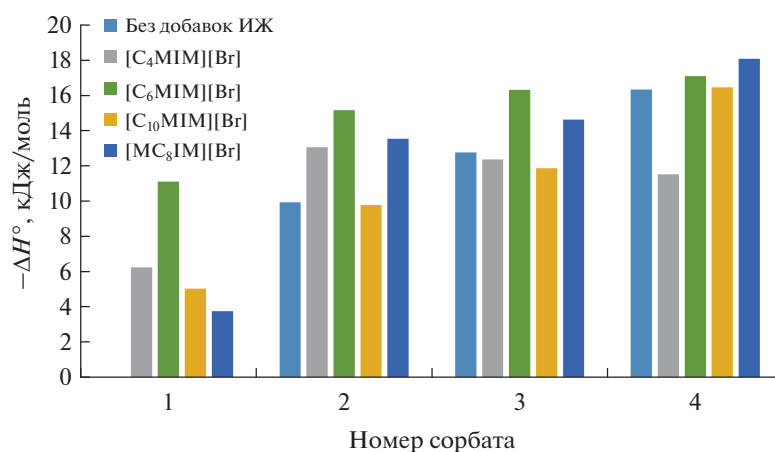


Рис. 3. Сравнительная диаграмма величин стандартной энтальпии для кислот в изучаемых хроматографических системах.

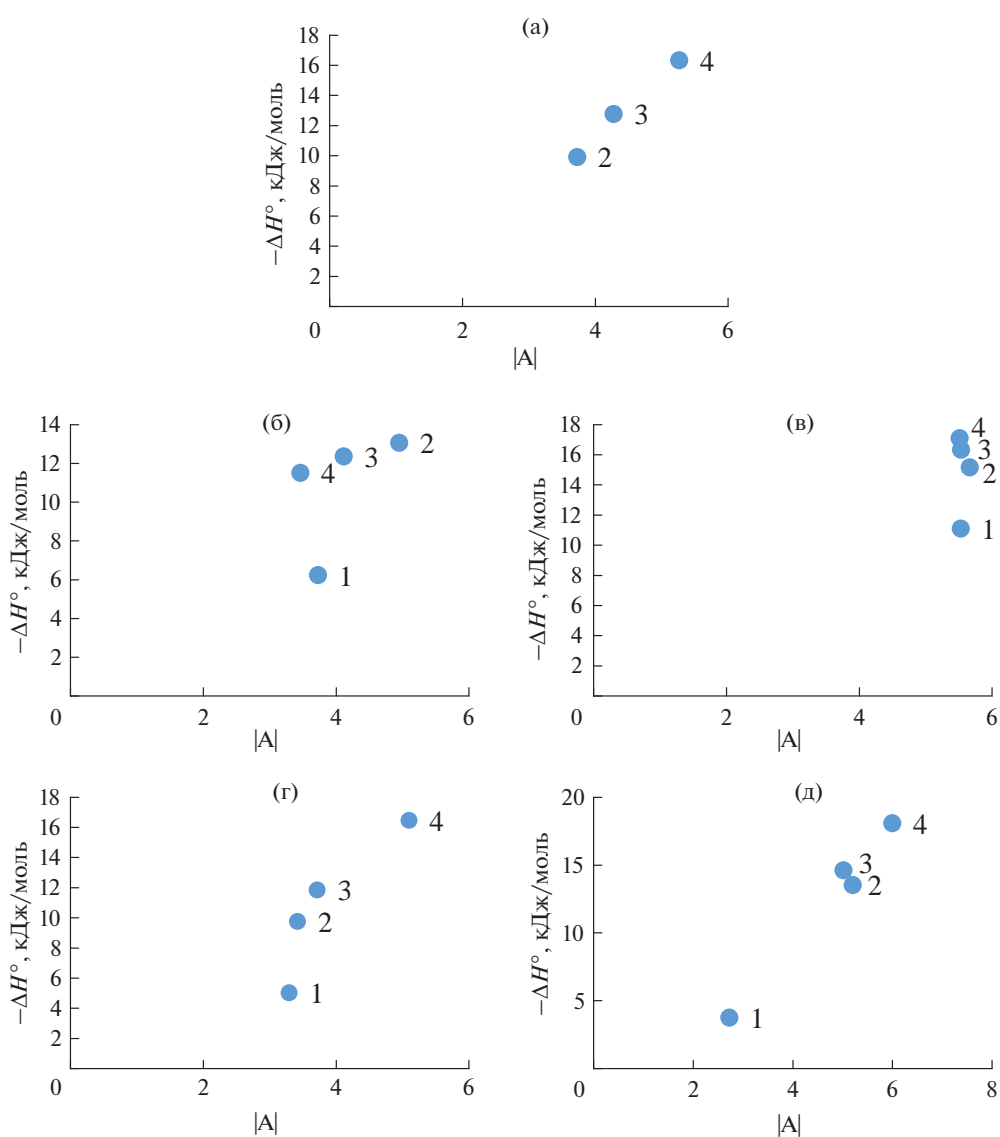


Рис. 4. Энтальпийно-энтропийные компенсационные зависимости процесса сорбции кислот на гексадецилсиликагеле из водно-ацетонитрильных растворов ($H_2O/MeCN - 75/25$ об. %): без добавок ИЖ (а), $[C_4MIM][Br]$ (б), $[C_6MIM][Br]$ (в), $[C_{10}MIM][Br]$ (г), $[MC_8IM][Br]$ (д). (* Номера сорбатов соответствуют табл. 1).

стями – $[C_{10}MIM][Br]$, $[MC_8IM][Br]$. В системе с $[C_{10}MIM][Br]$, по-видимому, основным типом взаимодействия для всех кислот являются дисперсионные взаимодействия между образованной ионной парой и неполярным сорбентом. При сорбции большой вклад также будет вносить гидрофобный эффект, а именно вытеснение объемных гидрофобных структур (ионных пар) на межфазную границу.

В системе с $[MC_8IM][Br]$ основным процессом при сорбции кислот, по-видимому, будет конкурентная сорбция в слое сорбента между молекулами кислот, ионных жидкостей и элюента. Вытеснение на границу раздела фаз ароматических кислот сильно структурированным водно-ацетонитрильным элюентом также будет играть большую роль, но структура кислот на этот процесс не влияет.

В системе $[C_4MIM][Br]$ из линейности выбирается сильнополярная галловая кислота. По-видимому, для нее преобладающими будут специфические взаимодействия с компонентами элюента. Для других менее полярных кислот основными будут конкурентные процессы на границе раздела с молекулами ИЖ и элюента.

Зависимость между энтальпией и энтропией в системе $[C_6MIM][Br]$ является изоэнтропийной, т.е. энтропийная составляющая практически не изменяется при процессе перехода ароматических кислот в фазу гексадецилсиликагеля. Причем, как показано выше, эта система характеризуется повышенными значениями энтальпии, по сравнению с $[C_{10}MIM][Br]$. Вероятно, это связано, со стерическими факторами – ориентацией ионных пар относительно гексадецилсиликагеля. На термодинамику процесса сорбции в этой системе также может влиять способность ионных пар проникать в объем алкильной фазы гексадецилсиликагеля. Подтверждение правильности этого предположения требует дополнительных исследований.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных исследований показано, что структура имидазолиевых ионных жидкостей (ИЖ) в качестве добавок к водно-ацетонитрильному элюенту существенно изменяет хроматографическое поведение исследуемых ароматических кислот на гексадецилсиликагеле. На основании полученных экспериментальных данных сделаны выводы о том, что ИЖ с длинными углеводородными заместителями в первом положении имидазольного кольца могут образовывать с кислотами ионные пары, приводящие к заметному росту факторов удерживания исследуемых кислот. ИЖ с октильным заместителем в третьем положении имидазольного кольца не склонна к образо-

ванию ионной пары, по-видимому, октильный заместитель у заряженного положительно азота в третьем положении стерически затрудняет образование ионных пар с ароматическими кислотами. В этом случае уменьшение удерживания кислот происходит за счет конкурентной сорбции между ИЖ и сорбатом. Проведен анализ полученных термодинамических характеристик сорбции и показано влияние структуры ИЖ и сорбата на их величины. Проанализированы компенсационные зависимости между энтальпией и энтропийной составляющей сорбции исследуемых ароматических кислот. Установлено, что линейность между величинами энтальпии и энтропийной составляющей наблюдается в системах с двумя ионными жидкостями – $[C_{10}MIM][Br]$ и $[MC_8IM][Br]$. Показано, что зависимость между энтальпией и энтропией в системе $[C_6MIM][Br]$ является изоэнтропийной.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00397, <https://rscf.ru/project/23-23-00397/>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Adamczak A., Ożarowski M., Karpiński T.M. // J. Clin. Med. 2019. V. 9. № 1. P. 109.
2. Федотова В.В., Охремчук А.В., Челомбитько В.А. // Актуальные проблемы медицины. 2012. Т. 19. № 16. С. 173–175.
3. Choubey S., Varughese L.R., Kumar V., Beniwal V. // Pharm. Pat. Anal. 2015. V. 4. № 4. P. 305–315.
4. Li D., Rui Y.X., Guo S.D., Luan F., Liu R., Zeng N. // Life Sci. 2021. V. 284. P. 119921.
5. Del Olmo A., Calzada J., Nuñez M. // Crit. Rev. Food Sci. Nutr. 2017. V. 57. № 14. P. 3084–3103.
6. Randjelović P., Veljković S., Stojiljković N., Sokolović D., Ilić I., Laketić D., Randjelović D., Randjelović N. // Acta Fac. Med. Naissensis. 2015. V. 35. № 4. P. 259–265.
7. Ganesh V., Poorna Basuri P., Sahini K., Nalini C.N. // Biomed. Chromatogr. 2022.
8. Arimboor R., Kumar K.S., Arumughan C. // J. Pharm. Biomed. Anal. 2008. V. 47. № 1. P. 31–38.
9. Saleem S., Naveed S., Sana A., Noor R., Rehman H., Usman R. // J. Pharm. 2020. V. 39 № 6. P. 1187–1191.
10. Cадек П.С. Как избежать ошибок в высокоэффективной жидкостной хроматографии. Лабораторное пособие / Пер. с англ. под ред. Дубинского И.А. М.: ЗАО “Найтек Инструмента”, 2006. С. 432.
11. Welton T. // Chem. Rev. 1999. V. 99. № 8. P. 2071–2084.
12. Zhang W., He L., Gu Y., Liu X., Jiang S. // Anal. Lett. 2003. V. 36. P. 827–838.
13. Sun P., Armstrong D.W. // Anal. Chim. Acta. 2010. V. 661. № 1. P. 1–16.
14. Buszewska-Forajta M., Markuszewski M.J., Kaliszczan R. // J. Chromatogr. A. 2018. V. 1559. P. 17–43.
15. Сомова В.Д., Бессонова Е.А., Карцова Л.А. // Аналитика и контроль. 2017. Т. 21. № 3. С. 241–250.

16. Ruiz-Ángel M.J., Carda-Broch S., García-Álvarez-Coque M.C. // *Ionic Liquids in Analytical Chemistry: New Insights and Recent Developments*. 2022. P. 203–234.
17. Fernández-Navarro J.J., Torres-Lapasió J.R., Ruiz-Ángel M.J., García-Álvarez-Coque M.C. // *J. Chromatogr. A*. 2012. V. 1258. P. 168–174.
18. Treder N., Ołędzka I., Roszkowska A., Bączek T., Plenis A. // *J. Chromatogr. A*. 2021. V. 1651. P. 462257.
19. Hu X., Peng J., Huang Y., Yin D., Liu J. // *J. Sep. Sci.* 2009. V. 32. P. 4126–4132.
20. Zheng J., Polyakova Y., Row K.H. // *J. Chromatogr. Sci.* 2007. V. 45. № 5. P. 256–262.
21. Ma Y.J., Guan C., Dong Y.J., Yu H. // *CCL*. 2016. V. 27. № 5. P. 749–752.
22. Li S., Tian M., Row K.H. // *Int. J. Mol. Sci.* 2010. V. 11. № 5. P. 2229–2240.
23. Xiaohua X., Liang Z., Xia L., Shengxiang J. // *Anal. Chim. Acta*. 2004. V. 519. № 2. P. 207–211.
24. Разницына В.М., Шафигулин Р.В., Буланова А.В. // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2022. Т. 58. № 6. С. 630–637.
25. Yadrova A.A., Grinevich O.I., Shafigulin R.V., Bulanova A.V. // *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.* 2021. V. 44. P. 127–139.
26. Яшкина Е.А., Васильева Е.Н., Светлов Д.А., Яшкин С.Н. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2019. Т. 12. № 3. С. 453–464.
27. Чиркин В.А., Карпов С.И., Селеменев В.Ф. // *Журнал физической химии*. 2012. Т. 86. № 12. С. 2036–2041.
28. Сайфутдинов Б.Р., Буряк А.К. // *Коллоидный журнал*. 2019. Т. 81. № 6. С. 774–781.
29. Yadrova A.A., Shafigulin R.V., Bulanova A.V., Golov A.A., Belousova Z.P. // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2018. V. 92. P. 1572–1582.
30. Saifutdinov B.R., Isaeva V.I., Chernyshev V.V., Vergun V.V., Kapustin G.I., Ivanova Y.P., Ilyin M.M., Tkachenko O.P., Buryak A.K., Kustov L.M. // *Polymers*. 2022. V. 14. № 7. P. 1373.
31. Chemical Book [Электронный ресурс]. URL: <https://www.chemicalbook.com/> (дата обращения: 13.02.2023).
32. LabNetwork [Электронный ресурс]. URL: <https://www.labnetwork.com/> (дата обращения: 13.02.2023).
33. Wang X., Zhang S., Yao J., Li H. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2019. V. 58. № 17. P. 7352–7361.
34. Лисичкин Г.В., Фадеев А.Ю., Сердан А.А., Нестеренко П.Н., Мингалев П.Г., Фурман Д.Б. *Химия привитых поверхностных соединений* / Под ред. Лисичкина Г.В. М.: Физматлит, 2003. С. 592.
35. Структурная самоорганизация в растворах и на границе раздела фаз / Под ред. Цивадзе А.Ю. М.: Издательство ЛКИ, 2008. С. 544.

МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 544.032.65

ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА КЛАСТЕРНЫХ ИОНОВ МЕТОДОМ МАТРИЧНО-
И ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВИРОВАННОЙ ЛАЗЕРНОЙ
ДЕСОРБЦИИ/ИОНИЗАЦИИ В ОБРАЗЦАХ, ПОЛУЧЕННЫХ
ИЗ РАСТВОРОВ СТАННАТА НАТРИЯ И ХЛОРИДА ОЛОВА(II)

© 2023 г. Д. О. Сухоруков^{a, *}, И. С. Пыцкий^a, А. К. Буряк^a, А. И. Ревельский^b, И. А. Ревельский^b

^aФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии
и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук,
Ленинский проспект, 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

^bМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет,
Ленинские горы, 1, стр. 3, Москва, 119992 Россия

*e-mail: suhorukov1010@mail.ru

Поступила в редакцию 17.04.2023 г.

После доработки 24.04.2023 г.

Принята к публикации 10.05.2023 г.

Целью работы являлось исследование состава кластерных ионов в образцах, содержащих станнат натрия и хлорид олова(II). Показано, что на состав масс-спектров влияют такие параметры как энергия лазерного излучения и содержание вещества в изучаемой пробе. Проведена оптимизация условий приготовления образцов и регистрации масс-спектров по этим параметрам. Проведена предположительная идентификация пиков в зарегистрированных масс-спектрах. Показано, что многие из наблюдаемых в масс-спектрах пиков ионов могут соответствовать кластерам, содержащим в своем составе олово. В масс-спектрах станната натрия обнаружены ионы общего состава $\text{Sn}_x\text{O}_y\text{Na}_z\text{H}_m$, в которых число атомов олова достигает 8, а максимальное отношение массы иона к заряду (m/z) – 1100. В масс-спектрах хлорида олова(II) присутствуют ионы общего состава $\text{Sn}_x\text{O}_y\text{H}_m\text{Cl}_p$ и Sn_xCl_y , где число атомов олова достигает 4, а наибольшее значение m/z – 1000.

Ключевые слова: масс-спектрометрия, матрично-активированная лазерная десорбция/ионизация, олово, станнат натрия, хлорид олова(II), раствор, кластер, кластерный ион, матрица, лазер

DOI: 10.31857/S0044185623700766, **EDN:** GHYFAZ

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к исследованию кластеров сильно возрос в связи с бурным развитием нанотехнологии [1–4]. Развитие науки о кластерах привело к возникновению ряда важных для практического приложения направлений исследований, таких как изучение влияния кластеров на свойства поверхности, инициирование химических реакций, получение новых материалов [3, 5, 6]. Особый интерес к кластерам связан с размерными эффектами, поскольку кластеры представляют собой промежуточное звено между отдельными элементарными частицами (атомами и молекулами) и объемной жидкостью или твердым телом. Свойства кластеров отличаются как от свойств отдельных составляющих их частиц, так и от свойств объемного вещества. Можно ожидать, что изучение структуры позволит установить верхнюю границу числа атомов в кластере, при котором начинают проявляться физические свойства объемного вещества. Однако в большинстве случаев значе-

ние граничного числа атомов является весьма условным, поскольку различные свойства жидкости или твердого тела начинают проявляться при разном их числе в кластере. Методы исследования кластеров и полученные результаты подробно освещены в ряде монографий и обзорной литературе [1, 5–7]. Среди таких методов на первом месте находятся спектроскопические методы, в первую очередь инфракрасная спектроскопия и спектроскопия комбинационного рассеяния [8]. Далее следует масс-спектрометрия [9–12]. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия и оже-электронная спектроскопия используются для исследования кластеров на поверхности [13]. Для изучения тонких пленок, образованных наночастицами, применяют дифракционные методы [14].

Развитие десорбционных методов ионизации в масс-спектрометрии началось около 40 лет назад [15]. Одной из разновидностей такого рода ионизации стал метод MALDI. Также возможен

метод активирования ионизации поверхностью, который носит название поверхностно-активированной лазерной десорбции/ионизации (SALDI). Впервые возможность применения матрицы для подавления фрагментации при анализе нелетучих органических соединений была показана в 1987 г. [16], метод получил название матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации (MALDI). В настоящее время идет активное развитие метода для использования его при анализе пептидов, белков, нуклеиновых кислот, фуллеренов. Идет исследование механизмов процесса, создание модельных представлений об ионизации в методе MALDI и SALDI [17].

Преимуществом масс-спектрометрии является возможность определять массу кластера и изотопное распределение в нем. Одним из ограничений, характерным для масс-спектрометрического метода при изучении кластеров, является низкая летучесть для кластеров больших размеров. Некоторые кластеры обладают невысокой устойчивостью и легко могут быть подвергнуты деструкции, например, при нагреве в процессе пробоподготовки. Метод матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации (MALDI) имеет ряд существенных преимуществ, благодаря которым возрастает возможность регистрации кластерных ионов. Среди них возможность “мягкой” ионизации, высокая чувствительность, широкий диапазон масс ионов, возможность работать с труднолетучими и термолабильными соединениями. Данный метод успешно применяется для изучения высокомолекулярных веществ [18–22]. Модификацией метода MALDI является метод SALDI, в котором используется активная поверхность, с которой происходит десорбция изучаемого соединения [22].

Имеются многочисленные данные об изучении металлических кластеров. Среди них есть сведения о формировании кластерных частиц в растворах, содержащих олово [23, 24]. Многие металлические кластеры обладают необычными физическими, химическими и электронными свойствами, отличными от свойств объемного материала. Одним из методов получения кластеров является воздействие лазерного излучения на соли металлов, поэтому интересными с точки зрения образования кластеров являются системы, образованные солями металлов.

Целью настоящей работы являлось изучение состава кластерных ионов в образцах, полученных из растворов станната натрия и хлорида олова(II), с использованием метода матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работу проводили при использовании масс-спектрометра фирмы “Bruker” модели Daltonics Ultraflex MALDI-TOF. Матрично-активированная и поверхностно-активированная лазерная десорбционная ионизация исследуемых образцов производилась при помощи лазерного пучка с частотой импульса 50.0 Гц и размером фокуса 20 мкм (при этом размер пятна на мишени, на которое нанесен образец, около 3 мм в диаметре), полученного при помощи азотного УФ-лазера (рабочая длина волны $\lambda = 337$ нм). Максимальная энергия при одном выстреле указанного лазера – 110 мкДж, количество выстрелов – 50, частота – 20 Гц. Система позволяет варьировать энергию лазерного излучения в интервале 70–100% от максимального значения. Управление прибором осуществлялось при помощи программного обеспечения “FlexControl”.

В качестве объекта исследования были выбраны станнат натрия и хлорид олова(II). Выбор оловосодержащих солей определялся тем, что олово как металл в составе кластера делает возможным идентификацию кластерной частицы в масс-спектре по изотопному распределению.

При проведении эксперимента были использованы следующие реактивы: станнат натрия трехводный (х. ч.), хлорид олова(II) (х. ч.), 2-пропанол (о. с. ч.), матрицы для анализа методом MALDI (2,5-дигидроксibenзойная кислота и α -циано-4-гидроксикоричная кислота) марки “Peptide/protein matrix kit for MALDI-TOF MS”.

Нанесение изучаемых образцов производили на специальную мишень из алюминия с никелевым напылением, которую затем помещали в источник ионизации. Размер пятна на мишени, на которое нанесен образец, около 3 мм в диаметре. Образцы наносили в виде водных растворов станната натрия или хлорида олова(II) при помощи микрошприца на 10 мкл производства фирмы “Hamilton” (США). Объем пробы 2 мкл. Затем сразу наносили матрицу в виде раствора в 2-пропанол так, чтобы мольное соотношение аналит:матрица составляло 1 : 100. Образцы высушивали на воздухе в течение 10 мин.

Регистрировали масс-спектры как положительных, так и отрицательных ионов. Обработку полученных масс-спектров и идентификацию пиков в масс-спектрах проводили при помощи программного обеспечения FlexAnalysis, а также компьютерных программ, позволяющих по брутто-формуле рассчитать изотопное распределение для иона определенного состава. Затем сравнивали расчетное изотопное распределение с экспериментальным, наблюдаемым в изучаемом масс-спектре. В случае совпадения можно утверждать, что данная группа изотопных пиков соответствует иону такого состава (рис. 1). Насколько экспе-

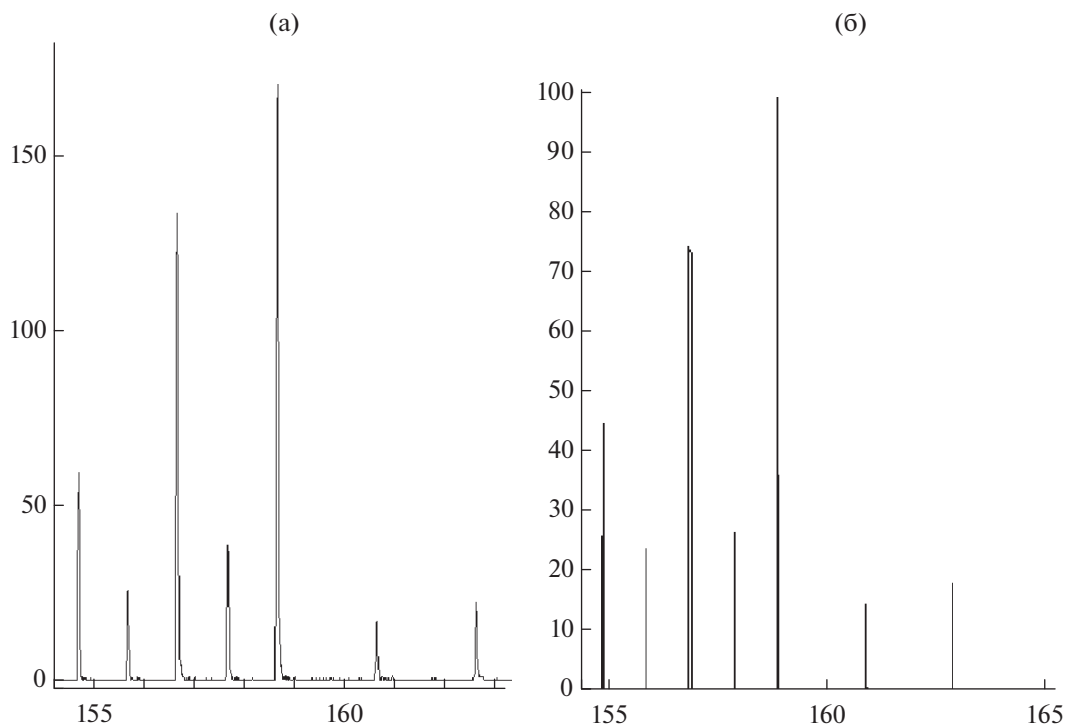


Рис. 1. Определение состава кластерного иона путем сравнения экспериментального изотопного распределения (а) с теоретическим (б) на примере кластерного иона предположительного состава NaSnO.

риментальное изотопное распределение соответствует теоретическому, оценивали, рассчитывая доверительный интервал для каждого пика в изотопном распределении и сравнивая его со значением, полученным при расчете на компьютере (табл. 1).

На интенсивность пика конкретного иона влияет участок в области распределения пробы на мишени, в которую направлен лазерный импульс. Для удовлетворительного результата (сходности масс-спектров одного и того же образца) необходимо производить несколько выстрелов на один и тот же образец.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При варьировании энергии лазерного излучения (рис. 2, табл. 2) было обнаружено, что вплоть до значения 95.2 мкДж (86.5% от максимальной) пики ионов в масс-спектрах образцов, полученных из насыщенного раствора станната натрия и смешанных с 2,5-дигидроксibenзойной кислотой, не появляются. При повышении энергии до 96.8 мкДж (88% от максимальной) появляются малоинтенсивные пики, соответствующие кластерным ионам, содержащим в своем составе олово. Интенсивность этих пиков не превышает 500 в относительных единицах (отн. ед.). Дальнейшее повышение энергии лазера приводит к

Таблица 1. Результаты расчета доверительных интервалов для пиков в изотопном распределении иона с $m/z = 158$

№ пика	Эксперимент (%)			Расчет по компьютерной программе (%)	$x_{\text{средн}} \pm \sigma$ (%)
	1	2	3		
1	46	32	39	45	39 ± 17
2	19	15	19	24	18 ± 9
3	74	79	64	74	72 ± 16
4	25	23	21	26	23 ± 5
5	100	100	100	100	—
6	10	8	10	14	9 ± 4
7	13	13	19	18	15 ± 9

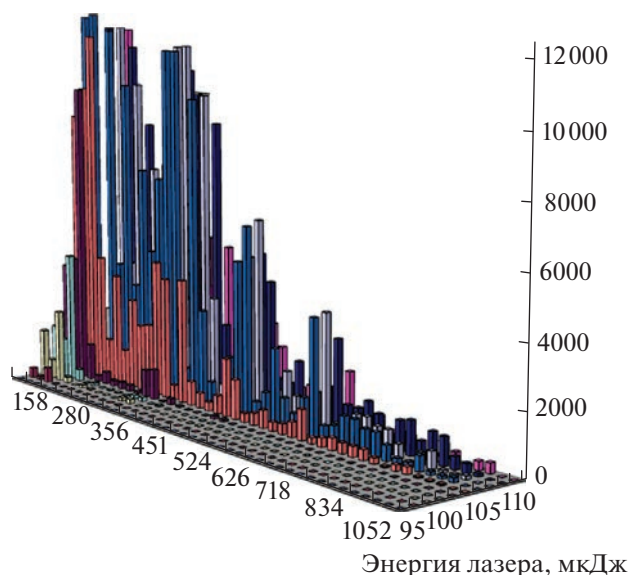


Рис. 2. Зависимость интенсивности пиков различных ионов в масс-спектрах от энергии лазера на примере масс-спектров станната натрия.

появлению новых пиков в масс-спектре станната натрия, а также к увеличению интенсивности уже зарегистрированных пиков. Так, при энергии лазера 98.5 мкДж (89.5% от максимальной) интенсивность пиков достигает 2000 отн. ед., при 100.1 мкДж (91% от максимальной) – 4000 отн. ед., при 101.8 мкДж (92.5% от максимальной) – 10000 отн. ед., при 103.4 мкДж (94% от максимальной) – 11500 отн. ед. (рис. 2, табл. 2). С ростом энергии лазера относительная интенсив-

ность пиков с одними и теми же m/z сохраняется, а абсолютная интенсивность пиков возрастает.

При дальнейшем увеличении энергии лазера до 105.1 мкДж (95.5% от максимальной) интенсивность некоторых пиков возрастает настолько, что выходит за линейный диапазон прибора, поэтому такие масс-спектры не пригодны для идентификации пиков предполагаемых кластерных ионов. Таким образом, при изучении масс-спектров матричной лазерной десорбционной ионизации станната натрия, как показало наше исследование, оптимальное значение энергии лазера (рис. 2, 3; табл. 2), при котором необходимо проводить регистрацию масс-спектров, находится около значения 103 мкДж (94% от максимальной возможной энергии лазера).

Изучены образцы, полученные из насыщенного раствора станната натрия с концентрацией 0.25 г л^{-1} , а также из растворов, полученных разбавлением насыщенного раствора в десять и в сто раз. Таким образом, содержание вещества в анализируемой пробе составило 5×10^{-7} , 5×10^{-8} и 5×10^{-9} г соответственно.

При изучении масс-спектров, полученных после нанесения на мишень образцов станната натрия с различным содержанием вещества, обнаружено, что при содержании станната натрия в ячейке мишени 5×10^{-9} и 5×10^{-8} г, в масс-спектрах присутствуют всего несколько малоинтенсивных пиков ионов (при $m/z = 158, 198, 220$). При увеличении содержания станната натрия в образце до 5×10^{-7} г происходит резкое возрастание уже существующих пиков и появление боль-

Таблица 2. Влияние энергии лазера на интенсивность и количество пиков в масс-спектрах

Энергия лазера (в % от максимальной)	Энергия лазера (мкДж)	Максимальная интенсивность пика в масс-спектре (отн. ед.)					Наибольшее значение m/z , для которого наблюдаются различные пики (соотношение сигнал/шум > 2/1)
		158	198	220	356	642	
86.5	95.2	–	–	–	–	–	–
88	96.8	320	110	500	10	–	370
89.5	98.5	1600	650	2400	120	–	504
91	100.1	1700	2300	4300	130	–	524
92.5	101.8	3800	4100	10000	900	–	642
94	103.4	9000	10000	11800	4500	1000	1200
95.5	105.1	12400	12500	>12500 (выходит за линейный диапазон прибора)	11500	3800	986
97	106.7	>12500	>12500	>12500	11600	3900	986
98.5	108.4	12000	>12500	>12500	10800	3000	986
100	110	7400	11950	>12500	7000	1900	986

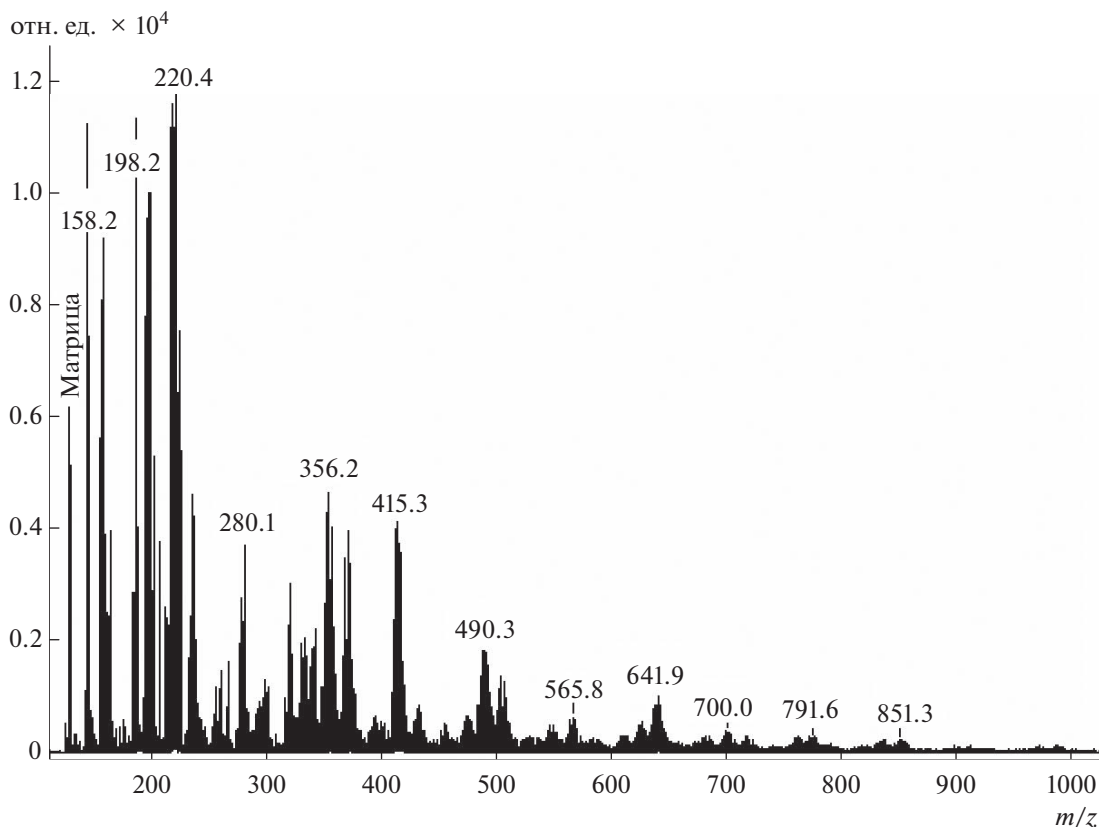


Рис. 3. Масс-спектр положительных ионов станната натрия, полученный при смешении насыщенного раствора станната натрия с 2,5-дигидроксibenзойной кислотой и последующем упаривании. Энергия лазера 103.4 мкДж (94% от максимальной).

шого количества новых, вплоть до m/z 1000. Поэтому в дальнейшем мы работали только с насыщенным раствором станната натрия, который дает содержание станната натрия на мишени 5×10^{-7} г. При этом на каждый кластер приходится примерно 3×10^{-9} г, т.е. чувствительность достигает приблизительно 10^{-12} моль.

Характерный масс-спектр положительных ионов образцов, полученных из растворов станната натрия, приведен на рис. 3. На основании данного масс-спектра можно говорить о существовании различных ионов, содержащих в своем составе олово. В результате идентификации пиков на основе изотопного распределения по указанному выше алгоритму сделаны выводы о составе ионов, наблюдаемых в этих масс-спектрах. Показано, что в этих смесях присутствует около 40 различных кластерных ионов общего состава $\text{Sn}_x\text{O}_y\text{Na}_z\text{H}_m$, в которых число атомов олова достигает 7–8, а максимальное отношение массы иона к заряду (m/z) – 1100. Результаты расшифровки этого и подобных ему масс-спектров приведены в табл. 3.

Масс-спектр отрицательных ионов для аналогичных образцов приведен на рис. 4. Для него также проведена идентификация зарегистрированных пиков, результаты которой представлены в табл. 4.

Масс-спектры образцов, полученных из насыщенного раствора хлорида олова(II), изучали в тех же условиях, что и растворы станната натрия.

В масс-спектре положительных ионов, полученном для образца хлорида олова(II), можно наблюдать около 50 групп изотопных пиков, предположительно соответствующих кластерным ионам, содержащим в своем составе олово (рис. 5). Некоторые из этих пиков были идентифицированы. Предположительно, они могут быть описаны общими формулами $\text{Sn}_x\text{O}_y\text{H}_m\text{Cl}_p$ и Sn_xCl_y , где число атомов олова в ионах, которым соответствуют наиболее интенсивные пики, составляет от 1 до 4 атомов (табл. 5).

В масс-спектрах отрицательных ионов того же образца обнаружено около 30 пиков ионов, содержащих в своем составе олово, имеющих предположительно кластерную природу. Для них также подобран состав, дающий изотопное распре-

Таблица 3. Положительные ионы в масс-спектре станната натрия и их предполагаемый состав

№ пика	m/z	Предполагаемый состав иона	№ пика	m/z	Предполагаемый состав иона
1	158	NaSnO	21	524	NaSn ₃ O ₉ H ₅
2	198	Na ₂ SnO ₂	22	543	NaSn ₃ O ₁₀ H ₆
3	220	Na ₃ SnO ₂	23	566	Na ₂ Sn ₃ O ₁₀ H ₆
4	236	Na ₃ SnO ₃	24	582	Na ₃ Sn ₃ O ₉ H ₃
5	260	Na ₃ SnO ₄ H	25	612	Na ₂ Sn ₄ O ₅
6	280	Na ₄ SnO ₄	26	626	Sn ₄ O ₉ H ₂
7	298	Na ₄ SnO ₅	27	642	Sn ₄ O ₁₀ H ₄
8	321	Na ₅ SnO ₅	28	660	Sn ₄ O ₁₁ H ₆
9	334	Sn ₂ O ₆ H ₆	29	680	NaSn ₄ O ₁₁ H ₅
10	344	Na ₆ SnO ₅	30	700	NaSn ₄ O ₁₂ H ₇
11	356	Sn ₂ O ₇ H ₆	31	718	Na ₂ Sn ₄ O ₁₂ H ₆
12	370	NaSn ₂ O ₇ H ₅	32	760	Sn ₅ O ₁₀
13	394	Na ₃ Sn ₂ O ₅	33	776	Sn ₅ O ₁₁ H ₂
14	415	Na ₄ Sn ₂ O ₅	34	792	Sn ₅ O ₁₂ H ₄
15	434	Na ₄ Sn ₂ O ₆ H	35	812	Sn ₆ O ₆ H ₂
16	451	Na ₅ Sn ₂ O ₆	36	834	NaSn ₆ O ₆ H
17	464	Sn ₃ O ₆ H ₆	37	851	Na ₂ Sn ₆ O ₆
18	478	Na ₂ Sn ₃ O ₄ H ₆	38	912	Na ₃ Sn ₆ O ₈ H ₃
19	490	Sn ₃ O ₈ H ₄	39	972	Na ₂ Sn ₇ O ₆
20	504	Sn ₃ O ₉ H ₆	40	986	NaSn ₇ O ₈ H ₃

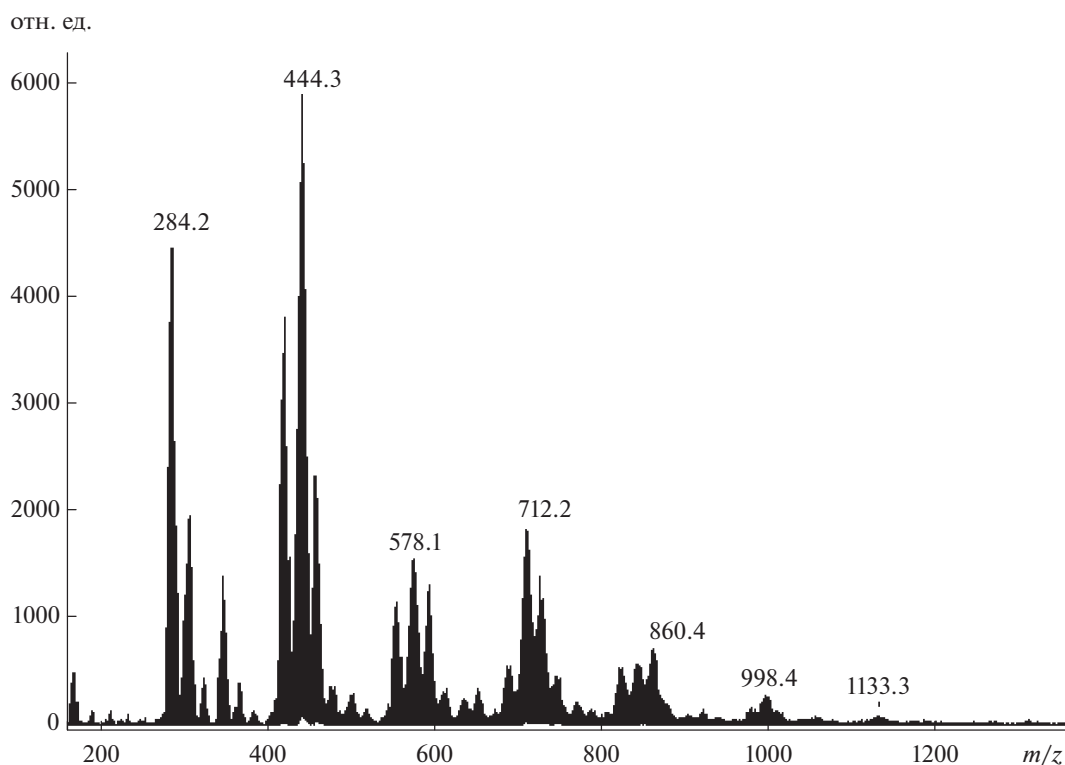
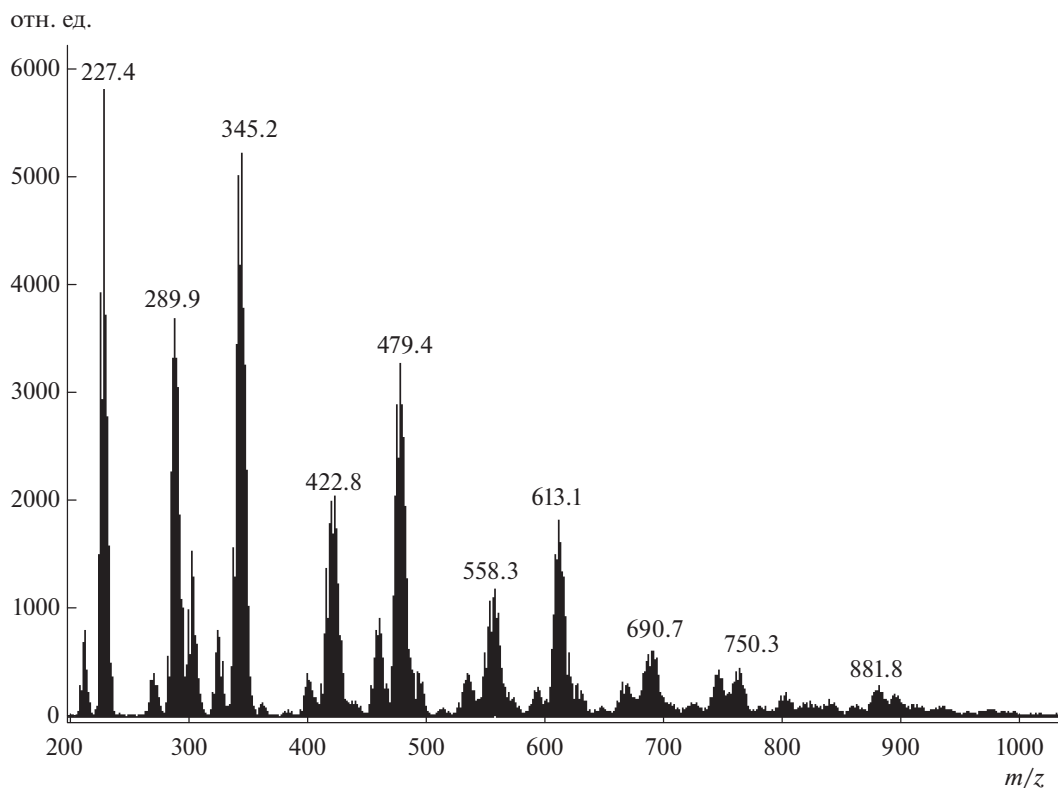
**Рис. 4.** Масс-спектр отрицательных ионов станната натрия, полученный при смешении насыщенного раствора станната натрия с 2,5-дигидроксibenзойной кислотой и последующем упаривании.

Таблица 4. Отрицательные ионы в масс-спектре станната натрия и их предполагаемый состав

№ пика	m/z	Предполагаемый состав иона	№ пика	m/z	Предполагаемый состав иона
1	152	SnO ₂	23	620	Sn ₄ O ₉ H ₂
2	168	SnO ₃ H ₂	24	638	Sn ₄ O ₁₀ H ₄
3	192	SnO ₄ H ₄	25	658	Sn ₅ O ₄
4	210	SnO ₅ H ₄	26	694	Sn ₅ O ₆ H ₄
5	226	SnO ₆ H ₆	27	712	Sn ₅ O ₇ H ₆
6	235	SnO ₇ H ₆	28	730	Sn ₅ O ₈ H ₁₀
7	256	Sn ₂ O ₂ H ₂	29	750	Sn ₅ O ₁₀
8	284	Sn ₂ O ₃ H ₂	30	772	Sn ₅ O ₁₁ H ₂
9	308	Sn ₂ O ₄ H ₂	31	791	Sn ₅ O ₁₂ H ₄
10	326	Na ₂ Sn ₂ O ₃	32	828	Sn ₆ O ₇ H ₄
11	352	Sn ₂ O ₇ H ₆	33	848	NaSn ₆ O ₇ H
12	368	Na ₂ Sn ₂ O ₅	34	872	Sn ₆ O ₁₀
13	386	Na ₂ Sn ₂ O ₆ H ₄	35	881	Sn ₆ O ₁₀ H ₈
14	422	Sn ₃ O ₄ H ₂	36	906	Sn ₆ O ₁₂ H ₂
15	444	NaSn ₃ O ₄ H	37	925	Sn ₆ O ₁₃ H ₄
16	464	NaSn ₃ O ₅ H	38	944	Sn ₆ O ₁₄ H ₆
17	482	NaSn ₃ O ₆ H	39	981	NaSn ₇ O ₈ H
18	508	NaSn ₃ O ₈ H	40	1000	Sn ₇ O ₁₀ H ₆
19	520	NaSn ₃ O ₉ H ₅	41	1016	NaSn ₇ O ₁₀ H ₇
20	556	Sn ₄ O ₅	42	1060	Na ₃ Sn ₇ O ₁₀ H
21	578	Sn ₄ O ₆ H ₆	43	1133	Sn ₈ O ₁₁ H ₈
22	598	Sn ₄ O ₇ H ₆	44	1181	Na ₃ Sn ₈ O ₁₀ H

**Рис. 5.** Масс-спектр положительных ионов хлорида олова(II), полученный при смешении насыщенного раствора хлорида олова(II) с 2,5-дигидроксibenзойной кислотой и последующем упаривании.

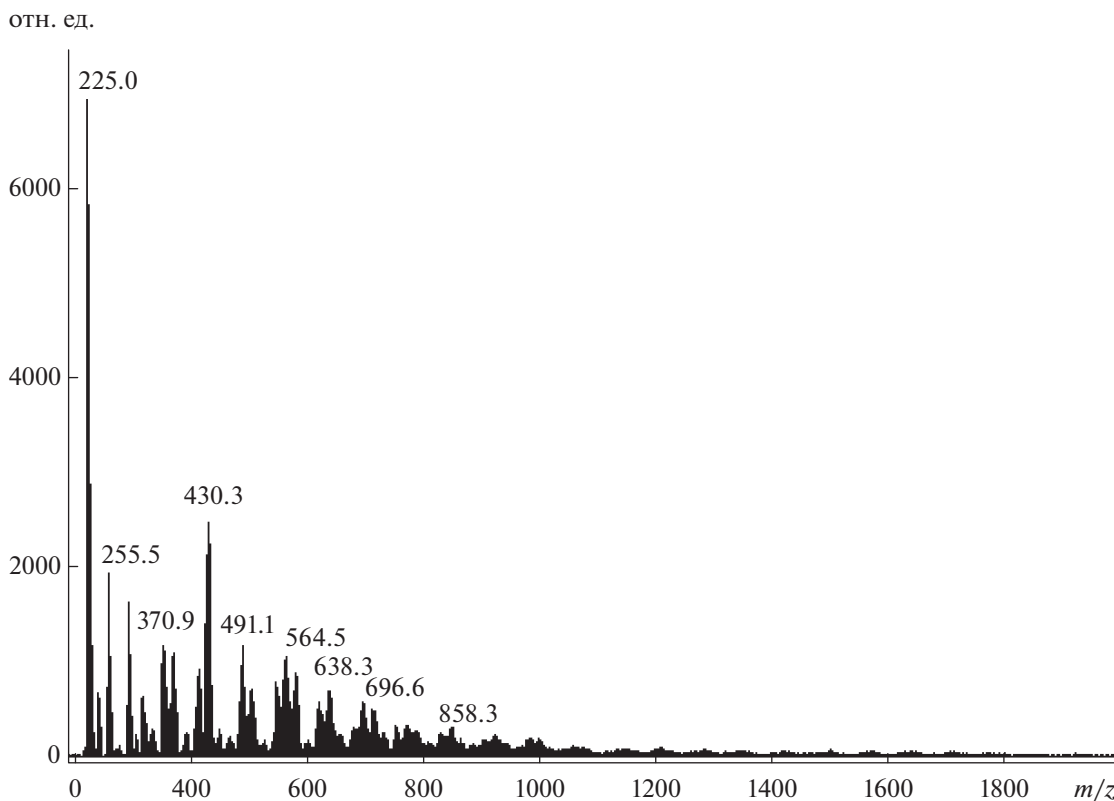


Рис. 6. Масс-спектр отрицательных ионов хлорида олова(II), полученный при смешении насыщенного раствора хлорида олова(II) с 2,5-дигидроксibenзойной кислотой и последующем упаривании.

Таблица 5. Положительные ионы в масс-спектре хлорида олова(II) и их предполагаемый состав

m/z	Предполагаемый состав иона
155	SnCl^+
210	SnOCl^+
227	SnCl_3^+
290	$\text{SnO}_4\text{HCl}_3^+$
345	$\text{Sn}_2\text{O}_5\text{HCl}$
423	$\text{Sn}_2\text{O}_7\text{H}_4\text{Cl}_2$
479	$\text{Sn}_2\text{O}_7\text{Cl}_4\text{H}_2$
558	$\text{Sn}_3\text{O}_8\text{Cl}_2\text{H}_2$
613	$\text{Sn}_3\text{O}_9\text{H}_3\text{Cl}_3$
691	$\text{Sn}_4\text{O}_{11}\text{H}_5\text{Cl}$
750	$\text{Sn}_4\text{O}_{11}\text{H}_3\text{Cl}_2$

деление, совпадающее с экспериментальным. Состав этих ионов также соответствует общим формулам $\text{Sn}_x\text{O}_y\text{H}_m\text{Cl}_p$ и Sn_xCl_y , где количество атомов олова достигает 4. Характерный масс-спектр отрицательных ионов для хлорида олова(II) представлен на рис. 6. Возможный состав ионов – в табл. 6.

Таблица 6. Отрицательные ионы в масс-спектре хлорида олова(II) и их предполагаемый состав

m/z	Предполагаемый состав иона	m/z	Предполагаемый состав иона
225	SnCl_3^-	548	$\text{Sn}_3\text{O}_9\text{H}_4\text{Cl}^-$
298	SnCl_5^-	565	$\text{Sn}_3\text{O}_8\text{H}_2\text{Cl}^-$
323	$\text{Sn}_2\text{O}_3\text{Cl}^-$	581	$\text{Sn}_3\text{O}_8\text{Cl}_3^-$
355	$\text{Sn}_2\text{O}_5\text{Cl}^-$	623	$\text{Sn}_3\text{O}_8\text{Cl}_4^-$
371	$\text{Sn}_2\text{O}_4\text{Cl}_2$	638	$\text{Sn}_4\text{O}_8\text{Cl}^-$
430	$\text{Sn}_3\text{O}_2\text{Cl}$	659	$\text{Sn}_4\text{O}_9\text{Cl}^-$
491	$\text{Sn}_3\text{O}_6\text{Cl}$	697	$\text{Sn}_4\text{O}_{10}\text{HCl}_2^-$
507	$\text{Sn}_3\text{O}_7\text{Cl}^-$	716	$\text{Sn}_4\text{O}_{11}\text{H}_3\text{Cl}_2^-$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в ходе выполнения работы было выявлено, что энергия лазерного излучения влияет на состав масс-спектров MALDI станната натрия и хлорида олова(II). Также было установлено различие в качественном составе масс-спектров при различном содержании аналита в пробе. Была проведена оптимизация условий регистрации масс-спектров для изучения состава кластерных ионов. В ходе изучения образцов, полученных из растворов станната натрия и хлорида олова(II), в масс-спектрах было обнаружено несколько десятков пиков, предположительно соответствующих кластерам, содержащим в своем составе олово. Предложены брутто-формулы ионов для соответствующих пиков в масс-спектрах. Сделан вывод о существовании в образцах, содержащих станнат натрия, положительных и отрицательных кластерных ионов общего состава $\text{Sn}_x\text{O}_y\text{Na}_z\text{H}_m$, в которых содержание олова достигает 8 атомов, а отношение массы иона к заряду (m/z) – 1100. В образцах, содержащих хлорид олова(II), также были обнаружены пики ионов, содержащих олово, на основании идентификации которых можно говорить о существовании положительных и отрицательных ионов общего состава $\text{Sn}_x\text{O}_y\text{H}_m\text{Cl}_p$ и Sn_xCl_y , в которых содержание олова достигает 4 атомов, а m/z – 1000. Пики ионов с более высокими молекулярными массами также присутствуют в масс-спектрах, но в силу низкой интенсивности их идентификация осложнена.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность за финансовую поддержку Министерству науки и высшего образования России.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Уайтсайде Дж., Эйглер Д., Андерс Р. Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований. М.: Мир, 2002. 292 с.
2. Макаров Г.Н. // Усп. физ. наук. 2008. Т. 178. № 4. С. 337–376.
3. Макаров Г.Н. // Усп. физ. наук. 2006. Т. 176. № 2. С. 121–174.
4. Пул-мл. Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. М.: Техносфера, 2006.
5. Смирнов Б.М. // Усп. физ. наук. 2000. Т. 170. № 5. С. 495–534.
6. Castleman A.W., Jr., Bowen K.H., Jr. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. № 31. P. 12911–12944.
7. Luo Z., Khanna S.N. Metal Clusters and Their Reactivity. Berlin: Springer, 2020. 281 p.
8. Bosnick K.A., Haslett T.L., Fedrigo S. et al. // J. Chem. Phys. 1999. V. 111. № 19. P. 8867–8870.
9. Sakurai M., Watanabe K., Sumiyama K., Suzuki K. // J. Chem. Phys. 1999. V. 111. № 1. P. 235–238.
10. Пыцкий И.С., Кузнецова Е.С., Буряк А.К. // Коллоидный журн. 2018. Т. 80. № 4. С. 445–457.
11. Xia P., Hall M., Furlani T.R., Garvey J.F. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. № 30. P. 12235–12240.
12. Bréchnignac C., Cahuzas Ph., Concina B. et al. // Chem. Phys. Lett. 2001. V. 335. № 1–2. P. 34–42.
13. O'Shea J.N., Schnadt J., Andersson S. et al. // J. Chem. Phys. 2000. V. 113. № 20. P. 9233–9238.
14. Briffa S.M., Lynch I., Hapiuk D., Valsami-Jones E. // Environmental pollution. 2019. V. 252. P. 974–981.
15. Macfarlane R.D., Torgerson D.F. // Science. 1976. V. 191. Issue 4230. P. 920–925.
16. Karas M., Bachmann D., Bahr U., Hillenkamp F. // Int. J. Mass Spectrom. Ion. Proc. 1987. V. 78. P. 53–68.
17. Lin H.Y., Dyakov Y.A., Lee Y.T., Ni C.K. // J. American Society for Mass Spectrometry. 2020. V. 32. № 1. P. 95–105.
18. Suddaby K.G., Hunt K.H., Haddleton D.M. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 27. P. 8642–8649.
19. Kriwacki R.W., Wu J., Siuzdak G., Wright P.E. // J. Am. Chem. Soc. 1996. V. 118. № 22. P. 5320–5321.
20. Trhlíková O., Janata M., Walterová Z. et al. // Talanta. 2019. V. 195. P. 215–220.
21. Cancilla M.T., Penn S.G., Carroll J.A., Lebrilla C.B. // J. Am. Chem. Soc. 1996. V. 118. № 28. P. 6736–6745.
22. Sunner J., Dratz E., Chen Y.-C. // Analyt. Chem. 1995. V. 67. № 23. P. 4335–4342.
23. Donaldson J.D., Grimes S.M., Johnston S.R., Abrahams I. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1995. Issue 13. P. 2273–2276.
24. Peters B., Lichtenberger N., Dornsiepen E., Dehnen S. // Chemical Science. 2020. V. 11. № 1. P. 16–26.

МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 543.544

ИЗОТЕРМЫ АДСОРБЦИИ ЭНАНТИОМЕРОВ НА КРИСТАЛЛАХ ГИППУРОВОЙ КИСЛОТЫ, ПОЛУЧЕННЫХ В УСЛОВИЯХ СОЗРЕВАНИЯ ВИЕДМЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГРАДИЕНТА ТЕМПЕРАТУР

© 2023 г. Г. И. Ахатова^а, В. Ю. Гуськов^{а, *}

^аУфимский университет науки и технологий, ул. З. Валиди, 32, Уфа, 450076 Россия

*e-mail: guscov@mail.ru

Поступила в редакцию 17.04.2023 г.

После доработки 24.04.2023 г.

Принята к публикации 10.05.2023 г.

Работа посвящена изучению способности к хиральному распознаванию в процессах адсорбции кристаллов гиппуровой кислоты, полученных методом температурного градиента в условиях созревания Виедмы. Данный метод отличается тем, что первичное нарушение хирального равновесия между образующимися при кристаллизации зародышами вызвано не механическим воздействием мешалки, а кристаллизацией в области пониженных температур. В качестве тестовых энантиомеров применялись лимонены и α -пинены. Методом обращенной газовой хроматографии были получены изотермы адсорбции, анализ которых позволил установить способность поверхности к хиральному распознаванию. Показано, что энантиоселективность и адсорбционная активность синтезированных в работе кристаллов гиппуровой кислоты заметно выше, чем у кристаллов, полученных в условиях классического созревания Виедмы. Вероятно, причиной данного явления служит большая неоднородность поверхности.

Ключевые слова: созревание Виедмы, обращенная газовая хроматография, гиппуровая кислота, температурный градиент, изотерма адсорбции

DOI: 10.31857/S0044185623700778, EDN: HVIFIE

ВВЕДЕНИЕ

Гомохиральность биополимеров представляет собой одну из загадок природы. Несмотря на множество попыток найти причину хиральности всего живого, до сих пор не существует подхода, который бы позволил установить достоверные причины этого явления [1–4]. Для того, чтобы обнаружить причину глобального нарушения хирального равновесия при возникновении жизни, требуется ответить на 3 ключевых вопроса [5]:

1. Как произошел первый “сдвиг” хирального равновесия с образованием первого незначительного избытка одного из энантиомеров?

2. Как незначительный избыток одного из энантиомеров привел к гомохиральности?

3. Почему биополимеры обречены быть гомохиральными и не могут быть построены из рацемических смесей?

На сегодняшний день в литературе имеются неопровержимые экспериментальные свидетельства возможности нарушения хирального равновесия [6], как под действием внешних факторов [7–9], так и спонтанно [10–12]. В России существенный вклад в понимание процессов нарушения хирального равновесия внес Вадим Алексан-

дрович Даванков [3, 4, 13, 14]. Необходимость гомохиральности биополимеров также была обоснована. Достижимый уровень супрамолекулярной иерархии в случае чистых энантиомеров значительно выше, чем в случае рацемических смесей [15]. Однако остается непонятным, как именно небольшой избыток одного из энантиомеров привел к полной гомохиральности.

Одним из возможных объяснений данного явления служит асимметрический автокатализ. Впервые теоретически обоснованный Франком в 1953 г. [16], но на протяжении более 40 лет асимметрический автокатализ оставался неподтвержденным экспериментом. Лишь в 1995 году группа проф. Соаи показала возможность асимметрического автокатализа для реакции пиримидин-5-карбок-сиальдегида и диизопропилцинк [17]. Суть асимметрического автокатализа состоит в том, что каждый реакционный центр одной хиральности облегчает формирования таких же центров, и затрудняет образование центров иной хиральности. Результатом данного процесса является почти 100% выход одного из энантиомеров, то есть, полное смещение хирального равновесия. Это достигается даже при небольшом (<1%) исходном энантиомерном избытке. В качестве источников

исходного нарушения хирального равновесия – катализаторов асимметрического автокатализа – могут выступать энантиоморфные кристаллы [18]. Поскольку в этом случае процесс является гетерофазным, то представляет интерес изучить закономерности адсорбции оптически активных веществ на таких кристаллах.

ТЕОРИЯ

Асимметрический автокатализ идеален для объяснения перехода от небольшого энантиомерного избытка к гомохиральности. Однако помимо реакции Соаи, на сегодняшний день известен всего один пример данного процесса – созревание Виедмы. Впервые экспериментально обнаруженный Кондепуди для кристаллизации хлората натрия [19, 20], данный эффект был объяснен в работе Виедмы в 2005 г. с точки зрения автокаталитической теории Франка [21]. Созревание Виедмы характерно для энантиоморфных (хиральных) кристаллов. Оно заключается в следующем: при кристаллизации, в момент когда зародыш кристалла достиг критического размера, он разбивается мешальником магнитной мешалки. В результате возникает незначительный избыток центров кристаллизации одного вида. Как только количество центров кристаллизации различается, начинается автокаталитический процесс. Он приводит к образованию кристаллов только одной хиральности, с вероятностью получения лево- или правовращающих кристаллов 50 : 50 [22].

В 2011 году Виедмой было показано, что индуцировать автокаталитический процесс может не только перемешиванием. Было обнаружено, что гомохиральные кристаллы из раствора ахиральных веществ могут быть получены путем создания в суспензии температурного градиента [23]. Если температурный градиент достаточен, то в области низких температур происходит кристаллизация, в то время как в области высоких – растворение. Так же, как и в случае механического индуцирования нарушения хирального равновесия, случайное колебание количества центров кристаллизации приводит к формированию гомохиральных кристаллов вследствие автокаталитического процесса.

Ранее в работах нашей научной группы было установлено, что полученные в условиях “классического” созревания Виедмы хиральные кристаллы способны распознавать энантиомеры [24–27]. Поэтому интересно испытать возможности метода температурного градиента для получения адсорбентов, способных к хиральному распознаванию.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исследуемого кристалла была выбрана гиппуровая кислота (бензоиламиноуксусная кислота, 98%, Sigma – Aldrich, CAS № 495-69-2).

Способность гиппуровой кислоты (здесь и далее – ГК) образовывать кристаллы только одной хиральности в процессе “классического” созревания Виедмы доказана в работе [28]. В работе [29] показано успешное использование энантиоморфных кристаллов ГК в качестве хиральных индукторов в процессе асимметрического автокатализа в реакции Соаи. В результате был получен продукт с высоким энантиомерным избытком. Также ранее нами было показано, что на полученных в условиях созревания Виедмы кристаллов гиппуровой кислоты возможно хиральное распознавание при адсорбции: для кристаллов с [CD(+)-260] сигналом на спектре кругового дихроизма сильнее адсорбируется R-(+)-лимонен, для кристаллов с [CD(-)-260] сигналом – S(-)-лимонен [25]. Поэтому если кристаллы ГК, полученные в условиях температурного градиента, хиральны, то это отразится на изотермах адсорбции.

Условия получения кристаллов ГК методом созревания Виедмы при температурном градиенте следующие: навеска измельченной ГК массой 10.3 г растворялась в 95% этаноле объемом 40 мл. Полученный насыщенный раствор в узкой и высокой колбе устанавливали на плитку с подключенным обратным холодильником. Далее нагрели раствор до кипения, и последовательно увеличивали концентрацию ГК в кипящем этаноле до получения насыщенного раствора. Общая масса ГК в растворе при этом составляла 26.4 г. Далее добавили еще 6 г ГК. После этого снизили интенсивность нагрева плитки таким образом, чтобы температура колбы в верхней части составила 58°C, а на дне 78°C. Контроль температуры осуществляли внешним термодатчиком. Температурный градиент выдерживался в течение 20 ч. Далее, не останавливая нагрев, удаляли растворитель с помощью шприца. Оставшийся осадок сушили при 100°C в сушильном шкафу до постоянной массы. Далее кристаллы ГК были просеяны, и фракция 0.15–0.2 мм была отобрана для газохроматографических исследований.

Полученным образцом заполнили стальную колонку размером 1 м. Исследование проводилось на хроматографе “Цвет 500М” с детектором по теплопроводности, в диапазоне температур 90–130°C. Температура испарителя и детектора составляла 200°C. В качестве газа-носителя использовался азот, скорость потока составляла 10 мл/мин. Выбор скорости был обусловлен необходимостью проводить измерения в области отсутствия зависимости удельного удерживаемого объема от скорости подвижной фазы. В качестве адсорбатов использовались R-(+)-лимонен (97%, Sigma-Aldrich, США, CAS № 5969-27-5) и S(-)-лимонен (96%, Sigma-Aldrich, США, CAS № 5989-54-8), (+)- α -пинен (98%, Sigma-Aldrich, США, CAS № 7785-70-8) и (-)- α -пинен (99%, Sigma-Aldrich, США, CAS № 7785-26-4). О достижении квазиравновесного состояния судили по

наложению более размытой ветви пиков разной высоты друг на друга.

Расчет величины равновесной адсорбции (a , мкмоль/г) и парциального давления адсорбата (p) проводился по следующим формулам [30]:

$$a = \frac{m_a S_{\text{адс}}}{m S_{\text{пика}}}, \quad (1)$$

$$p = \frac{m_a h}{S_{\text{пика}} \omega} RT, \quad (2)$$

где m_a – количество вводимого сорбата, мкмоль; m – масса сорбента в колонке, г; $S_{\text{адс}}$ – площадь адсорбции компонента, определяемая от момента выхода несорбирующегося компонента до выхода вещества с определенной концентрацией адсорбата, мВ с; $S_{\text{пика}}$ – площадь пика адсорбата, мВ с; h – высота пика, мм; ω – скорость газа-носителя, мл/с. Скорость газа-носителя корректировалась с учетом разных температур термостата и электронного расходомера. Расчет площади адсорбции выполнялся в зависимости от формы пика. Построенные изотермы адсорбции аппроксимировались общеизвестными уравнениями, в зависимости от типа изотермы по БЭТ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 и 2 представлены примеры изотерм адсорбции энантиомеров лимонена на полученных кристаллах ГК, при 100 и 120°C. При иных температурах (90, 110 и 130°C) изотермы были идентичны. Как видно из данных, изотермы визуально различаются. S-(–)-лимонен адсорбируется сильнее, чем R-(+)-лимонен. Более того, различие наблюдается практически во всем диапазоне парциальных давлений. Однако в некоторых случаях воспроизводимость значений адсорбции может быть достаточно низкой, чтобы визуальная оценка различия изотерм дала ложноположительный результат. Поэтому для оценки статистической значимости различий в значениях адсорбции применялся t -критерий. Предварительно данные проверялись критерием Фишера на однородность дисперсий. Для всех данных F -критерий выполнялся. Результаты оценки различий в величинах адсорбции с помощью t -критерия приведены в табл. 1 и 2. Как видно из представленных данных, при большинстве парциальных давлений различие в адсорбции значимо. Таким образом, анализ изотерм адсорбции лимоненов на кристаллах ГК, полученных в условиях температурного градиента, показывает наличие хирального распознавания в процессах адсорбции.

Изотермы адсорбции лимоненов успешно аппроксимировались уравнением Ленгмюра. Данная модель максимально близко соотносится с процессами, протекающими при адсорбции на непористых кристаллах ГК. Однако параметры аппроксимации при всех температурах лежат в

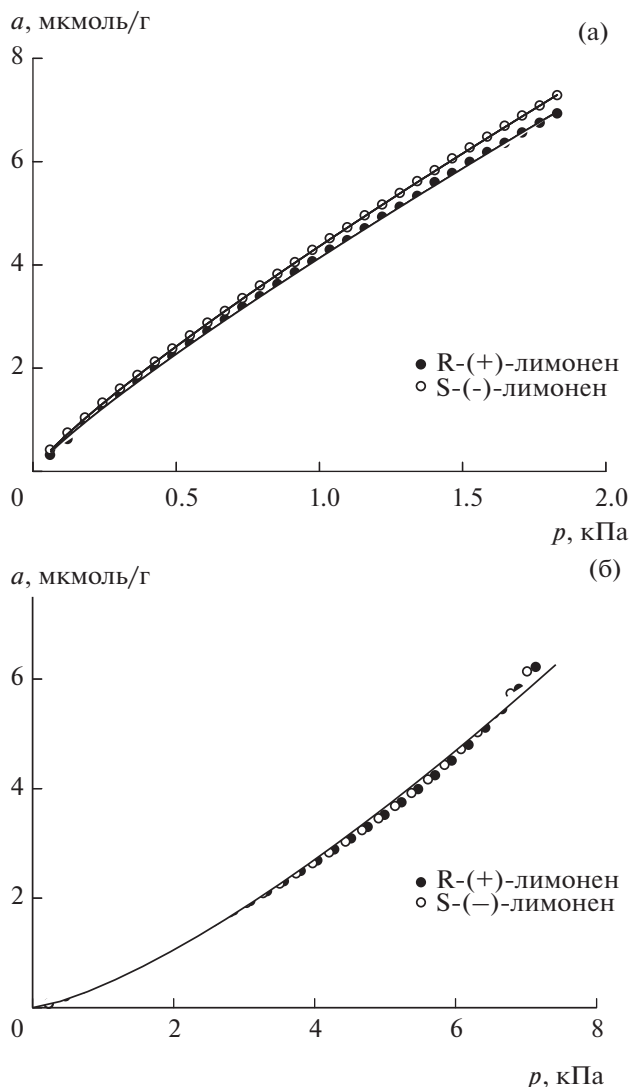


Рис. 1. Изотермы адсорбции энантиомеров лимонена при 100°C на кристаллах ГК, полученных (а) в условиях температурного градиента; (б) в условиях “классического” созревания Виедмы.

пределах статистической погрешности. Так, константы Ленгмюра при 100°C равны 1.5 ± 0.1 и 1.7 ± 0.1 для R-(+)- и S-(–)-лимонена соответственно; при 120°C – 2.5 ± 0.1 и 2.7 ± 0.1 . Емкость монослоя для обоих энантиомеров совпадала. При этом значения емкости монослоя при изменении температуры менялись скачкообразно: 17–20 мкмоль/г при 110–130°C, и 30 мкмоль/г при 90–100°C.

На рис. 1 для сравнения приведена изотерма адсорбции лимоненов на кристаллах ГК, полученных “классическим” методом созревания Виедмы. Как видно из сравнения, хиральное распознавание наблюдается в случае кристаллов, синтезированных методом температурного градиента, и не наблюдается для полученного классическим

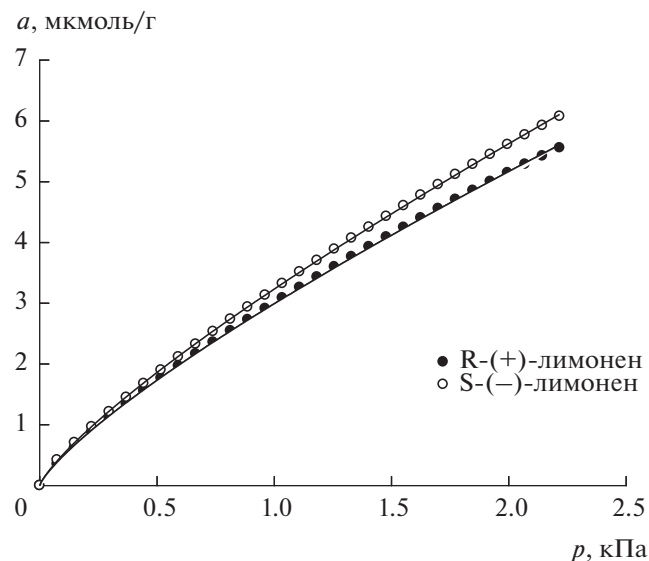


Рис. 2. Изотермы адсорбции энантиомеров лимонена при температуре 120°C на кристаллах ГК, полученных в условиях температурного градиента.

методом образца. Для последнего значимое распознавание энантиомеров фиксировалось только при более низких температурах. Форма изотерм также отличается. Так, изотермы адсорбции для кристаллов ГК, полученные классическим методом, относятся к III типу по классификации БЭТ, в то время как изотермы адсорбции в условиях температурного градиента можно отнести к I типу. Отличие форм изотерм позволяет предположить, что удельная поверхность кристаллов, синтезированных в условиях температурного градиента, больше, чем в классических условиях. Это подтверждается и значениями равновесной адсорбции. Так, при давлении 1 кПа величина адсорбции на “классических” кристаллах составляет 0.7 мкмоль/г, в то время как на полученных в настоящей работе – 4.4 мкмоль/г. Вероятно, большая удельная поверхность, и, как следствие, более высокая адсорбционная активность, обеспечивают

повышенную энантиоселективность кристаллов ГК, полученных методом температурного градиента.

Изотермы адсорбции α -пиненов приведены на рис. 3 и 4, а соответствующие им значения t -критерия – в табл. 3 и 4. Как видно из полученных данных, изотермы также визуально различаются. Аналогичные результаты наблюдались и при иных температурах. Во всех случаях L- α -пинен адсорбировался сильнее, чем D- α -пинен. Как и в случае с лимоненами, для α -пиненов энантиоселективность на полученных в условиях температурного градиента кристаллах ГК была заметно выше, чем в случае ГК, кристаллизация которых протекала в условиях классического созревания Виедмы. На последних энантиоселективность в отношении α -пиненов не наблюдалась даже при более низких, чем 100°C, температурах [24]. Анализ значений t -критерия показывает, что при 100°C адсорбция энантиомеров α -пинена значительно различается при любых парциальных давлениях, а при 120°C – при любых давлениях ниже 6.5 кПа. Изотермы адсорбции пиненов могут быть отнесены к I типу по классификации БЭТ, однако их аппроксимация различными уравнениями изотерм была неудовлетворительной.

Важно отметить ключевое отличие изотерм адсорбции на полученных в условиях температурного градиента кристаллах ГК. Во всех случаях изотермы различались даже при малых заполнениях поверхности. Этого ранее не наблюдалось ни на одном энантиоморфном кристалле. Во всех ранее изученных случаях в области линейной изотермы адсорбции наблюдались одинаковые значения адсорбции для энантиомеров. Это объяснялось с точки зрения механизма супрамолекулярного хирального распознавания тем, что надмолекулярный хиральный селектор не может распознавать объект более низкого с ним уровня иерархии – одиночную молекулу [26, 27]. Однако предполагается, что распознающая поверхность непористая и однородная. В случае наличия пор даже при супрамолекулярном механизме распознавания энантиомеров изотермы адсорбции мо-

Таблица 1. Значения доверительной вероятности p , рассчитанной при выполнении t -критерия, для значений адсорбции энантиомеров лимонена при 100°C ($\alpha = 0.05$, дисперсии значимо не отличаются при всех p)

P , кПа	p	P , кПа	p	P , кПа	p	P , кПа	p	P , кПа	p
0.061	0.1061	0.427	0.0361	0.794	0.0413	1.160	0.0768	1.526	0.0405
0.122	0.0087	0.489	0.0337	0.855	0.0700	1.221	0.0811	1.587	0.0433
0.183	0.0145	0.550	0.0265	0.916	0.0884	1.282	0.0843	1.648	0.0311
0.244	0.0144	0.611	0.0348	0.977	0.0708	1.343	0.0702	1.709	0.0363
0.305	0.0059	0.672	0.0415	1.038	0.0719	1.404	0.059	1.770	0.0387
36.6	0.0147	73.3	0.0409	109.9	0.0616	146.6	0.0271	183.19	0.0407

Таблица 2. Значения доверительной вероятности p , рассчитанной при выполнении t -критерия, для значений адсорбции энантиомеров лимонена при 120°C ($\alpha = 0.05$, дисперсии значимо не отличаются при всех p)

P , кПа	p	P , кПа	p	P , кПа	p	P , кПа	p	P , кПа	p
0.074	0.00001	0.517	0.00005	0.961	0.00010	1.404	0.00018	1.847	0.00027
0.148	0.00131	0.591	0.00006	1.034	0.00011	1.478	0.00020	1.921	0.00029
0.222	0.00005	0.665	0.00006	1.108	0.00013	1.552	0.00022	1.995	0.00030
0.296	0.00005	0.739	0.00007	1.182	0.00014	1.625	0.00023	2.069	0.00031
0.369	0.00005	0.813	0.00008	1.256	0.00016	1.699	0.00024	2.143	0.00032
0.443	0.00005	0.887	0.00009	1.330	0.00017	1.773	0.00025	2.217	0.00033

Таблица 3. Значения доверительной вероятности p , рассчитанной при выполнении t -критерия, для значений адсорбции энантиомеров α -пинена при 100°C ($\alpha = 0.05$, дисперсии значимо не отличаются при всех p)

P , кПа	p	P , кПа	p	P , кПа	p	P , кПа	p	P , кПа	p
0.180	0.00125	1.261	0.00053	2.341	0.00049	3.422	0.00045	4.503	0.00047
0.360	0.00076	1.441	0.00052	2.522	0.00047	3.602	0.00047	4.683	0.00046
0.540	0.00065	1.621	0.00052	2.702	0.00048	3.783	0.00048	4.863	0.00048
0.720	0.00060	1.801	0.00051	2.882	0.00047	3.963	0.00047	5.044	0.00047
0.900	0.00057	1.981	0.00050	3.062	0.00048	4.143	0.00048	5.224	0.00047
1.080	0.00055	2.161	0.00050	3.242	0.00048	4.323	0.00047	5.404	0.00047

Таблица 4. Значения доверительной вероятности p , рассчитанной при выполнении t -критерия, для значений адсорбции энантиомеров α -пинена при 120°C ($\alpha = 0.05$, дисперсии значимо не отличаются при всех p)

P , Па	p	P , Па	p	P , Па	p	P , Па	p	P , Па	p
0.270	0.0177	1.893	0.0219	3.516	0.0291	5.140	0.0388	6.763	0.0528
0.541	0.0179	2.164	0.0230	3.787	0.0308	5.410	0.0414	7.033	0.0540
0.811	0.0181	2.434	0.0244	4.057	0.0324	5.681	0.0422	7.304	0.0585
1.082	0.0188	2.705	0.0254	4.328	0.0335	5.951	0.0452	7.574	0.0612
1.352	0.0104	2.975	0.0262	4.598	0.0352	6.222	0.048	7.845	0.0641
1.623	0.0208	3.246	0.0277	4.869	0.0373	6.492	0.0504	8.115	0.0676

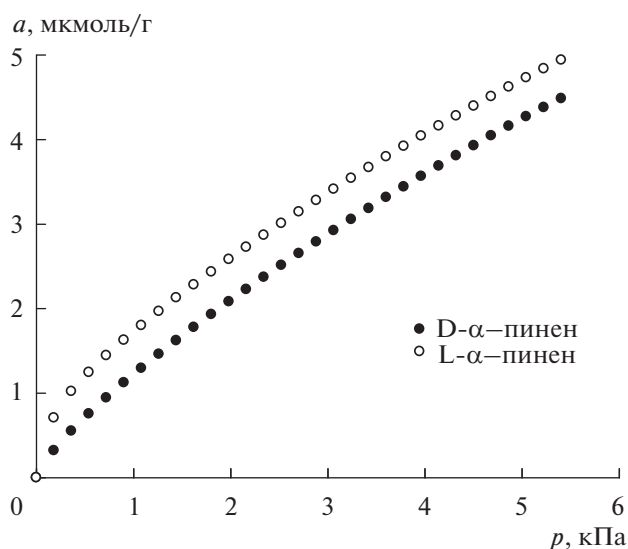


Рис. 3. Изотермы адсорбции энантиомеров α -пинена при температуре 100°C на кристаллах ГК, полученных в условиях температурного градиента.

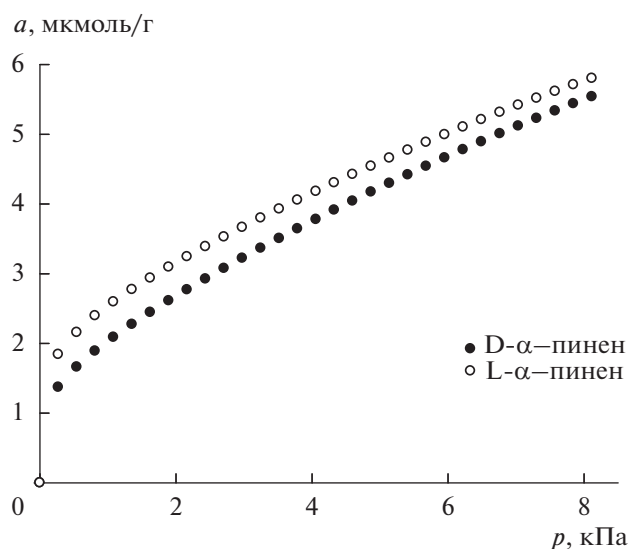


Рис. 4. Изотермы адсорбции энантиомеров α -пинена при температуре 120°C на кристаллах ГК, полученных в условиях температурного градиента.

гут отличаться в начальной области изотермы [31]. Наличие заметно большей адсорбционной активности ГК, полученной в условиях температурного градиента, может быть связано с большей удельной поверхностью. Кристаллы ГК пористыми быть не могут, однако поверхность может быть геометрически неоднородной. Наличие трещин, сколов и каких-либо других дефектов поверхности при прочих равных условиях может приводить к увеличению адсорбционной активности. Также это может приводить к тому, что адсорбция в таких трещинах или в дефектах поверхности может быть схожей с адсорбцией в порах — молекула контактирует с адсорбентом не только с одной стороны как на плоской поверхности. В этом случае возможно хиральное распознавание и при низких заполнениях поверхности. Подтверждением этого являются полученные изотермы: в начальной области затруднительно выделить область Генри. Изотермы нелинейны во всем диапазоне парциальных давлений. Данный факт характерен для поверхностей с геометрической неоднородностью.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе впервые был использован метод температурного градиента для получения хиральных адсорбентов в условиях созревания Виедмы. Представленные данные доказывают возможность хирального распознавания полученными кристаллами гиппуровой кислоты в процессах адсорбции. Изученные кристаллы характеризуются заметно большей адсорбционной активностью, и более высокой энантиоселективностью, чем полученные классическим созреванием Виедмы. Вероятно, это связано с тем, что поверхность таких кристаллов является геометрически неоднородной.

Таким образом, температурный градиент показал высокую перспективность для достижения повышенной энантиоселективности хиральных кристаллов.

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-73-10079).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bonner W.A. // *Origins Life Evol. Biospheres*. 1995. V. 25. P. 175–190.
2. Blackmond D.G. // *Cold Spring Harb Perspect Biol*. 2019. V. 11. P. a032540.
3. Davankov V.A. // *Symmetry*. 2018. V. 10. P. 749–761.
4. Davankov V.A. // *Symmetry*. 2021. V. 13. P. 1918–1934.
5. Gus'kov Yu.V., Shayakhmetova R.K., Allayarova D.A. et al. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2021. V. 23. P. 11968–11979.
6. Ribo J.M., Hochberg D. // *Symmetry*. 2019. V. 11. P. 814–829.
7. Bailey J., Chrysostomou A., Hough J. et al. // *Science*. 1998. V. 281. P. 672–674.
8. Myrgorodska I., Javelle T., Meinert C., Meierhenrich U.J. // *Israel J. Chemistry*. 2016. V. 56. № 11–12. P. 1016–1026.
9. Ribo J.M., El-Hachemi Z., Crusats J. // *Rendiconti Lincei. Scienze Fisiche e Naturali*. 2013. V. 24. P. 197–211.
10. Sang Y., Liu M. // *Symmetry*. 2019. V. 11. P. 950–968.
11. Shen Z., Wang T., Liu M. // *Angewandte Chemie International Edition*. 2014. V. 53. P. 13424–13428.
12. Zhang Y., Chen P., Liu M. // *Chemical European J*. 2008. V. 14. P. 1793–1803.
13. Davankov V. // *Isr. J. Chem.* 2016. V. 56. № 11–12. P. 1036–1041.
14. Даванков В.А. // *Сорбц. хромат. проц.* 2022. Т. 22. № 4. С. 552–555.
15. Percec V., Leowanawat P. // *Isr. J. Chem.* 2011. V. 51. № 1107–1117. P. 1107.
16. Frank F.C. // *Biochimica et Biophysica Acta*. 1953. V. 11. P. 459–463.
17. Soai K., Shibata T., Morioka H., Choji K. // *Nature*. 1995. V. 378. P. 767–768.
18. Soai K. // *Proc. Jpn. Acad., Ser. B*. 2019. V. 95. № 3. P. 89–110.
19. Kondepudi D.K., Kaufman R.J., Singh N. // *Science*. 1990. V. 250. P. 975–976.
20. Kondepudi D.K., Digits J., Bullock K. // *Chirality*. 1995. V. 7. P. 62–68.
21. Viedma C. // *Physical Review Letters*. 2005. V. 94. P. 065504.
22. Sogutoglu L.-C., Steendam R.R.E., Meekes H. et al. // *Chemical Society Reviews*. 2015. V. 44. P. 6723–6732.
23. Viedma C., Cintas P. // *Chem. Commun.* 2011. V. 47. P. 12786–12788.
24. Zinovyev I., Ermolaeva E., Sharafutdinova Y. et al. // *Symmetry*. 2023. V. 15. P. 498–512.
25. Gus'kov V.Y., Gallyamova G.A., Sairanova N.I. et al. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2022. V. 24. P. 26785–26794.
26. Gus'kov V.Y., Shayakhmetova R.K., Allayarova D.A. et al. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2021. V. 23. P. 11968–11979.
27. Gus'kov V.Yu., Allayarova D.A., Garipova G.Z., Pavlova I.N. // *New J. Chem.* 2020. V. 44. P. 17769–17779.
28. McLaughlin D.T., Nguyen T.P.T., Mengnjo L. et al. // *Crystal Growth and Design*. 2014. V. 14. P. 1067–1076.
29. Kawasaki T., Suzuki K., Hatase K. et al. // *Chemical Communications*. 2006. DOI: . № 17. P. 1869–1871. <https://doi.org/10.1039/b602442d>
30. Газо-адсорбционная хроматография / Киселев А.В., Яшин Я.И. М.: Химия, 1967. 256 с.
31. Gus'kov V.Y., Gainullina Y.Y., Musina R.I. et al. // *Separation Science and Technology*. 2021. V. 56, pp. 527–540.

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 541.15+541.128–022.532

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ ГЕРМАНИЯ,
ПОЛУЧЕННЫХ В АЦЕТОНЕ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ
ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

© 2023 г. А. А. Ревина^{а, *}, В. В. Савельев^а, Т. В. Кривенко^а, В. А. Кабанова^а,
В. В. Высоцкий^а, С. И. Позин^а

^аИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский пр., 31/4, Москва, 119071 Россия

*e-mail: Alex_revina@mail.ru

Поступила в редакцию 17.11.2022 г.

После доработки 24.11.2022 г.

Принята к публикации 01.12.2022 г.

Стабильные наноразмерные частицы германия синтезированы в жидкой среде (ацетон) при лазерном облучении пластинок из монокристаллического германия в аэробных и анаэробных условиях при комнатной температуре. Различные экспериментальные методы: оптическая спектрофотометрия, атомная силовая микроскопия (АСМ), динамическое рассеяние света (ДРС), позволили детектировать стабильные наноразмерные частицы Ge в ацетоне, зарегистрировать спектры оптического поглощения и люминесценции в зависимости от времени лазерного облучения в присутствии и отсутствии кислорода. Особое внимание уделено результатам воздействия лазерного облучения на физико-химические свойства чистого ацетона.

DOI: 10.31857/S004418562370078X, EDN: GIAHUD

ВВЕДЕНИЕ

Повышенный научный и практический интерес к наноразмерным частицам германия (НЧGe) можно объяснить их уникальными свойствами и функциональной активностью, что важно для их использования во многих технологиях в качестве эмиттеров света, для катализа, в солнечной энергетике, биохимии и биомедицине [1–8]. Применение в медицине связано с тем, что благодаря своей нетоксичности и антиоксидантным свойствам, особенно после работ Асаи 1980 г. [3] и трудов советских ученых [6] по синтезу водорастворимых комплексов с карбоновыми кислотами германий, во всем мире признан эссенциальным металлом для жизнедеятельности живых организмов. Принимая важность процессов самоорганизации НЧ металлов [9–12], можно предположить, что в живых организованных системах Ge также может участвовать в физиологических процессах в виде наноразмерных структур. Это привело к необходимости расширения исследований влияния различных условий и характера синтеза НЧ Ge на формирование наноструктур с заданными свойствами и функциональной активностью, использованных в работах [13–16].

Использование водорастворимых солей германия эниогерм (Эн) и герматронол, радиационно-химического (RadChem) и химического (Chem)

методов восстановления ионов Ge в обратно мицеллярных растворах, включая процессы “самоорганизации” Self-Assembly (SA), не требующих катализаторов или воздействия ионизирующего излучения, позволило подтвердить, что любые примесные соединения и условия эксперимента влияют на формирование, свойства и функциональную активность НЧGe [17]. Поэтому было решено провести синтез НЧGe методом лазерного воздействия (laser ablation) на образцы Ge (bulk targets) в растворах ацетона с твердыми германиевыми мишенями. Авторы работ [18–21], используя лазерную абляцию в органических растворителях, подтвердили формирование НЧGe различными физико-химическими методами.

В работе [22] методом жидкостной хроматографии с одновременной регистрацией оптических и электрических свойств были зарегистрированы после разделения НЧ Ge размером 2–10 нм. Важные результаты по НЧ Ge, как эмиттеров света в видимой области, были получены после облучения в течение 3 ч Ge мишени в октене-1 в отсутствие O₂ под воздействием Nd/YAG лазера [23].

Однако, несмотря на опубликованные результаты по синтезу НЧ Ge методом laser ablation, для выяснения механизма первичных актов “зарождения” НЧ и управления их свойствами необходимы дополнительные экспериментальные ис-

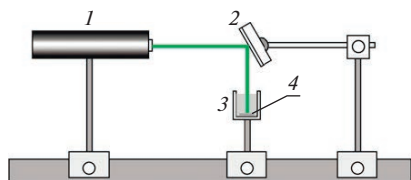


Рис. 1. Схема установки для облучения образца лазером: 1 – лазер (IR или Green); 2 – зеркало; 3 – кювета; 4 – образец.

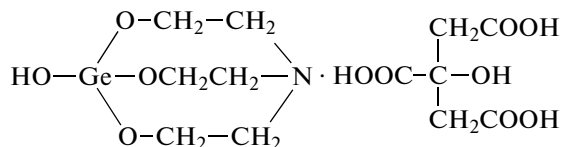
следования процессов формирования и трансформации НЧGe с учетом данных по влиянию лазерного облучения на свойства применяемых растворителей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и приборы:

1. Пластинка монокристаллического германия, ГЭ 1463 – 80 ($d = 51$ мм) с ориентацией [100] и электронной проводимостью (Э), МКGe.

2. Водорастворимая соль (1-Hydroxyhermatran Citrate), Эниогерм –



3. Лазер Green L ($\lambda = 530$ нм).

4. Лазер IR L ($\lambda = 1064$ нм).

5. Деионизованная вода (ASTM D1193-06) из Milli-Q Advantage системы Millipore с удельным сопротивлением воды 18 Мом.

6. Ацетон, es 365 emp_S10_01.

7. Гелий, спектрально чистый.

8. Ячейки для облучения: в присутствии воздуха – кварцевые кюветы и стеклянные ампулы для удаления воздуха барботированием гелием растворов и последующей герметизации образцов.

9. Использовали: спектрофотометр – “Hitachi U_3310”, кварцевые кюветы длиной оптического пути 1.0 мм.

10. Размеры наночастиц определялись методом АСМ – атомно-силовой микроскопии, приборы EnviroScope и MultiMode (Bruker), использовались кремниевые кантилеверы NSD 01(NT-MDT) и методом динамического рассеяния света, ДРС (Malvern Zetisizer Nano ZS, Великобритания).

11. Схематическое изображение условий облучения образцов лазером – IR L или Green L показано на рис. 1.

Предварительная очистка поверхности металлических пластинок (мишеней Ge) проводилась промывкой в ацетоне: помещаем пластинку в кварцевую ячейку и заливаем чистым ацетоном, облучаем образец лазером ($\lambda = 1064$ нм, $\Delta t \sim 5$ мин), промываем кювету с образцом Ge ацетоном; после удаления использованного ацетона заливаем кювету с образцом чистым ацетоном.

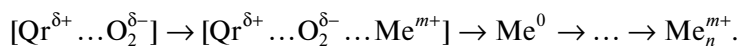
Облучение при постоянной мощности проводилось лазерами (IR L или GR L) в течение Δt от 30 до 240 мин при комнатной температуре без внешнего освещения.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Особое внимание, которое было уделено изучению механизма первичных актов восстановления ионов германия в обратно мицеллярных растворах (ОМР) при использовании разных методов синтеза в ОМР, включая процессы “самоорганизации”. Это позволило зарегистрировать полосы оптического поглощения в УФ-области НЧ Ge в зависимости от времени облучения потоком ускоренных электронов. На рис. 2 представлены спектры НЧ Ge RadChem, формирование которых происходило при воздействии ионизирующего излучения [17].

Можно видеть, что все спектры облученных образцов имеют полосы поглощения малой интенсивности с четким максимумом при $\lambda_{\max} = 265$ нм, которые можно отнести к регистрации НЧGeO₂ в образцах, которые были барботированы гелием только ~15 мин, поэтому могли содержать следы O₂.

Синтез Chem НЧ металлов в ОМР основан на способности ионов металлов к образованию обратимых комплексов с частичным переносом заряда с флавоноидами Qr или DNQr и только в присутствии кислорода [17]. Формирование наночастиц металлов в ОМР происходит за счет внутримолекулярного переноса электрона в оксокомплексе (а) и тройном комплексе [Qr^{δ+}...Meⁿ⁺...O₂^{δ-}] (б) и восстановлении ионов металлов и последующей их агрегации до НЧ Me (Me^{m-}), причем, n – число атомов, а m – число положительных зарядов, где $m < n$:



(а) (б)

$$\lambda_{\max} \sim 383 \text{ нм} \quad \lambda_{\max} \sim 450 \text{ нм}$$

$$\Delta\lambda \sim 10-15 \text{ нм} \quad \Delta\lambda \sim 20-45 \text{ нм} \quad \text{для Ge}$$

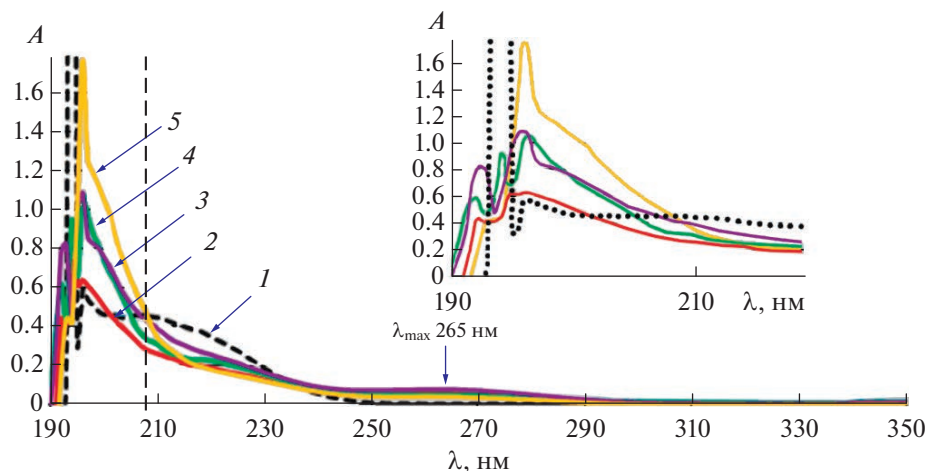


Рис. 2. Спектры оптического поглощения НЧ Ge RadChem в водно-органическом растворе: Эн/Н₂O в 0.15 М АОТ/изооктан при [Эн] = 0.136 мМ, ($\omega_{\text{ОМР}} = 5.0$) после барботирования He в течение ~15 мин и облучения при дозах, кГр: 0 (1); 2.0 (2); 4.0 (3); 6.0 (4); 8.0 (5). Регистрация спектров через 7 дней после облучения, включая образец при $D = 0$ кГр (НЧ GeSA). Раствор сравнения – 0.15 М АОТ/изооктан.

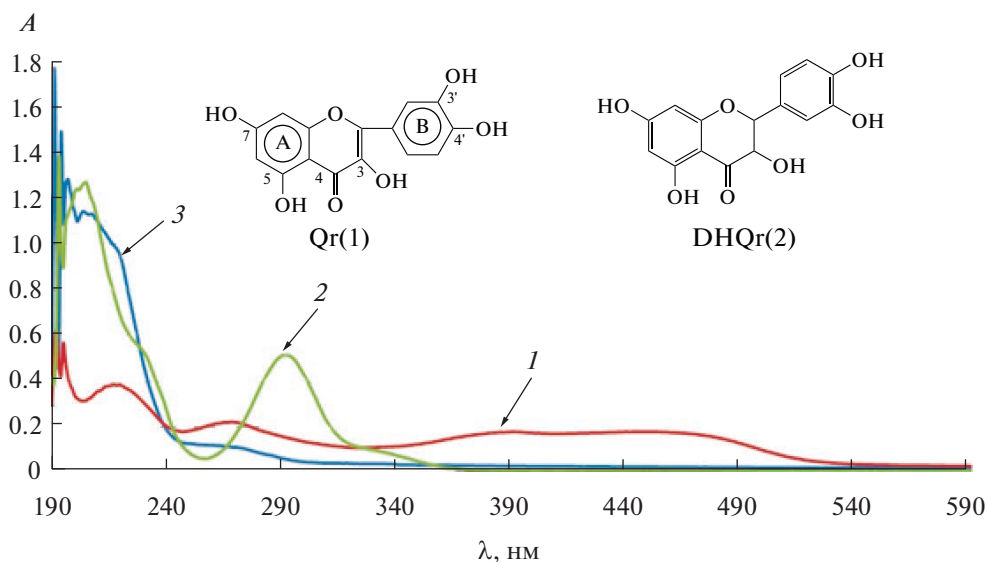


Рис. 3. Спектры оптического поглощения OMP (0.15 МАОТ/изооктан) НЧ Ge при $\omega = 5.0$: НЧ GeChem (200 mkM Qr) (1); НЧ GeChem (200 mkM DHQr) (2), RadChem (3). Концентрации исходных водных растворов эниогерма были равными 0.136 М, размер кюветы $L = 1$ мм.

Спектрофотометрически оксокомплексы (а) и металлооксокомплексы (б) определяются по bathochromному смещению полосы оптического поглощения флавоноида Qr, 3,5,7,3',4' – пентагидроксифлавона [7].

На рис. 3 представлены спектры оптического поглощения НЧ GeChem в присутствии Qr (1), DHQr (2) и формирование НЧ GeRadChem – спектр (3).

Для дигидрокверцетина (DHQr), в молекуле которого нет одной двойной связи в кольце, образование комплекса фиксируется в УФ-области, где

поглощают и НЧ Ge, но полоса DHQr ($\lambda \sim 290$ nm) восстанавливается почти сразу. Другая картина наблюдается для OMP с Qr: через 7 дней после введения раствора соли полосы оксокомплекса Qr ($\lambda_{\text{max}} \sim 383$ nm) и металлооксокомплекса ($\lambda_{\text{max}} \sim 450$ nm) исчезают, а поглощение НЧ Ge при ($\lambda \sim 195$ и ~ 215 nm) растет до значения ОП >1.0 [17].

Эти результаты подтверждают, что для исследования природы и функциональной активности образующихся наноразмерных частиц необходимо уже на первичных актах восстановления ионов оценивать мельчайшие изменения условий и их

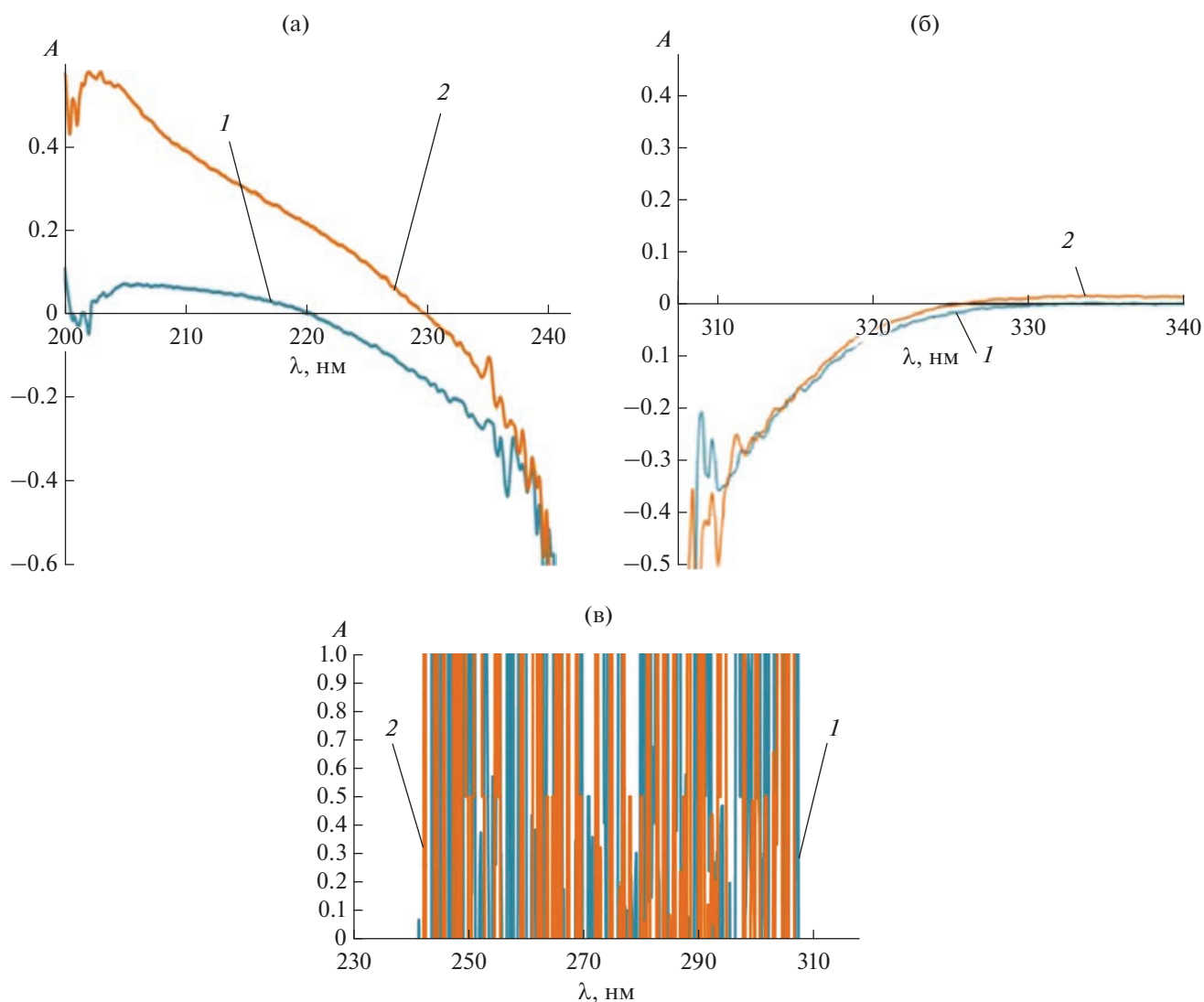


Рис. 4. Спектры ОП НЧ германия в ацетоне после облучения LGreen лазером ($\lambda = 530$ нм) при $\Delta t = 30$ мин в аэробных (1) и анаэробных условиях (2). Фрагментами (а), (б), (в) выделены разные участки спектров. Измерение спектров в кварцевой кювете $L = 1$ мм, раствор сравнения – исходный ацетон.

влияние на последующие реакции формирования наночастиц.

ФОРМИРОВАНИЕ НЧ Ge ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Облучение проводили при $T_{\text{комн}}$ и постоянной мощности лазера в ИК области NIR или зеленого LGreen от 30 до 240 мин без внешней подсветки.

На рис. 4 представлены спектры оптического поглощения образцов ацетона после облучения лазером (Green L, $\lambda = 530$ нм) в течение 30 мин в присутствии пластинки МКGe. Для выяснения влияния присутствия кислорода на формирование Ge-наночастиц образец 1 был облучен в

аэробных условиях, а образец 2 облучен после удаления воздуха барботированием раствора гелием ($\Delta t > 30$ мин). Более высокое значение ОП полосы поглощения при $\lambda_{\text{max}} \sim 210$ нм в образце 2 позволяет сделать вывод о более интенсивном формировании НЧ Ge в анаэробных условиях.

На рис. 5 представлены данные АСМ-измерений образцов НЧ Ge в ацетоне после облучения лазером Green L.

В образце ацетона, облученного LGreen в присутствии пластинки МК Ge в течение ($\Delta t = 30$ мин) в аэробных условиях, высоты частиц ~ 8 до 25 нм; в образце ацетона в присутствии пластинки МКGe после облучения в анаэробных условиях от ~ 1 до 3 нм.

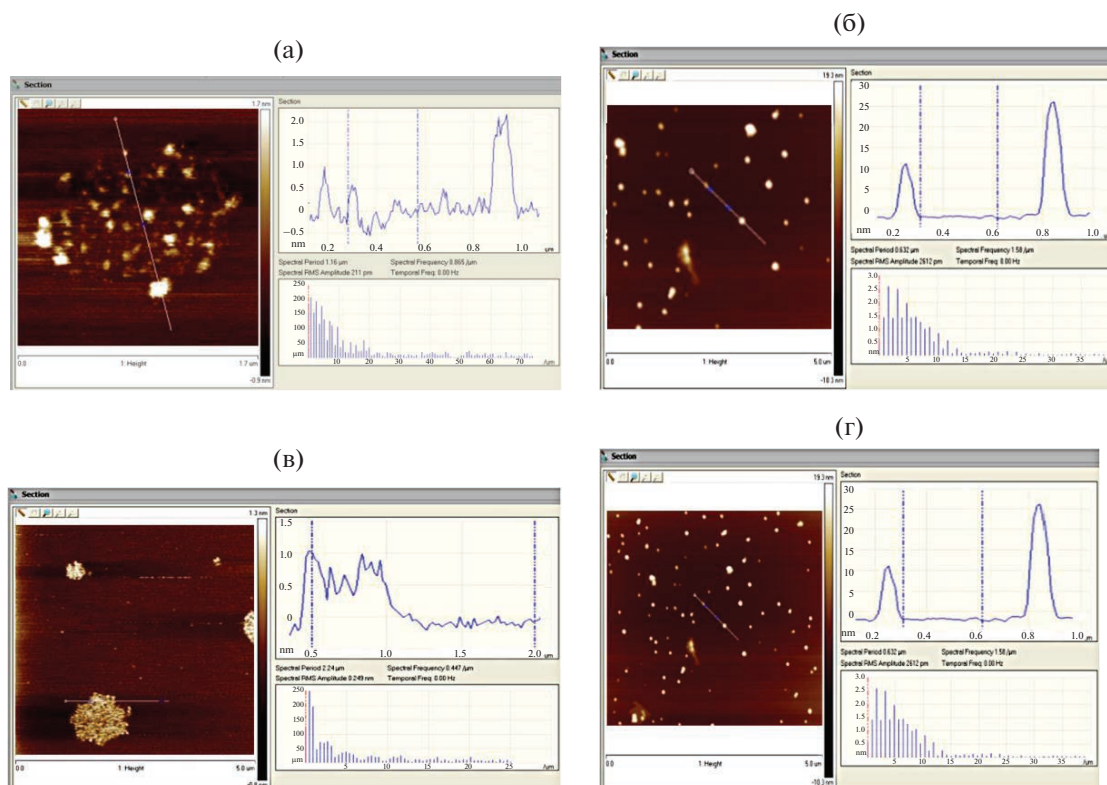


Рис. 5. Результаты АСМ-измерений образцов НЧ Ge в ацетоне после облучения лазером Green L в течение 30 мин в аэробных (а), (б) и анаэробных условиях (в) и (г).

Анализ полученных результатов АСМ-измерений (формы частиц и их размеров) позволяет сделать вывод о влиянии кислорода воздуха на характер и интенсивность *первичных* стадий формирования Ge-содержащих наноструктур, что подтверждается разным характером и значениями ОП ОМР НЧ Ge в УФ-области от ~200 до 300 нм.

СИНТЕЗ НЧ Ge ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ЛАЗЕРА IR L ($\lambda = 1064$ нм)

Оптические характеристики спектров НЧ Ge в диапазоне 200–240 нм сразу после IRL-облучения ацетона в присутствии пластинки МК Ge представлены на рис. 6. Можно проследить зависимость изменения спектров ОП от времени экспонирования образцов в *аэробных* условиях и последующего выдерживания образцов в течение 7 сут.

При сравнении спектров НЧ Ge в УФ-области, полученных при воздействии лазеров LGreen (рис. 4) и IRL (рис. 6) в течение 30 мин можно видеть, что более высокая *эффективность* формирования НЧ Ge в *аэробных* условиях регистрируется при облучении IR лазером.

На основании ранее представленных спектров поглощения НЧ Ge, синтезированных разными

методами [17], можно сделать вывод о том, что полосы поглощения на спектре (рис. 6) при $\lambda_{\max} \sim 202$ нм отвечают поглощению НЧ Ge. Совершенно очевидно, что в присутствии O_2 содержание НЧ Ge будет ниже. Следует подчеркнуть, что в этих образцах наблюдается очень сложная структура спектра оптического поглощения в области от 240 до 340 нм, что требует дополнительных исследований.

На рис. 7 приведены спектры оптического поглощения образца *ацетона*, облученного ($\Delta t = 60$ мин) в присутствии диска МК Ge лазером IR в отсутствие кислорода и данные по размерам НЧ Ge, полученных методом ДРС.

Изменение спектров оптического поглощения ацетоновых растворов, облученных IRL в присутствии пластинки МК Ge после удаления кислорода в течение 30 мин (1) и 60 мин (2) сразу после облучения и через 7 суток выдерживания этих образцов в аэробных условиях (1*) и (2*), соответственно, представлено на рис. 8.

Через 7 сут выдерживания образцов в аэробных условиях без доступа внешнего освещения были проведены измерения этих же образцов методом дисперсионного лазерного анализа (ДРС), которые показали, что размеры регистрируемых

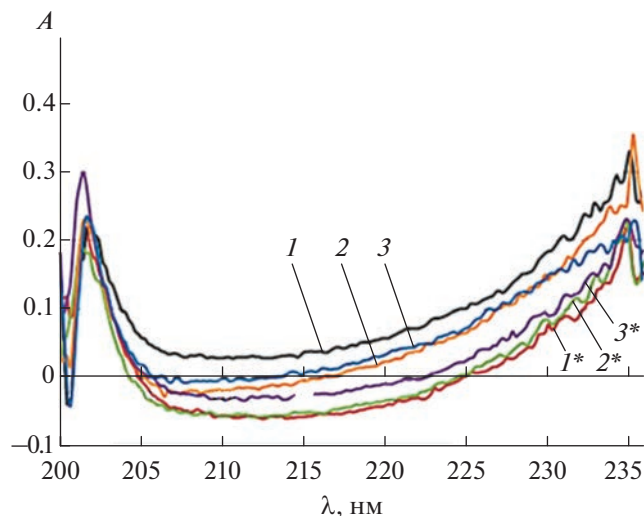


Рис. 6. Спектры оптического поглощения НЧ Ge сразу после облучения IR L образцов в течение Δt мин: 30 (1), 60 (2) и 90 (3) и через 7 дней хранения образцов в *аэробных условиях* без доступа света облученных образцов – 30 мин (1*), 60 мин (2*) и 90 мин (3*). Измерение спектров в кварцевой кювете $L = 1$ мм, раствор сравнения – *исходный* ацетон.

наноструктур уменьшились для всех образцов (рис. 9).

Можно отметить, что при увеличении времени экспозиции лазера до $\Delta t = 60$ мин регистрируются более мелкие наночастицы, это различие размеров НЧ Ge сохраняется при выдерживании образ-

цов в аэробных условиях в течение нескольких суток.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ АЦЕТОНА ПОСЛЕ ОБЛУЧЕНИЯ ЛАЗЕРОМ IRL

Подтверждение формирования НЧ Ge, спектры оптического поглощения которых зарегистрированы в УФ-области спектра [17], получено. Но этих результатов совершенно недостаточно, чтобы четко идентифицировать наночастицы оксидов германия ($\lambda_{\text{max}} \sim 265$ нм), поглощение которых от 230 до 330 нм было зарегистрировано [23]. Поэтому проведено лазерное IR облучение исходного ацетона в течение 30 мин в присутствии кислорода воздуха. Зарегистрированные спектры ацетона, исходного и после лазерного облучения представлены на рис. 10а.

Таким образом, представленные спектры ацетона имеют четкий максимум при $\lambda_{\text{max}} \sim 265$ нм.

На рис. 11 представлены данные АСМ измерений контрольного образца ацетона после барботирования He.

Наличие в ацетоне наноструктурных образований подтверждается данными ДРС, представленными на рис. 12. В зависимости от времени облучения лазером IRL и образцов ацетона в присутствии мишени ПМК Ge зарегистрированы НЧ, размер которых увеличивается пропорционально времени облучения. Увеличение размеров наночастиц в зависимости от времени облучения чет-

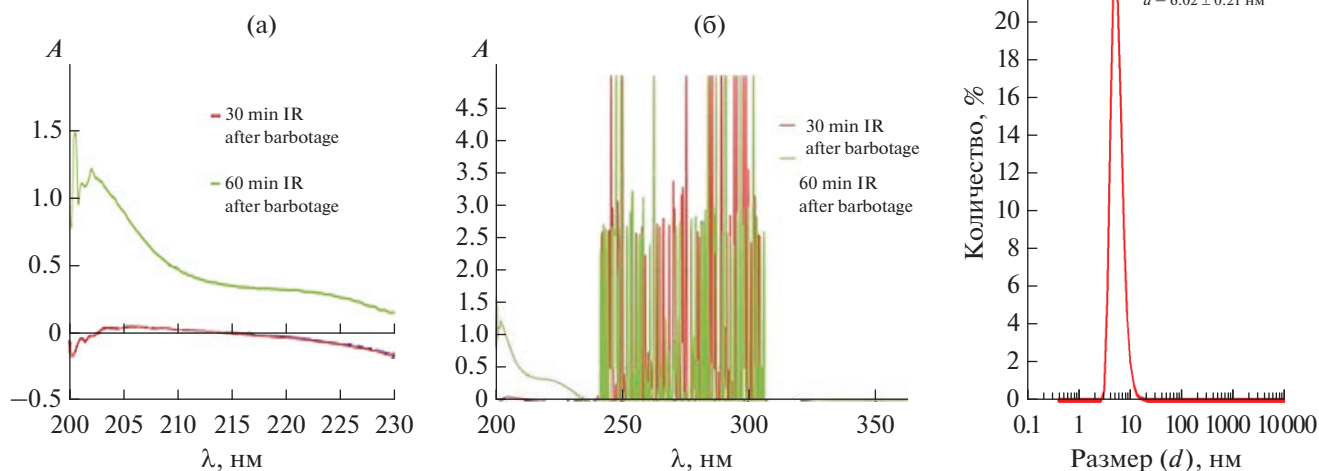


Рис. 7. Спектр ОП образца ацетона, облученного (а), (б): $\Delta t = 30$ и 60 мин в присутствии диска МК Ge лазером IR после удаления кислорода; (в) данные ДРС, 60 мин, $d = 6.02 \pm 0.21$ нм.

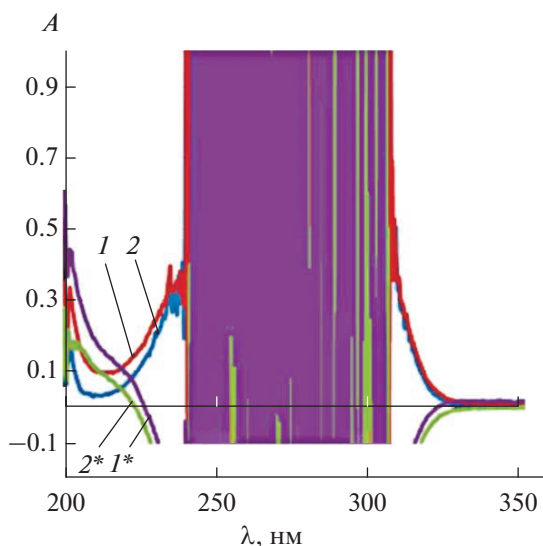


Рис. 8. Спектры оптического поглощения ацетоновых растворов после удаления кислорода сразу после облучения и через 7 дней выдерживания образцов в аэробных условиях.

ко просматриваются для 30 и 240 мин и для чистого ацетона, и для ацетона с мишенью ПМК Ge. Но в ацетоне наноструктурные частицы имеют большие размеры, чем в ацетоне с мишенью. Удивительно то, что при разных дозах облучения наноструктур в ацетоне и в ацетоне с НЧ Ge по разме-

рам находятся в одном диапазоне и нет других включений, но всегда размеры НЧ в ацетоне несколько больше.

Полученные результаты подтверждают, что наноструктурные образования и в чистом ацетоне, и в ацетоне с НЧ Ge позволяют рассматривать измеренные наноразмерные структурные как возможность образования в ацетоне своеобразных химических соединений – *клатратов*. Соединения включения, которые описаны как пространственные объединения валентно насыщенных молекул без какого-то изменения связей в них. Формально рассматриваются в работе [24], как комплексные соединения, компоненты которых соединяются без участия обычной химической связи. Важно, что происходит полное включение одного компонента в устойчивую структуру, образованную молекулами другого “хозяина”, которые способны образовывать структуры с полыми пространствами, достаточных размеров для включения молекул “гостей”. В нашем случае в качестве гостя выступают НЧ Ge и молекулы из газовой фазы.

Ранее учеными Института электрохимии под руководством проф. Н.А. Бах [25] были получены важные результаты, подтверждающие влияние степени *упорядоченности* облучаемой системы на увеличение выходов продуктов в радиационно-химических процессах *в ацетоне*. Но этот эффект пропал при очень незначительном повышении температуры или изменения концентрации Ac

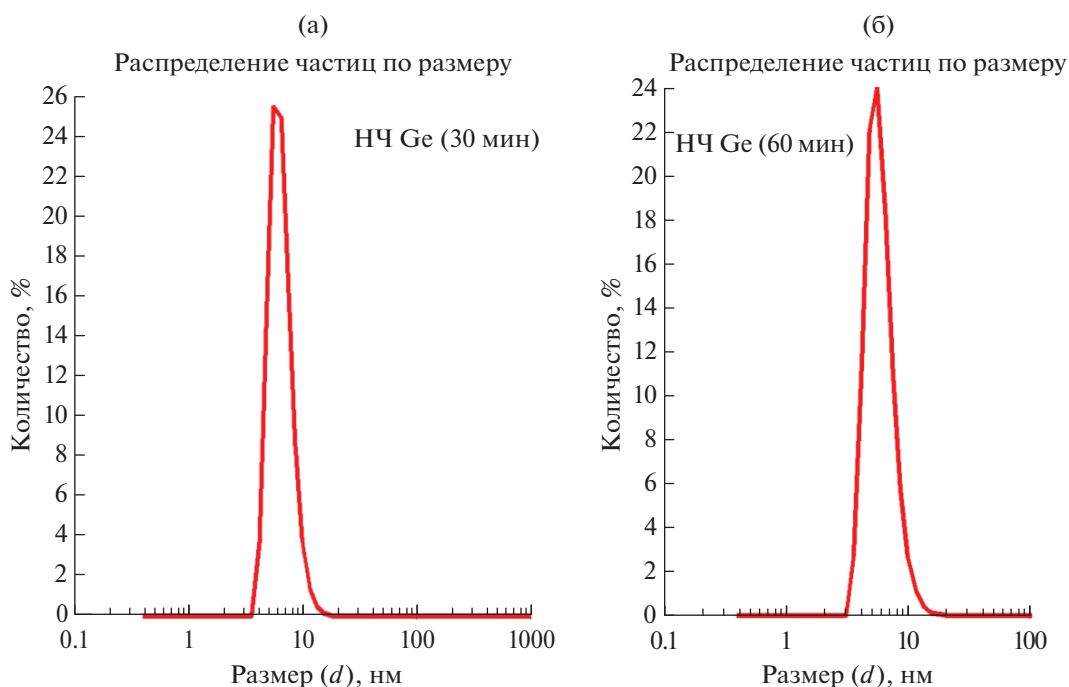


Рис. 9. Результаты ДРС-измерений: средний размер – 6.554 ± 0.19 нм, $d_{ср.} = 6.018 \pm 0.2075$ нм, через 7 с $d_{ср.} = 8.5 \pm 0.3$ нм, через 7 с $d_{ср.} = 5.7 \pm 0.3$ нм, затем $d_{ср.} = 6.7 \pm 1.2$ нм.

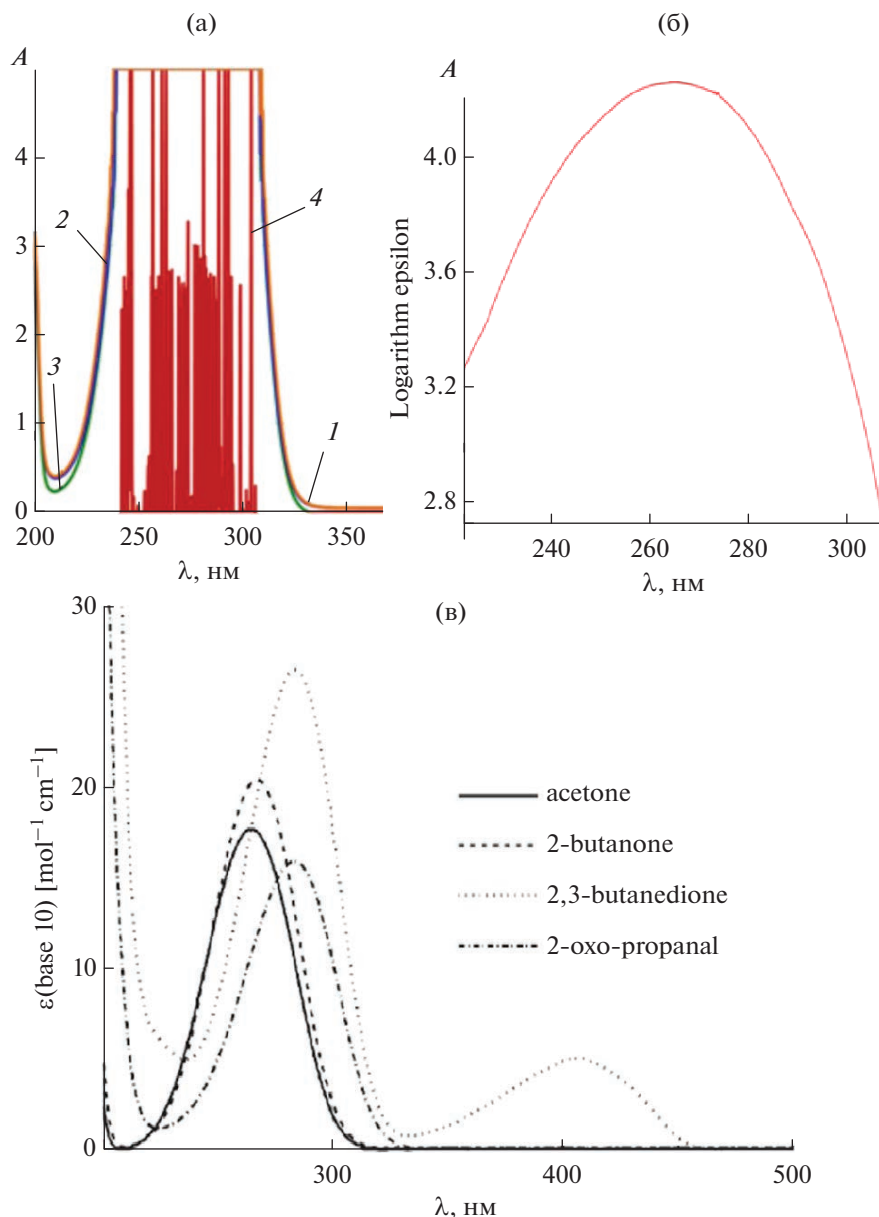


Рис. 10. Спектры оптического поглощения ацетона: (а) 1 – Ас (исх.); 2 – Ас после IR L-облучения в течение 30 мин, относительно воздуха; 3 – относительно кварцевой кюветы; 4 – Ас IR обл. – относительно кюветы с ацетоном, $L = 1$ мм; (б) спектр ацетона из работы [31]; (в) спектр ацетона, работа [32].

при добавлении воды за счет нарушения *состояния* исходной жидкости, обусловленной существованием лабильных *упорядоченных* структур. Однако прямых экспериментальных доказательств о существовании таких структур в ацетоне в тех работах не было.

Для объяснения спектров оптического поглощения в исходном ацетоне и в ацетоне после воздействия лазерного излучения, но в присутствии пластинок МК Ge, были использованы спектры оптического поглощения, представленные на рис. 13. Безусловно, при измерениях спектров в

кварцевых ячейках длиной оптического пути $L = 1$ мм *полного* спектра не могли получить, но спектр в ячейке $L = 0.57$ мм, представленный в работе [25], позволяют продолжить анализ получаемых результатов.

Следует обратить внимание на то, что стабильность наноструктур облученного ацетона, особенно в облученном (30 мин), выше в присутствии НЧ Ge, чем в образце чистого ацетона (рис. 13в). Можно согласиться с авторами [24], которые наблюдаемый эффект стабилизации связывали с упрочнением самоорганизованной структуры

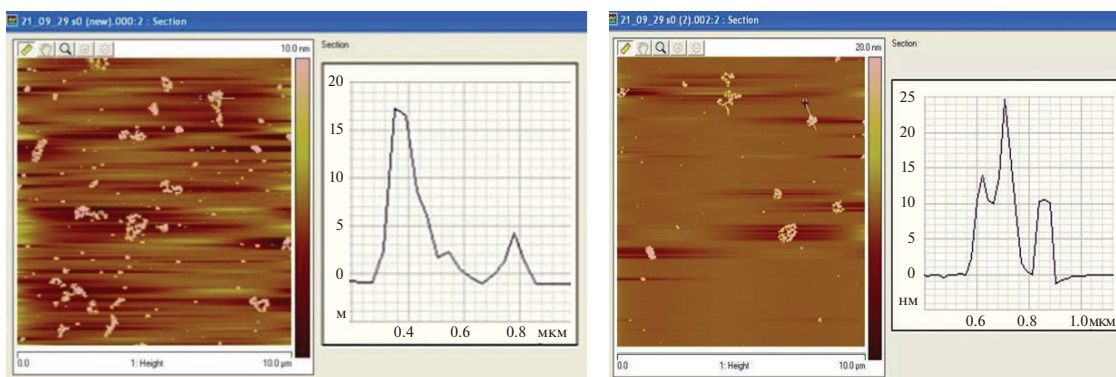
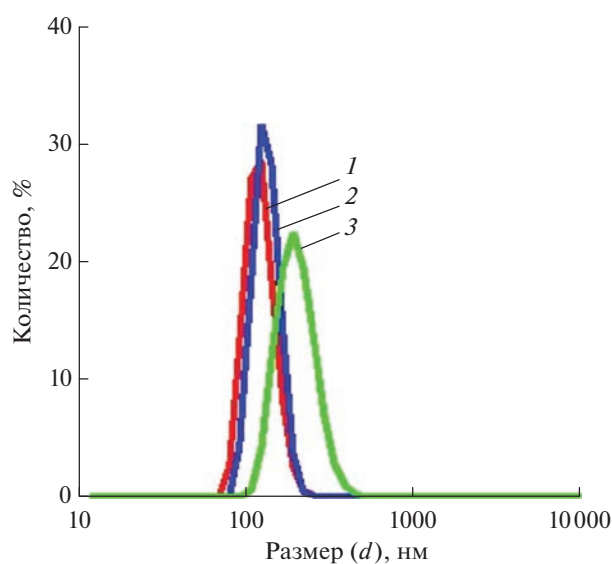
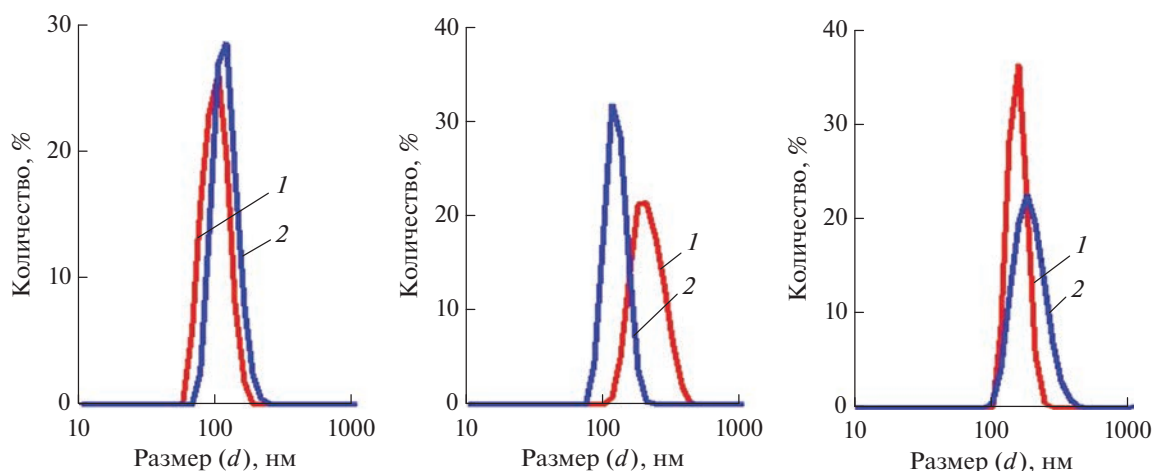


Рис. 11. Результаты АСМ-измерения: (а) контрольный образец ацетон – чистый, размеры наночастиц от 4–16 нм, но этих частиц значительное количество; образец (б), используемый в качестве сравнения в течение некоторого времени, зарегистрированы редкие частицы размером 10–25 нм.



(а) 1 – 30 мин ($d = 121 \pm 13$ нм); 2 – 60 мин (149 ± 40 нм); 3 – 240 мин (203 ± 27 нм)



(б) 1 – 30 мин ($d = 103 \pm 20$ нм); 2 – 30 мин ($d = 121 \pm 13$ нм); 1 – 60 мин ($d = 229 \pm 55$ нм); 2 – 60 мин ($d = 149 \pm 40$ нм); 1 – 240 мин ($d = 168 \pm 12$ нм); 2 – 240 мин ($d = 203 \pm 27$ нм)

Рис. 12. (а), (б). Результаты ДРС-измерений размеров наноструктурных образований в зависимости от Δt , времени облучения лазером IR L в течение $\Delta t = 30, 60$ и 240 мин: (а) в ацетоне; (б) в ацетоне в присутствии ПМК Ge – 1 и для сравнения – 2 в ацетоне.

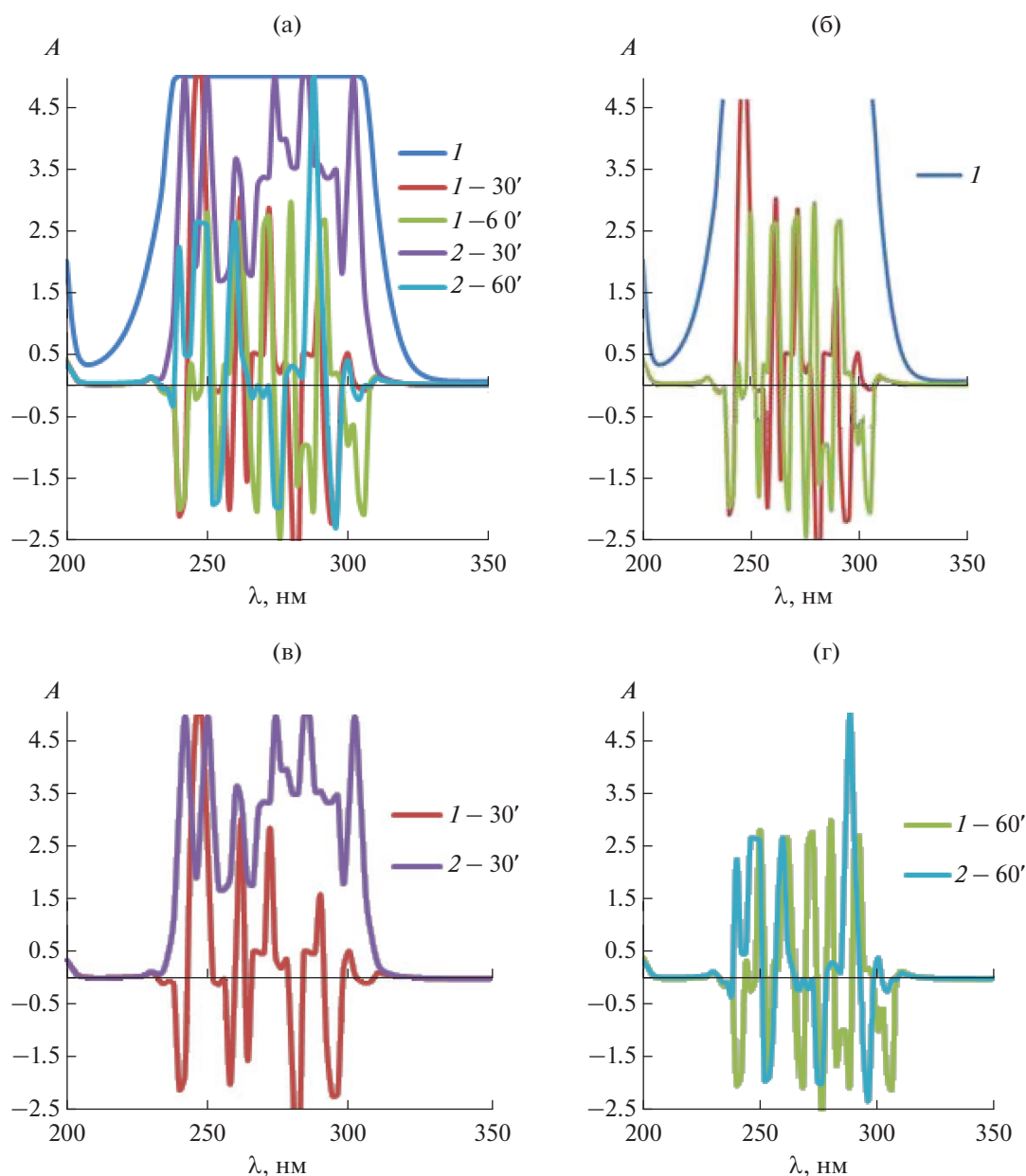


Рис. 13. Спектры оптического поглощения ацетона (а): Ас исходного – 1, облученного IRL – 1 (30 мин) и – 1 (60 мин) и облученного в присутствии ПМК Ge: 2 – 30 мин и 2 – 60 мин (б) спектры Ас и спектры Ас, облученного в присутствии ПМК Ge IRL $\Delta t = 30$ мин и 60 мин; (в) спектры поглощения облученного ацетона (1 – 30) и облученного ацетона в присутствии ПМК Ge (2 – 30), $\Delta t = 30$ мин; (г) $\Delta t = 60$ мин.

“клатрата” за счет второго компонента – *гостя*. Фактически использование лазерного облучения позволило вскрыть квазикристаллическую структуру ацетона на основании хорошо разрешенных полос поглощения наноструктур в чистом ацетоне и большей интенсивности в ацетоне в присутствии НЧ Ge.

Для подтверждения структурных особенностей ацетона и нарушения его интенсивности полосы оптического поглощения после введения добавки воды были проведены следующие спек-

трофотометрические измерения, в результатах которых проявился особый эффект добавления воды (рис. 14).

Измерения спектров проводили в кварцевых ячейках ($l = 1$ мм). К 1 мл ацетона добавляли от 50 мкл до соотношения ацетона (Ас) и воды ($w = 12.5$). Раствором сравнения была дистиллированная вода. Важно подчеркнуть, что при всех разбавлениях водой снижается только интенсивность характерной полосы поглощения ацетона в области от 240 до 340 нм без нарушения структу-

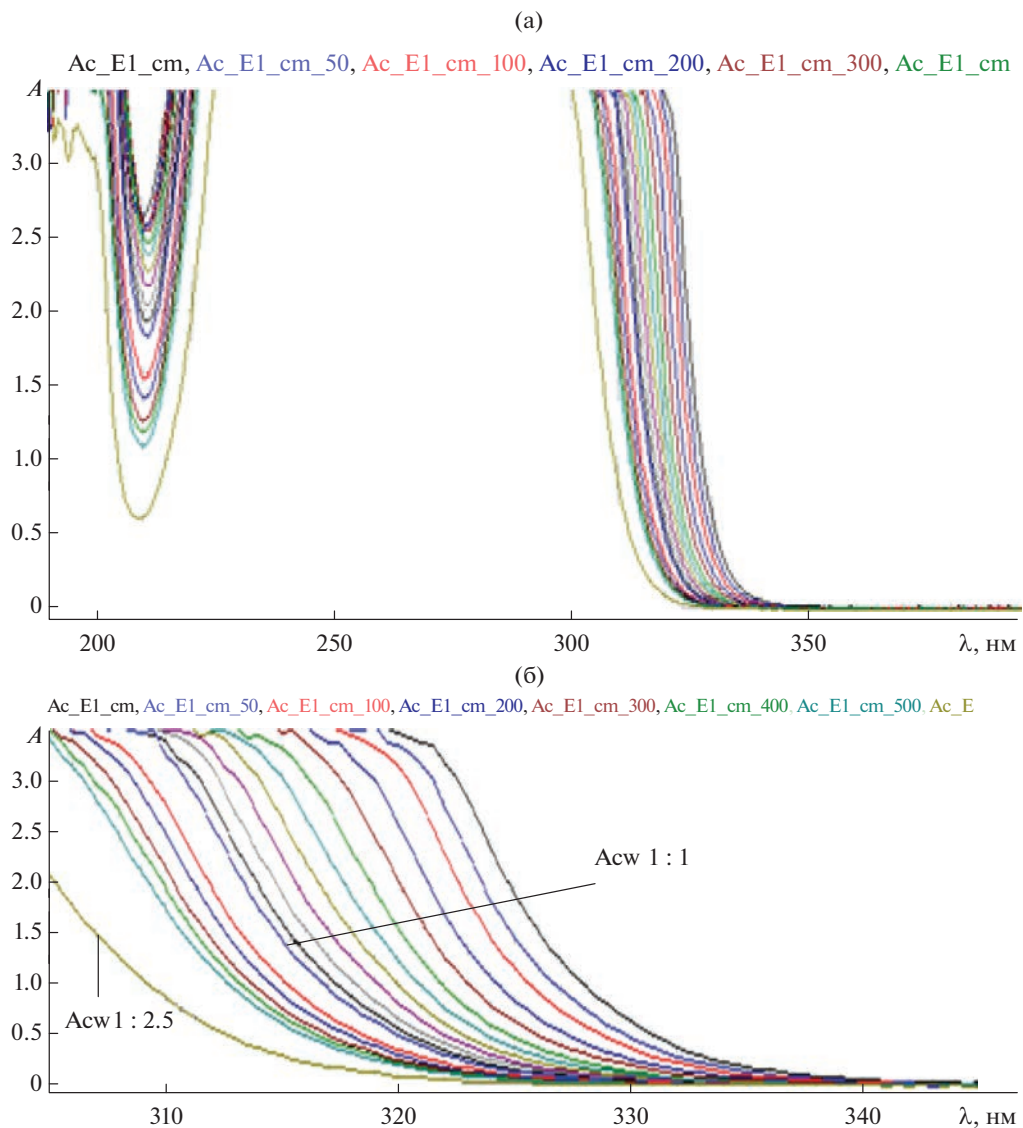


Рис. 14. Изменение интенсивности полос оптического поглощения образцов ацетона, $A_{св}$ от 195 до 350 нм в зависимости от количества добавленной воды (свежая дистиллированная) (а) и оптического поглощения в диапазоне от 300 до 350 нм (б).

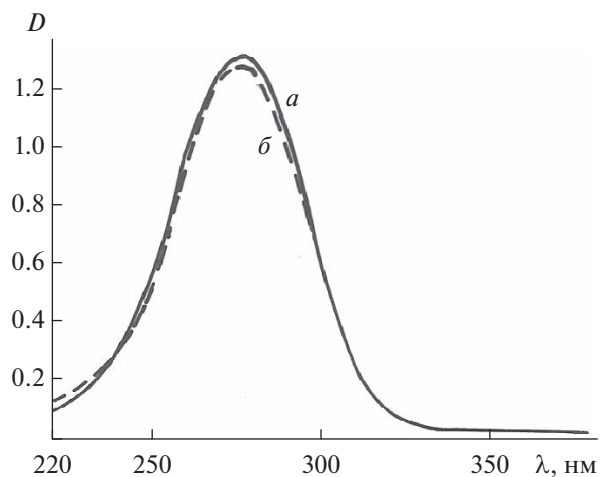


Рис. 15. Спектры собственного поглощения для $n-\eta^*$ оптического перехода в ацетоне, $L = 0.57$ мм: (а) после очистки; (б) после обработки цеолитом и последующей очистки (рисунок из диссертации Г.Л. Борисенко, 1975 г.).

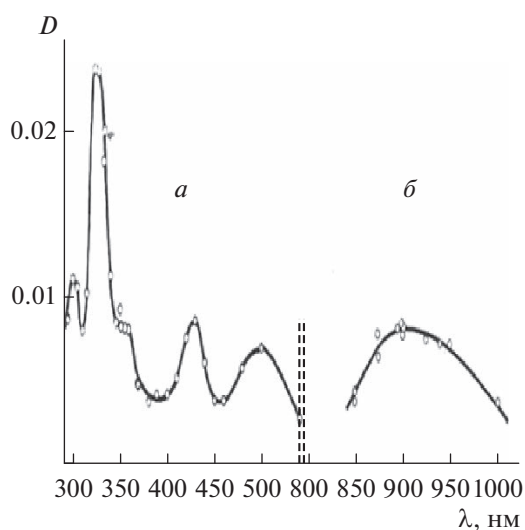


Рис. 16. Спектры поглощения в вакуумированном метилэтилкетоне через: (а) $\Delta t = 50$ мкс после импульса, а при $\Delta t < 50$ мкс сигналов нет; (б) сразу после 40-наносек. импульса электронов, позже — полоса поглощения в этой области спектра — не наблюдаются. Доза /имп. = 2.9×10^{17} эв/мл.

ры полосы с $\lambda_{\max} \sim 279\text{--}280$ нм. Совершенно другое изменение характера спектра происходит, если производится воздействие лазерного облучения на ацетон — исчезает характерная полоса поглощения исходной “клатратной” структуры. Однако, как эти химические соединения могут образовываться в ацетоне за счет самоорганизации и через какие промежуточные стадии кроме названия “своеобразных химических соединений” — других пояснений в литературе не было [24]. Поэтому в Заключение будут использованы

результаты работ по импульсному радиолизу ацетона [25–30].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В литературе под термином “Соединения включения” понимали “пространственные объединения” валентно насыщенных молекул без какого-либо изменения связей в них. Фактически полагают, что включение является результатом способности одного соединения, вследствие его специфических стерических свойств, пространственно включать другое. Однако, это не помогает определить основное свойство ацетона образовывать такую самоорганизованную структуру. Подтверждение “клатратной” структуры ацетона можно получить из анализа результатов, полученных при использовании метода импульсного радиолиза со скоростной регистрацией короткоживущих частиц в ацетоне [28]. Спектры поглощения очищенного ацетона, который использовался для образцов при импульсном радиолизе, были измерены в кварцевой ячейке $L = 0.57$ мм представлены на рис. 15.

Представленные данные на рис. 17 позволяют зарегистрировать эффект молекулярного кислорода (из воздуха), на образование и стабилизацию разных промежуточных частиц радиолиза кетонов и последующее содержание самоорганизованных комплексов с переносом заряда, которые регистрируются и после облучения.

Независимым подтверждением образования комплексов с частичным переносом заряда, КПЗ в мксек диапазоне являются результаты сравнения наведенной электропроводности и спектров оптического поглощения в области 300–350 нм в

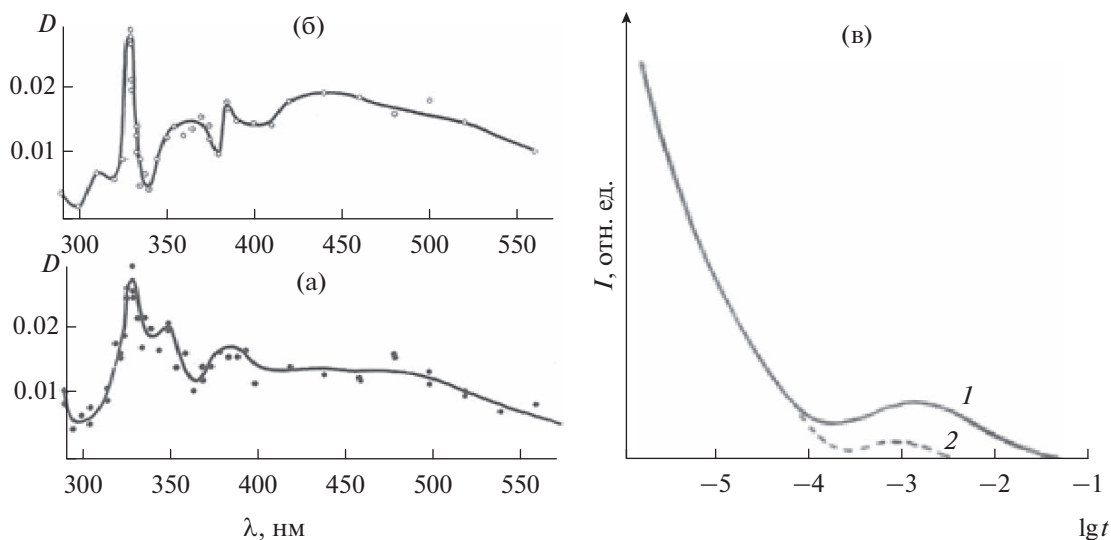


Рис. 17. Спектры оптического поглощения исходного ацетона (а) и после *высушивания* (б); Δt регистрации сигналов при разных длинах волн >50 нс; (в) *Релаксационные кривые тока*: (1) вакуумированный образец: спад тока до 100 нс и подъем и — снова спад в мкс диапазоне; (2) в присутствии воздуха после облучения потоком ускоренных электронов. Доза /имп. 4×10^{17} эв/мл.

облученных алкилкетонах (а) и (б) после >50 нс после импульса электронов (рис. 16, 17 [28–30]).

Показано (в, рис. 17), что сразу после 40 наносекундного импульса регистрируется снижение концентрации заряженных частиц, а в диапазоне после минимального значения – подъем, затем наблюдается полный спад. В работах [26–29] представлены результаты, которые позволяют сделать вывод, что на рис. 17 полосы ОП от 300 до 500 нм, которые регистрируются только через 50 мкс после конца импульса, принадлежат лабильным комплексам с частичным переносом заряда. Следует обратить внимание на очень важное совпадение значений в микросекундном диапазоне регистрации оптического поглощения КПЗ в ацетоне после облучения и в этом временном диапазоне увеличение содержания заряженных частиц за счет распада комплексов (рис. 17).

В заключение нужно подчеркнуть, что в литературе обсуждается важное значение клатратов, соединений включения, но в основном для водных растворов органических соединений, а представленные данные относятся к чистому ацетону, но результаты по влиянию воды включены.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лукевич Э.Я., Гар Т.К., Игнатович Л.М., Миронов В.Ф. Биологическая активность соединений германия. Рига. “Зинатне”. 1990. 191 с.
2. Башкирова С.А., Доскоч Я.Е., Бессонов А.Е., Березовская И.В., Калмыкова А.Е. // СВОП. 2009. № 9. С. 61–65.
3. Asai K. // Organic Germanium. Miracle Cure. 1980. 84 p.
4. Исаев А.Д., Башкирова С.А. Патент RU2293086. Приоритет 2005.
5. Ревина А.А., Башкирова С.А., Доскоч Я.Е., Зайцев П.М. Антиоксидативная активность нового германий-органического комплекса “Эниогерм” // Труды конференции по проблеме “Окисление, окислительный стресс, антиоксиданты”, ИХФ им. Н.Н. Семенова РАН. М. 2008. С. 269.
6. Королев Ю.М., Башкирова С.А. // Доклады Академии наук. 2010. Т. 453. № 6. С. 764–766.
7. Ревина А.А., Башкирова С.А., Зайцев П.М. Новые германийорганические комплексы поликарбонновых кислот: полифункциональные антиоксиданты. Материалы V Российской научно-практической конференции “Актуальные проблемы нанобиотехнологии”. Москва, РАЕН. 2009. С. 115, 116.
8. Ming-Hsing Lin, Nsu-Sheng, Pei-Ming Yang, Meng-Yen Tsai, Tson-Pyng Perng, Lin-Yuan Lin // Int. J. Radiat. Biol. 2009. V. 85. № 3. P. 214–220.
9. Nicolis G., Prigogine I. Self-Organization in Nonequilibrium Systems / John Wiley & Sons, N.Y. 1977.
10. Структурная самоорганизация в растворах и на границе фаз / Отв. ред. А.Ю. Цивадзе. М.: Изд-во “ЛКИ”, 2008.
11. Rodnikova M.I. Buljonkov V.A. in Structural self-organization in solutions and at the phase boundary / Resp. ed. A.Yu. Tsvadze. M.: Publishing house LKI, 2008. P. 544.
12. Grzelczak Marek, Vermant Jan, Furst Eric M. et al. // www.acsnano.org. ACSNano. 2010.
13. Wilcoxon J.P., Provencio P.P., Samara G.E. Synthesis and optical properties of colloidal germanium nanocrystals. Physical Review B. 2001. V. 64. № 3. Article ID 035417.
14. Xing Chen, Qua Cai, Jing Zhang, Zhongjun Chen, Wei Wang, Ziyu Wu, Zhonghua Wu // Materials Letters. 2007. V. 61. P. 535–537.
15. Кузнецов М.А., Ревина А.А., Павлов Ю.С., Чекмарев А.М. Влияние дозы облучения на формирование и физико-химические свойства наночастиц германия // X Конф. Молодых ученых ИФХЭ РАН “ФИЗИКОХИМИЯ – 2015”, Тезисы МФХЭ РАН, Москва, 2015, 105.
16. Prabakar. S., Shiohara A., Yanada S., Fujioka K., Yamamoto K., Tilley R.D. // Chemistry of Materials. 2010. V. 22. № 2. P. 482–486.
17. Ревина А.А., Суворова О.В., Смирнов Ю.В., Павлов Ю.С. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2022. Т. 58. № 3. С. 306–322.
18. Carolan Darragh, Doyle Hugh // J. Nanomaterials. 2015. Article ID 506056. 9 pages. <http://dx.doi.org//506056>. <https://doi.org/10.1155/2015>
19. Shirahata Naoto, Hirakawa Daigo, Masuda Yoshitake, Sakka Yoshio // Langmuir. 2013. V. 29. № 24. P. 7401–7410.
20. Jun Liu, Changhao Liang, Zhenfei Tian, Shuyuan Zhang, Guosheng Shao // Scientific Reports. 2013. V. 3. Article number: 1741. <https://doi.org/10.1038/step01741>
21. Vadavalli Saikiran, Valligatla Sreeramulu, Neelamraju Bharati, Dar Mudasar H., Chisera Alessandro, Ferrari Maurizio, Desai Narayana Rao // Frontiers in Physics. Optics and Photonics. October. 2014. V. 2. Article 57. P. 1–9.
22. Bruno Pescara, Katherine A. Mazzio. Morphological and surface state challenges in Ge nanoparticle applications.
23. Renkes G.D., Wettack F.S. // Journal of the American Chemical Society. 1969. V. 91(26). P. 7514–7515. <https://doi.org/10.1021/ja01054a051>
24. Шубин В.Н., Кабакчи С.А. “Клатратные соединения” в монографии Теория и методы радиационной химии воды. Изд-во “Наука”. Москва. 1969 г. С. 216.
25. Ермакова Г.Л., Ларин В.А., Ревина А.А., Бах Н.А. // Химия высоких энергий. 1969. Т. 3. № 1. С. 94.
26. Bach N.A., Revina A.A., Vannikov A.V. Pulse and Electrical Methods in Investigation of Certain Radiation Induced Reactions // Proc. of 4-th Congress of Rad. Research. Evian England. 1970. P. 449.
27. Revina A. Transient Species of Alkylketone Radiolyses // Proceedings of 10th Conference on Radioisotopes. 1971. Japan AIF.
28. Bach N.A., Borisenko G.L., Kostin A.K., Revina A.A. // Int. J. Radiat. Phys. Chem. 1972. V. 4. № 2. P. 121–134.
29. Борисенко Г.Л., Бах Н.А. Исследование методом импульсного радиолиза стабилизации зарядов в жидких алкилкетонах // Симпоз. по радиационной химии водных систем (Москва, 1973 г.): Тез. докл. М.: Наука, 1973. С. 47.
30. Борисенко Г.Л., Бах Н.А. // Химия высоких энергий. 1975. Т. 9. № 3. С. 198–202.
31. NIST Chemistry, WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>).
32. Mattias Schutze, Hartmut Herrman // Phys. Chem. Chem. Phys. 2004. V. 6. P. 965–971.

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 541.165

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ СПЕКТРОВ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ
МЕЗОПОРФИРИНАТА МЕДИ(II) В ПЛЕНКЕ ПОЛИСТИРОЛА
И НА ПОВЕРХНОСТИ МИКРОЧАСТИЦ Al_2O_3

© 2023 г. А. Ю. Чернядьев^а, *, В. А. Котенев^а, А. Ю. Цивадзе^а

^аИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский проспект, 31, к. 4, Москва, 119071 Россия

*e-mail: chernyadyev@mail.ru

Поступила в редакцию 12.07.2023 г.

После доработки 22.07.2023 г.

Принята к публикации 01.08.2023 г.

Получен диэтил-мезопорфиринат меди(II) **CuMP**, а также люминесцентные материалы на его основе – пленки **CuMP** в полистироле и микрочастицы оксида алюминия, покрытые слоем **CuMP**. Проведен анализ изменения спектров фотолюминесценции новых материалов в диапазоне температур 77–298 К. Установлено, что при изменении температуры в спектрах фотолюминесценции **CuMP** в полистироле изменяется соотношение интенсивности фосфоресценции с триплетных электронных уровней 2T_1 и 4T_1 и наблюдается сдвиг спектров по закону Стокса. В спектрах люминесценции **CuMP**, адсорбированного на поверхности микрочастиц Al_2O_3 , при изменении температуры также наблюдается изменение соотношения интенсивности эмиссии с уровней 2T_1 и 4T_1 , однако вместе с этим наблюдается антистоксов сдвиг фосфоресценции с уровня 2T_1 . Проведен анализ кинетики затухания, спектров фосфоресценции **CuMP** красителя в композиционных материалах, которые обладают свойствами люминесцентных сенсоров температуры.

DOI: 10.31857/S0044185623700791, EDN: AFSEKW

ВВЕДЕНИЕ

Методы контроля температуры, несмотря на множество существующих методик ее измерения, продолжают развиваться и в настоящее время, поскольку возникла необходимость контролировать температуру не только на макроуровне, но и в микро- и нанофрагментах таких объектов, как частицы катализаторов, функциональные элементы современных микросхем, биологических микрообъектов – клеток и внутриклеточных функциональных структур [1–5]. Ранее нами было показано, что порфиринаты палладия(IV) или родия(III) со средним по величине эффектом “тяжелого атома” [6], могут работать как люминесцентные сенсоры температуры в пленке полистирола за счет изменения соотношения интенсивностей переходов флуоресценции и фосфоресценции [7, 8]. Также были разработаны сенсоры температуры на основе производных

тетрафенилпорфирината меди(II), которые обладают значительным температурным ходом времени жизни фосфоресценции [9, 10]. Например, для тетрафлуоренилпорфирината меди(II) время жизни составляет 344 мкс при температуре 77 К, а при температуре 298 К – 5 мкс [9]. На основе полусинтетических порфиринатов меди(II) и ванадила были разработаны сенсоры температуры, в молекулах которых происходит изменение соотношения интенсивности фосфоресценции с триплетных уровней 2T_1 и 4T_1 (схема (1)) при изменении температуры [11, 12]. Также было показано, что в процессе электровозбуждения этиопорфирината меди(II) интенсивности фосфоресценции молекул с триплетных уровней 2T_1 и 4T_1 изменяются с температурой аналогично тому, как это происходит при фотовозбуждении этиопорфирината меди(II).

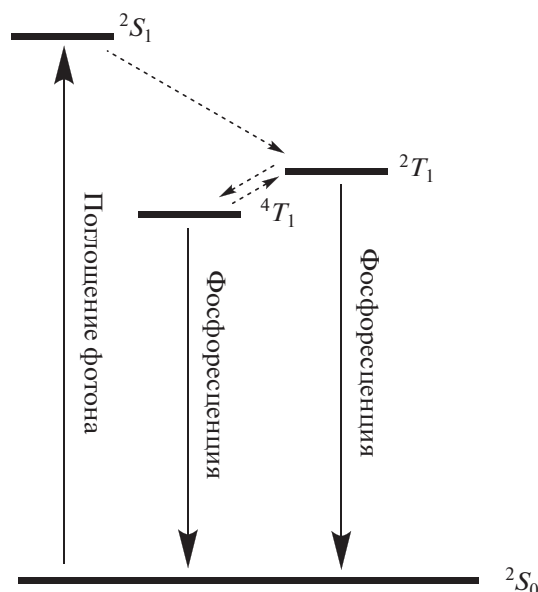


Схема 1. Фотофизические процессы в молекулах полусинтетических порфиринов меди(II) и ванадила [12].

Однако указанные люминесцентные сенсоры на основе порфиринов металлов активны только в условиях защиты молекул комплексов от контактов с кислородом воздуха в толстой пленке полистирола или же в составе многокомпонентного слоя OLED – устройства [12]. В данной работе был получен мезопорфиринат меди(II), проведен сравнительный анализ характеристик люминесценции и температурной зависимости спектров люминесценции мезопорфирината меди(II) в пленке полистирола и при нанесении красителя на поверхность адсорбента – микрочастиц нейтрального оксида алюминия.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Мезопорфиринат меди(II) **CuMP** был получен исходя из свободного основания мезопорфирина

H2MP и ацетата меди(II) (схема (2)) в смеси растворителей хлористый метилен/этанол после 30 мин кипячения реакционного раствора. Полноту прохождения реакции оценивали по данным ЭСП проб. Строение полученного соединения было установлено по данным MALDI TOF масс-спектрометрии и ЭСП. В масс-спектре MALDI TOF полученного комплекса наблюдался сигнал молекулярного иона при $m/z = 683$ с изотопным распределением, близко соответствующим рассчитанному для соединения **CuMP**. В ЭСП мезопорфирината меди(II) **CuMP** в пленке полистирола наблюдались характерные для комплексов металлов с порфиринами полосы Сорэ с максимумом поглощения при 403 нм, а также две Q -полосы с максимумом поглощения при 525 и 564 нм. Выход целевого продукта составил 96% от теоретического (экспериментальная часть).

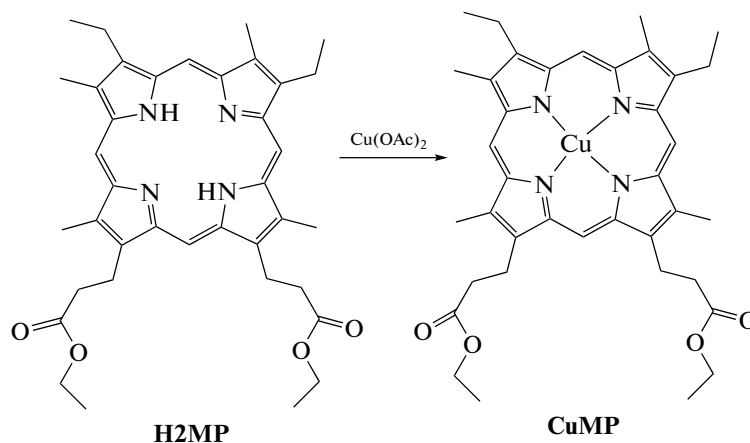


Схема 2. Синтез этилового эфира мезопорфирината меди **CuMP**.

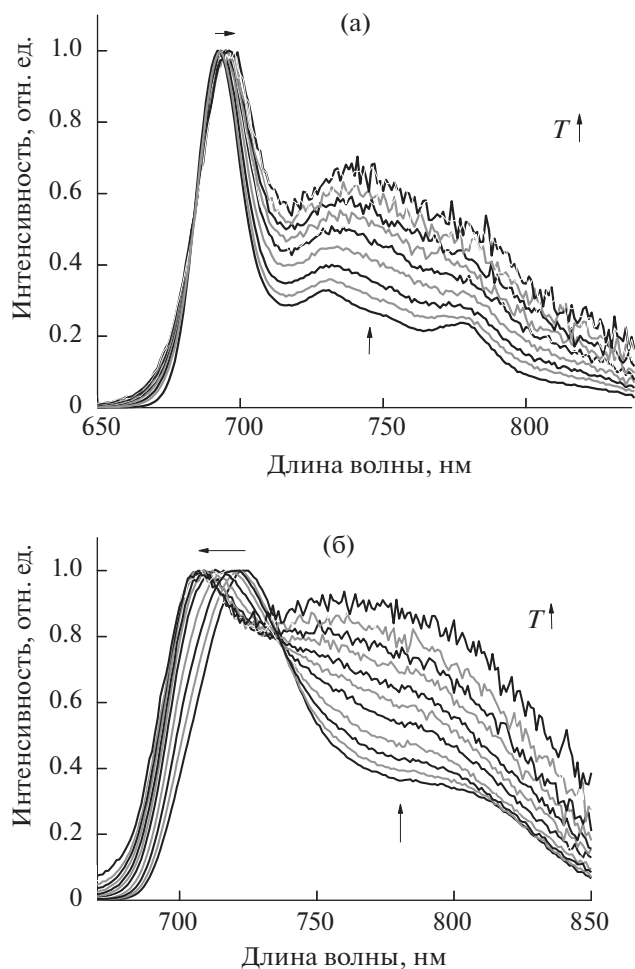


Рис. 1 . Изменение спектров фотолюминесценции: (а) **CuMP** в пленке полистирола при нагревании от 77 до 298 К. Спектры регистрировали с интервалом около 7 мин после удаления жидкого азота из прозрачного внизу сосуда Дьюра с образцом, помещенным в кварцевый капилляр. (б) **CuMP**, адсорбированного на поверхность микрочастиц нейтрального оксида алюминия, при нагревании от 77 до 298 К. Спектры регистрировали с интервалом около 5 мин после удаления жидкого азота из прозрачного сосуда Дьюра с образцом, помещенным в кварцевый капилляр.

В спектрах люминесценции мезопорфирина меди(II) **CuMP** в пленке полистирола при 298 К наблюдались переходы эмиссии в красной видимой и ближней ИК-области. При охлаждении образца до температуры жидкого азота (77 К) наблюдалось изменение соотношения интенсивности переходов эмиссии, которые, по-видимому, реализуются с уровней 2T_1 и 4T_1 на основной уровень 2S_0 (схема (1)) аналогично тому, как это наблюдалось у этиопорфирина меди(II) [12] и у других полусинтетических порфиринов меди(II) [11]. Также наблюдалось уменьшение ширины полос эмиссии с некоторым сдвигом в синюю область при охлаждении образца **CuMP** в

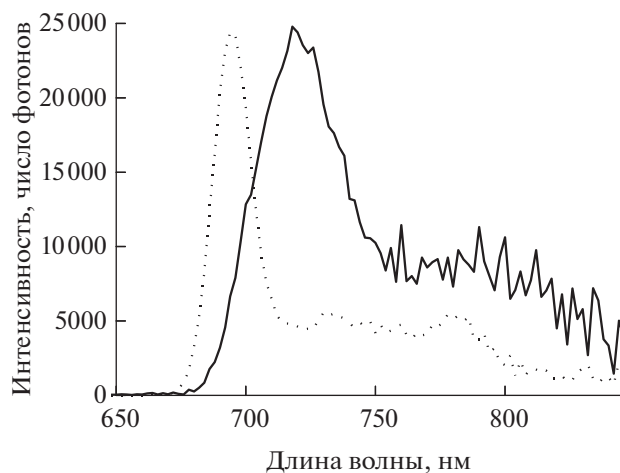


Рис. 2 . Спектр фосфоресценции **CuMP**, адсорбированного на поверхность микрочастиц нейтрального оксида алюминия (сплошная линия) и спектр фосфоресценции **CuMP** в пленке полистирола при 77 К (линия точками). Время задержки 100 мкс после вспышки лампы, окно времени регистрации сигнала – 800 мкс.

пленке полистирола (рис. 1), которое вызвано уменьшением заселенности колебательных спутников электронных переходов, и относится к характерным изменениям полос эмиссии в спектрах люминесценции практически любых люминофоров [13, 14] за исключением тех, в спектрах которых наблюдаются антистоксовы сдвиги различной природы [15, 16].

Времена жизни фосфоресценции, измеренные при температуре 77 и 298 К для образцов **CuMP** в пленке полистирола, составили 98 и <5 мкс соответственно. Можно отметить, что кривые затухания оказались близкими по форме для измерений, проведенных при разных длинах волн наблюдения спада эмиссии – 702, 740, 790 нм. Спектр фосфоресценции (рис. 2), измеренный при 77 К с задержкой 100 мкс, оказался очень похожим на спектр фотолюминесценции, измеренный в стационарном режиме – при непрерывном свечении лампы возбуждения. Эти данные позволяют сделать вывод о том, что эмиссия молекул **CuMP** в пленке полистирола имеет полностью фосфоресцентную природу, как это наблюдалось и у других полусинтетических порфиринов меди(II) и ванадила, для которых также не было обнаружено переходов быстрой флуоресценции $^2S_1 \rightarrow ^2S_0$ [11, 12, 17].

Спектр возбуждения люминесценции **CuMP** в пленке полистирола оказался близким по форме к ЭСП, в нем также наблюдалась полоса Сорэ и две Q-полосы (рис. 3). Но при этом спектр фотолюминесценции значительно сдвинут в красную область относительно крайней правой Q-полосы в ЭСП и спектре возбуждения люминесценции (табл. 1, рис. 1), что дополнительно подтверждает

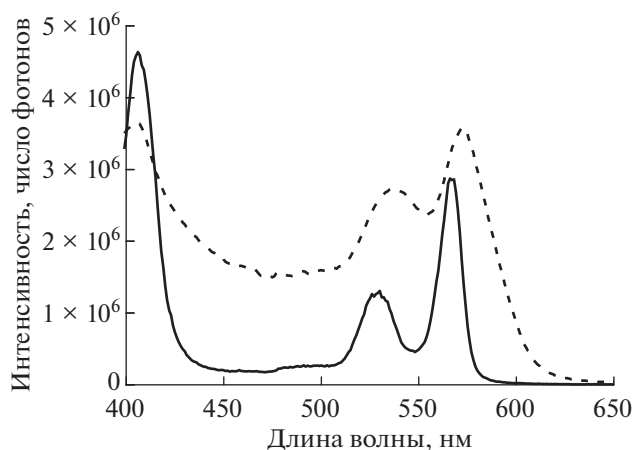


Рис. 3. Спектр возбуждения люминесценции **CuMP** в полистироле (сплошной линией) и **CuMP**, адсорбированного на поверхность микрочастиц нейтрального оксида алюминия (прерывистой линией) при температуре 77 К.

отсутствие переходов флуоресценции в молекулах **CuMP**, так как спектр флуоресценции обычно пересекается с крайней правой полосой поглощения в ЭСП и часто оказывается зеркально симметричным по отношению к крайней правой полосе поглощения в шкале см^{-1} [13, 14].

Было установлено, что соединение **CuMP** проявляет люминесцентные свойства не только в пленке полистирола, но и при адсорбции на поверхность микрочастиц нейтрального оксида алюминия при температуре 298 К в присутствии кислорода воздуха (рис. 1). Можно отметить, что при нанесении на поверхность микрочастиц нейтрального оксида алюминия или оксида кремния ранее полученных нами люминесцентных сенсоров температуры – порфирина палладия(IV) [7] и родия (III) [8] наблюдалось полное тушение переходов фосфоресценции кислородом воздуха при сохранении переходов флуоресценции, из-за чего краситель полностью терял свойства люминесцентного сенсора температуры в данных условиях. Тетракраун- и тетрафлуоренилпиррофинаты меди(II) – соединения, которые проявляли свойства люминесцентных сенсоров температуры по изменению времени жизни фосфоресценции

(кинетики затухания фосфоресценции) в пленке полистирола [9, 10], при адсорбции на поверхность микрочастиц нейтрального оксида алюминия или оксида кремния также теряли сенсорные свойства, по-видимому, из-за сильного тушения фосфоресценции молекулами кислорода воздуха.

Спектры фотолюминесценции **CuMP**, адсорбированного на поверхность микрочастиц нейтрального оксида алюминия, оказались значительно уширенными по сравнению со спектрами **CuMP** в полистироле. При нагревании от 77 до 298 К образца **CuMP**, адсорбированного на поверхность микрочастиц нейтрального оксида алюминия, также наблюдалось изменение соотношения интенсивности переходов фосфоресценции с максимумом 724 и 784 нм, как и в случае **CuMP** в полистироле. При этом изменение соотношения интенсивности переходов эмиссии оказалось более значительным для образца **CuMP** (Al_2O_3) и составило 0.38 при температуре 77 К, 0.92 при температуре 298 К (рис. 1б, табл. 1), в то время как для образца **CuMP** (полистирол) эти значения составили 0.33 при температуре 77 К и 0.68 при температуре 298 К (рис. 1а, табл. 1). Такое различие температурного хода интенсивности полос эмиссии в образцах **CuMP** (Al_2O_3) и **CuMP** (полистирол) может быть связано с тем, что переход $^2T_1-^2S_0$ тушится сильнее кислородом воздуха по сравнению с $^4T_1-^2S_0$ переходом. Изменения спектров в обоих образцах **CuMP** (Al_2O_3) и **CuMP** (полистирол) воспроизводятся при повторном охлаждении и дальнейшем нагревании от 77 К до 298 К. Интересным экспериментальным наблюдением оказался антистоксов сдвиг полос эмиссии в спектрах **CuMP** (Al_2O_3) при нагревании от 77 до 298 К, в то время как для образца **CuMP** (полистирол) наблюдался обычный стоксов сдвиг полос эмиссии. Вероятно, и более высокая полуширина полос эмиссии образца **CuMP** (Al_2O_3), и антистоксовый сдвиг связаны с поляризующим влиянием полей поверхности микрочастиц Al_2O_3 , несущей группы Al–OH и Al–O–Al, на молекулы красителя, которые под разным углом связываются с поверхностью Al_2O_3 , а поля поверхности и адгезия молекул красителя также изменяются при изменении температуры. Таких эффектов, очевидно, нет в образце **CuMP**

Таблица 1. Сравнение характеристик люминесцентного свечения (фосфоресценции) мезопорфирина меди **CuMP** в полистироле и при адсорбции на поверхность микрочастиц Al_2O_3 при температуре 77 и 298 К

Образец	Спектр возбуждения люм. при 77 К, $\lambda_{\text{макс}}$, нм	$\lambda_{\text{макс}}$ эмиссии при 77 К, нм	$\lambda_{\text{макс}}$ эмиссии при 298 К, нм	Время жизни фосфоресценции при 77 К, мкс	Время жизни фосфоресценции при 298 К, мкс
CuMP в полистироле	404, 526, 565	692, 730, 778	696, 741	98	<5*
CuMP на Al_2O_3	403, 536, 572	724, 784	706, 760	57	<5*

* Точность измерения коротких времен жизни с помощью фосфориметра ограничена скоростью затухания лампы-вспышки.

(полистирол). Спектр фосфоресценции (рис. 2) и спектр возбуждения люминесценции **CuMP** (Al_2O_3) (рис. 3) также значительно уширены и смещены в красную область по сравнению со спектрами **CuMP** (полистирол). Анализ кинетики затухания фосфоресценции **CuMP** (Al_2O_3) показал, что время жизни при температуре 77 К сокращается до 57 мкс по сравнению с 98 мкс в полистироле, а при температуре 298 К оценивается величиной <5 мкс (табл. 1).

Подводя итог проведенному исследованию, можно отметить, что образец **CuMP** (Al_2O_3) проявляет более выраженные термосенсорные свойства по изменению спектров люминесценции по сравнению с образцом **CuMP** (полистирол), поскольку температуру можно оценивать одновременно по антистоксовому сдвигу полос эмиссии в спектре люминесценции и по изменению отношения интенсивности полос эмиссии. Однако образец **CuMP** (Al_2O_3) не может длительно подвергаться воздействию света в присутствии кислорода воздуха, так как медленно деградирует в таких условиях за счет процесса генерации синглетного молекулярного кислорода, что является характерным свойством порфиринов, хлоринов и фталоцианинов [18–20].

ПРИЛОЖЕНИЕ

(ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ)

Спектры фотолюминесценции были измерены на приборе Флуоролог 3 фирмы Хорисба (источник возбуждающего света – ксеноновая лампа с двойными монохроматорами типа Черни–Тернера, канал регистрации – ФЭУ R928 с двойными монохроматорами типа Черни–Тернера). Кривые затухания фосфоресценции и спектры фосфоресценции регистрировали с помощью фосфориметра и ксеноновой лампы-вспышки в качестве источника возбуждающего света. Кривые затухания фосфоресценции анализировали с помощью программы FluoroEssence для вычисления значений времени жизни фосфоресценции. Электронные спектры поглощения измеряли на приборе Lambda 35 фирмы Perkin Elmer. Масс-спектры регистрировали на приборе Ultraflex (Bruker Daltonics) MALDI TOF без использования матрицы. Все указанные измерения проводили на приборах Центра коллективного пользования ИФХЭ РАН.

В работе использовали нейтральный оксид алюминия для хроматографии с диаметром частиц 50–200 мкм фирмы ACROS, полистирол, толуол, хлороформ фирмы Sigma-Aldrich, хлористый метилен, ацетат меди марки чда. Свободное основание диэтилового эфира мезопорфирина было получено этерификацией дикарбокси-мезопорфирина фирмы Sigma-Aldrich. Строение

и чистота соединения **H2MP** были подтверждены методами ^1H ЯМР, ИК-спектроскопии и ЭСП.

Синтез мезопорфирина меди(II) (CuMP)

К раствору 9 мг (0.0144 ммоль) мезопорфирина **H2MP** в 20 мл хлористого метилена добавляли 12 мл насыщенного раствора ацетата меди(II) в 96% этаноле. Полученный раствор кипятили с обратным холодильником в течение 30 минут, закрыв колбу с реакционным раствором асбестовой тканью для защиты от лучей видимого света. Раствор охлаждали до 22°C, растворители удаляли в вакууме. Остаток растворяли в хлористом метилене, кристаллы ацетата меди(II) отделяли фильтрованием. Раствор мезопорфирина меди в хлористом метилене переносили на хроматографическую колонку с основным оксидом алюминия и элюировали сначала хлористым метиленом для удаления следов свободного порфирина, а затем 0.1% раствором ацетона в хлористом метилене для выделения фракции мезопорфирина меди. Растворители удаляли в вакууме, продукт сушили. Выход мезопорфирина меди(II) **CuMP** составил 9.5 мг (96% от Теор.).

Спектр MALDI TOF (m/z , I%): 683 (100.0), 685 (44.4), 684 (41.3).

ЭСП в пленке полистирола, λ_{max} , нм : 403, 525, 564.

Приготовление образца CuMP в полистироле

1 мл молярного раствора **CuMP** в хлороформе смешивали с раствором 0.25 г полистирола в 5 мл деаэрированного толуола. Раствор упаривали в вакууме, полученную пленку мезопорфирина меди в полистироле сушили в вакууме для удаления следов растворителей. Из полученной пленки вырезали прямоугольную пластинку размером 3 × 3 × 20 мм и покрывали ее дополнительным слоем вязкого раствора полистирола в толуоле и высушивали в вакууме. Полученный цилиндрический образец диаметром около 5 мм помещали в кварцевую ампулу цилиндрической формы с внутренним диаметром 5 мм.

Получение микрочастиц нейтрального оксида алюминия, покрытых слоем адсорбированного мезопорфирина меди(II) CuMP

0.5 мл 2×10^{-4} молярного раствора **CuMP** в хлористом метилене наносили на слой смоченных хлористым метиленом 5 мл микрочастиц оксида алюминия, помещенных на стальной фильтр. После адсорбции **CuMP** добавляли 1 мл хлористого метилена для того чтобы красная зона **CuMP** начала двигаться немного вниз в процессе хроматографии. Удаляли растворитель в вакууме.

Зону красного цвета отделяли от остальных частиц оксида алюминия и сушили в вакууме при 25°C при защите от прямых солнечных лучей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (грант № 075-15-2020-779).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Moßhammer M., Brodersen K.E., Kühl M., Koren K.* // *Microchim. Acta.* 2019. V. 186. P. 126.
2. *Wang X.D., Wolfbeis O.S., Meier R.J.* // *Chem. Soc. Rev.* 2013. V. 42. P. 7834–7869.
3. *Hemmer E., Acosta-Mora P., Méndez-Ramos* // *J. Mater. Chem. B.* 2017. V. 5. P. 4365–4392.
4. *Dramićanin M.D.* // *Methods Appl. Fluoresc.* 2016. V. 4. P. 042001.
5. *Brites C.D.S., Balabhadra S., Carlos L.D.* // *Adv. Opt. Mater.* 2019. V. 7. P. 1801239.
6. *Соловьев К.Н., Борисевич Е.А.* // *Успехи физических наук.* 2005. Т. 175. № 3. С. 247.
7. *Чернядьев А.Ю., Котенев В.А., Цивадзе А.Ю.* // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2015. Т. 51. С. 609.
8. *Чернядьев А.Ю., Котенев В.А., Цивадзе А.Ю.* // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2019. Т. 55. С. 635.
9. *Чернядьев А.Ю., Котенев В.А., Цивадзе А.Ю.* // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2018. Т. 54. С. 817.
10. *Чернядьев А.Ю., Котенев В.А., Цивадзе А.Ю.* // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2017. Т. 53. С. 403.
11. *Чернядьев А.Ю., Цивадзе А.Ю.* // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2022. Т. 58. С. 750.
12. *Chernyadyev A.Y., Aleksandrov A.E., Lypenko D.A., Tsivadze A.Y.* // *Int. J. Mol. Sci.* 2022. V. 23. P. 10961.
13. *Паркер С.* *Фотолюминесценция растворов.* М.: Мир, 1972. 510 с.
14. *Лакович Дж.* *Основы флуоресцентной спектроскопии.* М.: Мир, 1986. 496 с.
15. *Baranova K.F., Titov A.A., Smol'yakov A.F.* // *Molecules.* 2021. V. 26. P. 6869.
16. *Hasegawa Y., Kitagawa Y.* // *J. Mater. Chem. C.* 2019. V. 7. P. 7494–7511.
17. *Jeoung S., Kim D.* // *J. Phys. Chem. A.* 1998. V. 102. P. 315.
18. *Gradova M.A., Gradov O.V., Lobanov A.V.* // *Int. J. Mol. Sci.* 2023. V. 24. P. 345.
19. *Zhdanova K.A., Ivantsova A.V., Vyalba F.Y.* // *Pharmaceutics.* 2023. V. 15. P. 269.
20. *Lima E., Reis L.V.* // *Molecules.* 2023. V. 28. P. 5092.

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 541.138

ЭФФЕКТИВНЫЙ PtNi/УНТ КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ РЕАКЦИИ
ОКИСЛЕНИЯ ВОДОРОДА В ЩЕЛОЧНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

© 2023 г. В. А. Богдановская^{а, с, *}, И. Е. Вернигор^{а, с}, М. В. Радина^а, П. А. Сеницын^б,
В. Н. Андреев^{а, с}, Н. Ф. Никольская^а

^аИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский проспект, 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

^бСколковский институт науки и технологий, Большой бул., 30, стр. 1, Москва, 121205 Россия

^сСамарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева,
ул. Московское шоссе, 34, Самара, 443086 Россия

*e-mail: bogd@elchem.ac.ru

Поступила в редакцию 07.08.2023 г.

После доработки 14.08.2023 г.

Принята к публикации 21.08.2023 г.

Синтезированы PtNi катализаторы на углеродных нанотрубках (УНТ), подвергнутых предварительной обработке, и исследованы в реакции окисления водорода (РОВ) в щелочном электролите. Проведено сопоставление структурно-морфологических и электрохимических характеристик моноплатинового (Pt/УНТ) и биметаллического (PtNi/УНТ) катализаторов в РОВ при равном содержании платины и одинаковых УНТ. Установлено, что катализаторы, синтезированные на функционализированных в щелочи нанотрубках (УНТ_{NaOH}) значительно превосходят по стабильности и активности в РОВ PtNi катализаторы, синтезированным на УНТ, допированных азотом и моноплатиновый катализатор. Наибольшую активность в РОВ проявляет катализатор PtNi/УНТ_{NaOH} с массовым содержанием платины 10%, при отношении Pt : Ni равном 1 : 1. Основными параметрами, обеспечивающими высокие характеристики биметаллической системы являются: наличие на УНТ_{NaOH} активных центров для закрепления металлической фазы, содержание платины на поверхности катализатора, соотношение металлов.

Ключевые слова: биметаллический катализатор, реакция окисления водорода, щелочной электролит, углеродные нанотрубки, оксиды никеля, структура, гидрофобно-гидрофильные свойства

DOI: 10.31857/S0044185623700808, **EDN:** AFPVYS

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к водородно-воздушным топливным элементам (ТЭ) привлекает пристальное внимание, поскольку они способны обеспечивать высокую эффективность преобразования энергии химической реакции в электрическую, а также являются экологически чистыми [1, 2]. В случае ТЭ с протонообменной мембраной, которые в настоящее время находят практическое применение, как правило, используют платиносодержащие катализаторы, кинетика реакции окисления водорода (РОВ) на них является быстрой, в то время как катодное восстановление кислорода характеризуется значительным перенапряжением и требует большой загрузки платины [3]. Важной задачей в этом случае является разработка катализаторов для эффективного восстановления кислорода при одновременном снижении расхода платины.

В ТЭ с анионообменной мембраной перенапряжение реакции восстановления кислорода даже на катализаторах, не содержащих драгоценных металлов, близко к наблюдаемому на платиновых катализаторах [4]. Кроме того, щелочной электролит характеризуется меньшей коррозионной активностью по сравнению с кислым [5]. Таким образом, в щелочных ТЭ для реакции восстановления кислорода возможно использование катализаторов, не содержащих или с уменьшенным содержанием металлов группы платины (МГП) [6–8]. Именно поэтому данный тип ТЭ привлекает внимание исследователей в последние годы. Однако, исследования были преимущественно сосредоточены на создании электрокатализаторов для катодной реакции, ток обмена которой (i_0), по крайней мере на пять порядков ниже, чем ток обмена реакции окисления водорода на аноде при использовании Pt [9, 10]. Показано, что при использовании Pt катализаторов для РОВ ее кинетика на два порядка медленнее в

щелочных электролитах, чем в кислых, что значительно снижает общую эффективность щелочных ТЭ [10, 11]. Гештайгер и др. [12] показали, что в ТЭ с протонообменной мембраной РОВ имеет ток обмена $120 \text{ mA cm}_{\text{Pt}}^{-2}$ при 40°C при использовании коммерческого Pt/C катализатора. Напротив, Sheng и др. [11] сообщили, что i_0 РОВ, равен $0.57 \text{ mA cm}_{\text{Pt}}^{-2}$ в 0.1 M NaOH при 21°C на Pt/C. Снижение активности РОВ при переходе от кислых к щелочным электролитам наблюдали и в случае других драгоценных металлов, таких как Pd (от 5.4 до $0.06 \text{ mA cm}_{\text{Pt}}^{-2}$ при 40°C), Ir (от 48 до $0.4 \text{ mA cm}_{\text{Ir}}^{-2}$ при 40°C) и т. д. [12]. Из-за относительно медленной кинетики РОВ в щелочном электролите разработка новых катализаторов для анодов щелочных ТЭ является весьма актуальной и направлена на снижения содержания платины в катализаторах при одновременном уменьшении перенапряжением [13].

Известно, что одной из причин более медленного процесса РОВ в щелочном электролите является адсорбция оксигенированных соединений (OH^- частиц) на поверхности платины, блокирующих центры адсорбции H_2 [14]. Важными факторами, контролирующими скорость РОВ, вероятно, являются энергия связи водорода и первоначальная диссоциативная адсорбция водорода, определяющие скорость реакции, вне зависимости от присутствия OH^- ионов в растворе электролита [15]. В работе [16] подчеркивается, что электрокатализаторы с оптимальным балансом по энергиям адсорбции/диссоциации H_2 и адсорбции гидроксильных частиц ($\text{OH}_{\text{ад}}$) могут эффективно повышать активность в РОВ в щелочных электролитах. Следовательно, поиск катализаторов как с оксофильными центрами, которые обратимо связывают группы OH^- , так и с центрами с оптимальными энергиями связи водорода, объединяющимися в так называемую бифункциональную поверхность, имеет решающее значение для повышения активности катализаторов в РОВ на аноде [17, 18].

В щелочных ТЭ большинство переходных металлов устойчивы и в меньшей степени подвержены растворению [19]. Благодаря этому, перспективным представляется путь для создания катализатора РОВ для щелочных водородно-воздушных ТЭ [20], обеспечивающий снижение содержания платины за счет частичной замены ее более дешевым переходным металлом. Никель проявляет наиболее многообещающую РОВ-активность среди всех 3d-переходных металлов [21]. Считается, что роль Ni, в сплавах с МГП заключается в ускорении кинетики РОВ, либо в обеспечении оксофильных центров для адсорбции гидроксильных частиц (бифункциональный эффект), либо в воздействии на энергию связи

водорода (электронный эффект) [22, 23]. В первом случае, предполагается, что OH^- связывается с Ni, а водород связывается с соседним МГП [23]. В данной работе исследовали PtNi катализаторы с различным массовым содержанием Pt и отношением металлов с целью установления оптимального содержания наночастиц металлов в составе каталитической системы, обеспечивающего наиболее эффективное протекание анодной реакции. Для сравнения использовали моноплатиновый катализатор, с близким содержанием платины.

МЕТОДИКА

Синтез катализаторов

Методика обработки УНТ в щелочном растворе и допирования азотом

Функционализацию осуществляли путем обработки исходных УНТ (НаноТехцентр ООО, Россия) в 1 M растворе NaOH (Химмед, Россия) при температуре 100°C в течение часа с последующей промывкой деионизованной водой до нейтрального значения pH. Затем УНТ сушили в вакуумном шкафу при 80°C до полного удаления влаги. Далее, полученный материал обозначается как УНТ_{NaOH} .

Для допирования азотом, УНТ_{NaOH} смешивали с меламином ($\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$) в качестве прекурсора азота в соотношении $1 : 0.7$ и размалывали на шаровой мельнице в течение часа при 800 об./мин . Полученную порошкообразную смесь помещали в кварцевую трубку и подвергали термической обработке в атмосфере Ar при 600°C в течение часа. Полученный материал обозначали $\text{УНТ}_{\text{NaOH} + \text{N}}$.

Синтез катализаторов PtNi/УНТ_{NaOH}

Водную суспензию УНТ_{NaOH} подвергали обработке ультразвуком в течение 30 мин. Затем необходимое количество водного раствора азотнокислого никеля (Alfa Aesar, USA), и платинохлористоводородной кислоты (Аурат, Россия) вводили в водную суспензию УНТ при продолжающейся обработке ультразвуком. Через 15 мин добавляли муравьиную кислоту в количестве достаточном для восстановления металлов и выдерживали в течение часа при периодическом перемешивании. Полученную смесь выпаривали на водяной бане. Сухой порошок подвергали термообработке при 440°C в атмосфере Ar в течении 2 ч, после чего охлаждали до комнатной температуры в атмосфере аргона. Данным методом были синтезированы катализаторы с отношением $\text{Pt} : \text{Ni} = 1 : 1$ и $1 : 2$, и массовым содержанием Pt 10, 20, 40 мас. %.

Полиольный метод модифицирования УНТ платиной

Навеску УНТ_{NaOH} помещали в этиленгликоль (ОСЧ ЗАО “ЭКОС-1”, Россия) и подвергали ультразвуковому диспергированию в течение 1 ч. Затем суспензию углеродного материала (УМ) в этиленгликоле помещали в круглодонную колбу, которую устанавливали в лабораторную баню, заполненную глицерином. Суспензию в колбе продували аргоном в течение часа, затем нагревали до температуры 110–130°C и через капельную воронку добавляли в этиленгликоль раствор, содержащий $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$. Температурную обработку продолжали в течение 1.5 ч при барботировании аргоном. После охлаждения смесь промывали водой, твердый осадок отделяли на центрифуге и помещали в сушильный шкаф.

Электрохимические измерения

Эксперименты проводили в трехэлектродной электрохимической ячейке с разделенными электродными пространствами. Рабочий электрод – вращающийся дисковый электрод из углесталла с площадью поверхности диска ($S_{геом} = 0.126 \text{ см}^2$), на которую наносили тонкий слой исследуемого катализатора. При проведении измерений в 0.1 М КОН (рН 12.7), электродом сравнения являлся Hg/HgO. При работе в 0.5 М H_2SO_4 (рН 0.2) использовали Ag/AgCl электрод. Все значения потенциалов приведены относительно обратимого водородного электрода (о. в. э.). Вспомогательным электродом служила платиновая проволока.

Для приготовления каталитических чернил 2 мг катализатора диспергировали в 500 мкл изопропилового спирта, с добавлением 1 мкл 0.5% раствора Nafion. 5 мкл (~150 мкг/см²) этой суспензии наносили на поверхность рабочего электрода с помощью микропипетки. Сушили на воздухе при комнатной температуре ~30 мин.

Циклические вольтамперограммы (ЦВА) для определения величины электрохимически активной поверхности ($S_{ЭАП}$) записывали на стационарном электроде в атмосфере Ag, при скорости наложения потенциала 0.05 В/с. Для оценки величины $S_{ЭАП}$ УНТ определяли величину заряда всей площади ЦВА и 1/2 этой величины в виде (1/2 Q, мКл/г) принимали за величину активной поверхности УНТ. Электрохимически активную поверхность платины ($S_{ЭАП Pt}$) определяли путем интегрирования заряда на ЦВА, пошедшего на десорбцию водорода, принимая, что 0.210 мКл/см² необходимо для монослойного заполнения водородом 1 см² поверхности Pt.

Для определения активности исследуемых материалов в РОВ записывали поляризационные кривые (ПК) в электролите в атмосфере H_2 . Ско-

рость наложения потенциала составляла 0.005 В/с при скорости вращения электрода от 650 до 2800 об./мин. По поляризационным кривым были определены следующие параметры: перенапряжение реакции (η), плотность тока (i) при 0.4 В, ток обмена (i_0). Транзиенты тока для РОВ записывали на вращающемся дисковом электроде (650 об./мин) при 0.4 В.

Определение стабильности

Коррозионную устойчивость каталитических систем определяли методом ускоренного коррозионного тестирования путем циклирования потенциала в интервале 0.6–1.2 В (о. в. э.) – в инертной атмосфере в 0.1 М КОН, со скоростью 0.1 В/с в течение 1000 циклов. После 100, 500 и 1000 циклов определяли $S_{ЭАП}$ по ЦВА в атмосфере аргона.

Определение содержания платины в синтезированных катализаторах

Метод основан на измерении оптической плотности раствора комплекса Pt с хлоридом двухвалентного олова ($SnCl_2$) в диапазоне концентраций Pt – от 0.4 до 100 мкг_{Pt} мл⁻¹. Измерение оптической плотности исследуемого раствора проводили на спектрофотометре SPECORD M40. Более подробная методика измерений представлена в работе [24]. Метод позволяет определить точное содержание Pt в образцах, однако, в некоторых случаях, для удобства записывали округленный до десятков мас. % Pt (например, 40PtNi/УНТ_{NaOH}).

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС)

Рентгенофотоэлектронные исследования проводили на спектрометре OMICRON ESCA+ (Германия) с алюминиевым анодом, оснащенным монохроматическим источником рентгеновского излучения AlK α XM1000 (энергия излучения 1486.6 эВ, мощность 252 Вт). Для устранения локального заряда на анализируемой поверхности использовали нейтрализатор заряда CN-10 с током эмиссии 4 мкА и энергией пучка 1 эВ. Энергия пропускания анализатора составляла 20 эВ для спектров высокого разрешения отдельных элементов. Флуктуация положения пиков не превышала ± 0.2 эВ.

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) и энергодисперсионный рентгеновский анализ (ЭДА)

Двухлучевой сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) Helios G4 Plasma FIB Uxe (FEI, Эйнховен, Нидерланды) со сквозным линзовым детектором и иммерсионной оптикой использо-

Таблица 1. Характеристики поверхности носителей

Материал	$S_{уд}$, м ² /г октан//вода	$1/2Q_{исх}/1/2Q$ после 1000 циклов, Кл/г	Группа//Энергия связи, эВ//доля на поверхности, ат. %; Σ ат. %
УНТ _{NaOH}	333.5//49.2	21.5//21	C–OH//533.35//2.18; Σ O//2.18
УНТ _{NaOH + N}	268.8//154.2	60//57	C=O//530.04//1.88; НО–C=O, O=C–N //531.87//6.81; C–OH//533.35//1.39 Σ O//10.08 Пиридиновая//398.57//0.38 Пиррольная//399.96//0.77; Σ N//1.15

вался для изучения структуры образцов. Изображения кольцевой сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (HAADF-STEM) и карты энергодисперсионного рентгеновского анализа (ЭДА) STEM-EDX были получены при 200 кВ с помощью просвечивающего электронного микроскопа FEI Titan Themis Z с корректором сферических aberrаций и системой Super-X.

Метод эталонной контактной порометрии

Исследование пористой структуры и гидрофильно-гидрофобных свойств проводили методом контактной эталонной порометрии (МЭКП) [25]. МЭКП позволяет изучать пористую структуру любого материала в максимально широком диапазоне радиусов пор от 1 до 3×10^5 нм, их гидрофобно-гидрофильные свойства, а также определить удельную поверхность ($S_{уд}$) материалов. При использовании в качестве измерительной жидкости октана, получаемые зависимости включают все поры образца, при использовании воды измеряются гидрофильные поры.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристики модифицированных УНТ, используемых в качестве носителя

Для синтеза электрокатализаторов, в качестве носителя, использовали УНТ функционализированные в щелочи, и допированные азотом. Данные системы характеризуются высокой стабильностью, большой удельной площадью поверхности, что делает их перспективными носителями. Различные обработки (функционализация и допирование) приводят к образованию функциональных групп, которые могут выступать в качестве активных центров для связывания металлов. Согласно данным РФЭС (табл. 1) на поверхности УНТ_{NaOH} находится лишь небольшое число групп, содержащих кислород, в то время как на поверхности УНТ_{NaOH + N} наблюдаются три типа групп, содержащих кислород, а также азот в пи-

ридиновой (398.57 эВ) и в пиррольной формах (399.96 эВ) [26].

Как было показано ранее, модифицированные кислород- и азотсодержащими группами УНТ проявляют активность в реакции восстановления кислорода (РВК) в кислом и щелочном электролитах [27]. Однако в РОВ, так же, как и УНТ, модифицированные никелем [28], эти УНТ не проявляют активность. С целью придания активности в РОВ был разработан и синтезирован биметаллический катализатор PtNi/УНТ на УНТ двух типов. Было сделано предположение, что параметром, определяющим активность в реакции окисления водорода, является величина $S_{ЭАП Pt}$. Последняя зависит от размера и количества частиц платины или ее сплава, число которых тем больше, чем больше активных центров для связывания металлической фазы (группы на поверхности носителя). Для выбора носителя и оптимального соотношения металлов был синтезирован ряд катализаторов и определена их активность в РОВ.

Выбор материала носителя и соотношения Pt : Ni

Электрохимические характеристики в РОВ для синтезированных катализаторов приведены в табл. 2 и на рис. 1.

Согласно представленным данным, катализаторы на УНТ_{NaOH + N} значительно уступают по активности катализаторам, синтезированным на УНТ_{NaOH}. Наибольшее перенапряжение РОВ наблюдается для 20PtNi/УНТ_{NaOH + N}, которое достигает 200 мВ при 1.5 мА/см² (рис. 1, кривая 5, табл. 2). Низкая активность этого катализатора (PtNi/УНТ_{NaOH + N}) в первую очередь может быть связана с меньшей $S_{ЭАП Pt}$ (табл. 2), которая в свою очередь зависит от свойств носителя. Как видно (табл. 1) величина гидрофильной поверхности УНТ_{NaOH + N} значительно превосходит (в три раза) гидрофильную поверхность нанотрубок, не подвергнутых допированию азотом. При этом величина $S_{ЭАП Pt}$ на этих катализаторах при близком

Таблица 2. Электрохимические характеристики катализаторов на двух типах УНТ и их активность в РОВ. 0.1 М КОН, вращающийся дисковый электрод, атмосфера H_2

	Массовый % платины//носитель//отношение (Pt : Ni)	$S_{ЭАП Pt}$, m^2/g	i , mA/cm^2 при 0.4 В	η , В при 1.5 mA/cm^2
1	10PtNi//УНТ _{NaOH} //1 : 1	36.4	2.11	0.032
2	24PtNi//УНТ _{NaOH} //1 : 1	23.1	2.20	0.047
3	24PtNi//УНТ _{NaOH} //1 : 2	18.4	2.20	0.070
4	38PtNi//УНТ _{NaOH} //1 : 1	18.8	2.02	0.050
5	20PtNi//УНТ _{NaOH+N} //1 : 1	17.5	1.68	0.200
6	33PtNi//УНТ _{NaOH+N} //1 : 1	12.5	1.94	0.098

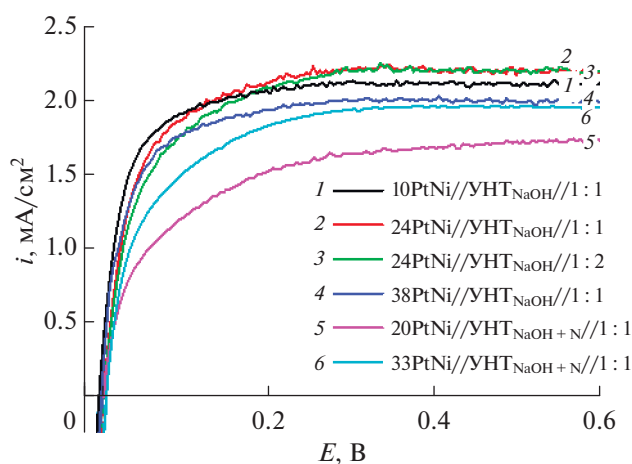
массовом содержании платины меньше, чем при нанесении металлов на подложку УНТ_{NaOH} (табл. 2). Кроме того, увеличение массы никеля (при соотношении Pt : Ni = 1 : 2) также приводит к снижению величины активной поверхности платины даже при использовании в качестве носителя УНТ_{NaOH}. Можно предположить, что в биметаллическом катализаторе снижение поверхности платины обусловлено блокировкой поверхности Pt оксидами никеля. При этом, катализаторы с отношением металлов 1 : 1 характеризуются меньшим перенапряжением РОВ, которое составляет 47 мВ для 24 PtNi/УНТ_{NaOH} и 32 мВ для 10 PtNi/УНТ_{NaOH}. Таким образом, для дальнейших исследований была выбрана система с отношением металлов 1 : 1, синтезированная на УНТ_{NaOH} (табл. 2).

Сравнение биметаллических катализаторов с моноплатиновыми системами

На рис. 2 представлены ЦВА, на основании которых были рассчитаны $S_{ЭАП Pt}$, представленные в таблице 3. Как видно, катализаторы на основе PtNi характеризуются значительно меньшей, величиной активной поверхности, чем моноплатиновые катализаторы. Снижение поверхности в случае биметаллических катализаторов, вероятно, связано с частичным перекрытием атомов Pt атомами Ni или его оксидом. Это подтверждается данными РФЭС (рис. 3, табл. 3), где при близком массовом содержании платины в 10PtNi/УНТ_{NaOH} и 10Pt/УНТ_{NaOH} на поверхности 10PtNi/УНТ_{NaOH} находится 0.63 ат. % Pt, что в 3.5 раза меньше, чем для 10Pt/УНТ_{NaOH} (табл. 3). Следует также отметить, что значительная часть Pt, в монометаллической каталитической системе, находится в нулевой валентности (рис. 3б). В тоже время никель преимущественно присутствует в виде оксидов: Ni₂O₃ и NiO (рис. 3а). Отличия в величине поверхности платины для этих двух типов катализаторов связано также с методикой их получения. Моноплатиновые катализа-

торы, получены полиольным методом, структура носителя при этом не разрушается. При синтезе биметаллической системы (440°C) происходит образование оксидов никеля и частичная деформации УНТ. Большое количество образовавшихся оксидов никеля (рис. 3) может блокировать как частицы платины, так и поверхность УНТ.

Важным параметром, характеризующим катализаторы, являются их гидрофобно-гидрофильные свойства. На рис. 4 приведены интегральные кривые распределения пор по эффективным радиусам в области микро- и мезопор. Видно, что пористость по октану для моноплатинового катализатора несколько меньше, чем эта величина для биметаллического катализатора (рис. 4а) и практически совпадает с величиной поверхности по октану для УНТ_{NaOH} (кривые 1, 2 на рис 4а). Объем гидрофильных пор для 10PtNi/УНТ_{NaOH} катализатора, при этом, заметно выше, чем у катализатора 10Pt/УНТ_{NaOH} (рис. 4б). Согласно данным МЭКП модификация УНТ_{NaOH} наноча-

**Рис. 1.** Поляризационные кривые окисления водорода на синтезированных катализаторах (указано на рисунке). 0.1 М КОН, 5 мВ/с, 1500 об./мин, атмосфера H_2 , 100 мкг кат/ cm^2 .

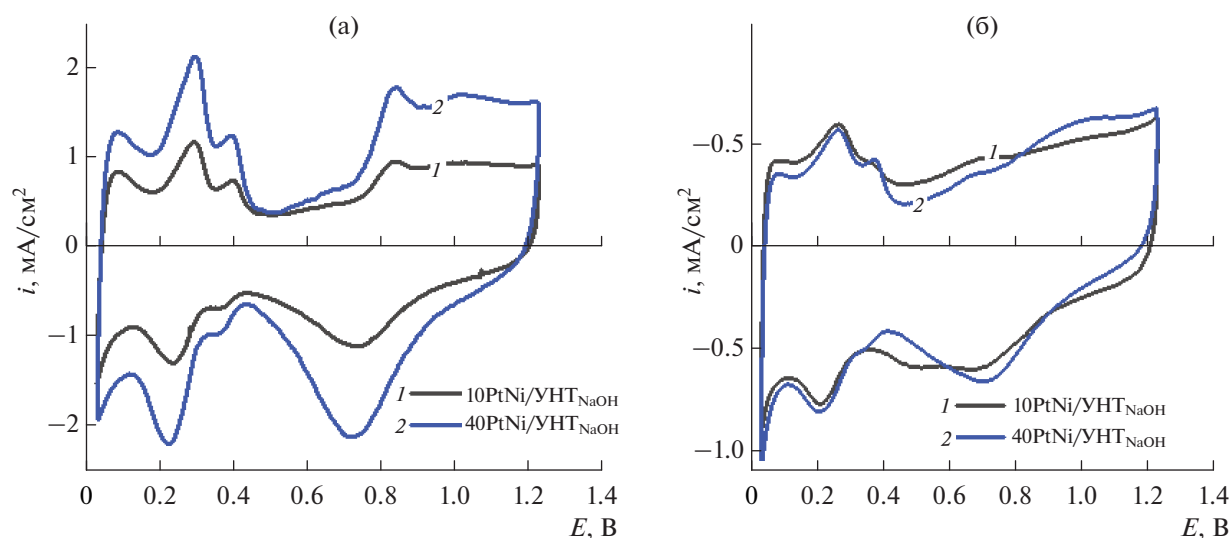


Рис. 2. ЦВА, записанные на исследуемых катализаторах (указано на рисунке) в 0.1 М КОН, 50 мВ/с, Ar, 100 мкг кат/см².

стищами металлов приводит к росту гидрофильности в области мезопор. Большой гидрофильной поверхностью (503.73 м²/г) характеризуется 10PtNi/УНТ_{NaOH}, что может положительно сказываться на его электрохимической активности и обусловлено присутствием на поверхности большого количества Ni₂O₃.

Присутствие в составе биметаллической системы оксидов никеля приводит к возникновению необычной зависимости, когда величина гидрофильной поверхности (величина поверхности, измеренная по воде) превосходит суммарную удельную поверхность, измеренную по октану (как правило включающую всю поверхность). Для моноплатинового катализатора поверхность, измеренная по воде, меньше, чем суммарная, что характерно для большинства каталитических систем. Для объяснения наблюдаемой зависимости превышения гидрофильного объема пор в случае катализатора 10PtNi/УНТ_{NaOH} следует принять во внимание свойства оксидов никеля. Как известно, оксид никеля (Ni₂O₃) [29], используется при производстве оксидноникелевого электрода в

щелочных аккумуляторах. Характерным для этого оксида является вхождение в его состав значительного количества воды и как следует из работы [30] оксиды полностью гидрофильны, а углеродные материалы, в том числе УНТ практически полностью гидрофобны. Как показано в табл. 1, их гидрофильная поверхность составляет около 50 м²/г, после допирования или модифицирования платиной гидрофильная поверхность значительно увеличивается (табл. 1). Поверхность по октану в случае моноплатинового катализатора сохраняется без изменения (благодаря полиольному методу синтеза) и только незначительно уменьшается при высокотемпературном методе синтеза биметаллической системы. Таким образом, данные, полученные по измерениям площади поверхности биметаллического катализатора включают гидрофобную поверхность по октану, характеризующую углеродный носитель (УНТ) и гидрофильную поверхность оксида никеля. Для объяснения наблюдаемых зависимостей необходимо учитывать состав поверхности, откуда следует, что в 10PtNi/УНТ_{NaOH}, полученного пиро-

Таблица 3. Характеристики поверхности исследуемых катализаторов

Массовый % платины//УНТ	$S_{ЭАП\ Pt}$, м ² /г в 0.1 М КОН	Элемент//ат. % (по данным РФЭС)	$S_{уд}$, м ² /г C ₃ H ₁₈ //H ₂ O
10PtNi//УНТ _{NaOH}	36.3	O//2.21 Pt//0.63 Ni//0.36	310.1//503.73
10Pt//УНТ _{NaOH}	76.2	O//2.46 Pt//2.18	334.24//292.8

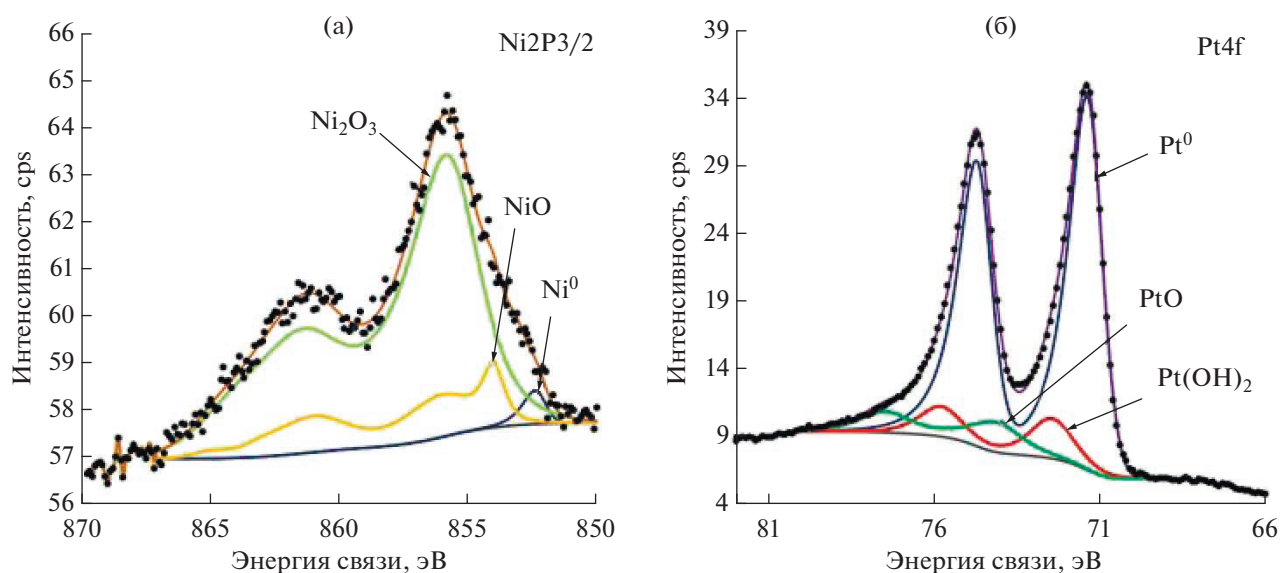


Рис. 3. (а) Ni2p3/2; (б) Pt4f РФЭ спектры 10PtNi/UHT_{NaOH}.

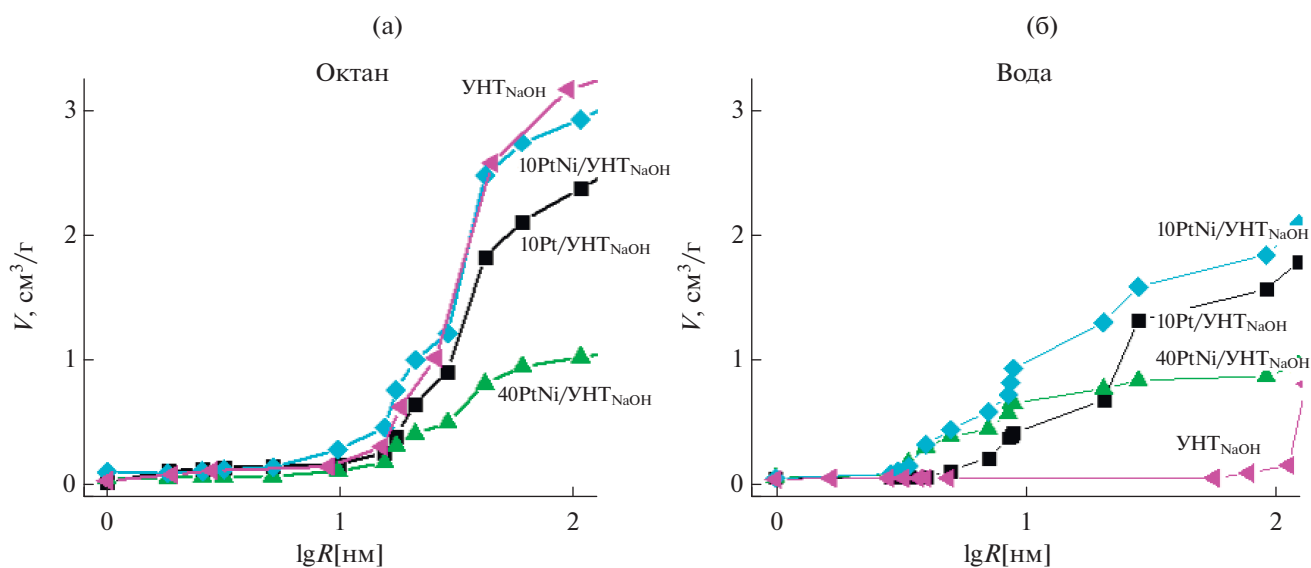


Рис. 4. Интегральные кривые распределения пор по эффективным радиусам, измеренные для UHT_{NaOH} и исследуемых катализаторов (указано на рисунке) с использованием в качестве измерительных жидкостей: октан (а); вода (б).

лизом (440°C) изменилась пористая структура носителя и расположение металлов относительно друг друга. Исходя из данных СЭМ и ЭДА (рис. 5 и 6) вероятным является размещение оксида никеля на платине и частичное перекрытие ее от контакта с электролитом.

Согласно данным СЭМ (рис. 5), катализатор 10Pt/UHT_{NaOH} синтезированный полиольным методом характеризуется равномерным распределением наночастиц Pt диаметром 5–12 нм. На 10PtNi/UHT_{NaOH} наибольшее число наночастиц

характеризуется диаметром 12–40 нм. При этом в состав частиц металлической фазы входит как платина, так и никель. Отличительной особенностью биметаллической системы является значительно меньшее процентное содержание атомов платины на поверхности (табл. 3) при близком содержании кислорода. При этом в объеме содержание платины составляет 11 и 13 мас. %. Для 40PtNi/UHT_{NaOH} помимо сферических наночастиц диаметром 9–20 нм, закрепленных на стенках УНТ, наблюдаются монокристаллы Pt раз-

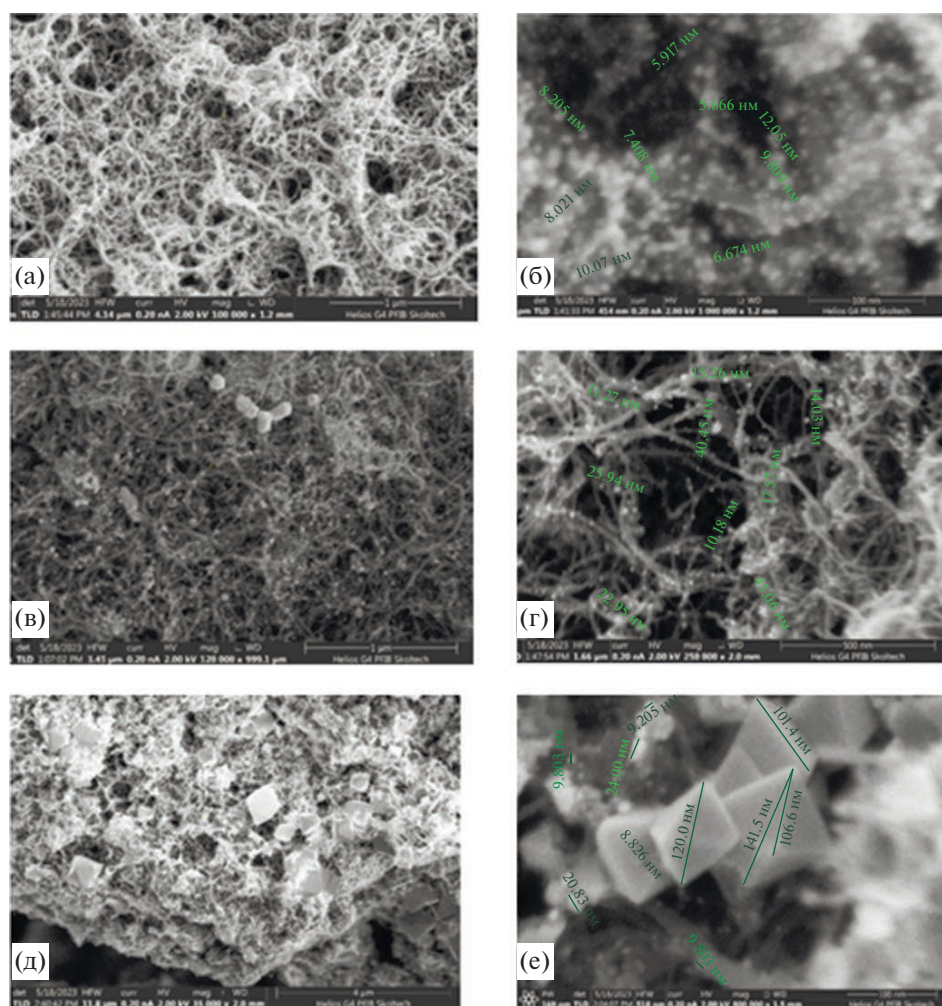


Рис. 5. СЭМ изображения исследуемых катализаторов (а, б) 10Pt/УНТ_{NaOH}, (в, г) 10PtNi/УНТ_{NaOH}, (д, е) 40PtNi/УНТ_{NaOH}.

личных размеров, которые обладают относительно меньшей $S_{уд}$, по сравнению со сферическими наночастицами. Образование данных кристаллов во время синтеза обусловлено тем, что при малом количестве активных центров на поверхности УНТ_{NaOH}, на поверхности нанотрубок образуются частицы платины больших размеров, что видно на рис. 5 при сравнении г и е изображений. Среди исследованных катализаторов 40PtNi/УНТ_{NaOH} характеризуется самой малой $S_{ЭАП Pt}$ (18 м²/г), рассчитанной из ЦВА (рис. 2).

На рис. 6 представлены карты распределения элементов по типу и количеству атомов, полученные методом ЭДА.

Согласно представленным данным ЭДА, для катализатора 10PtNi/УНТ_{NaOH} наблюдаются преимущественно частицы размером меньше 50 нм, и они включают как платину, так и частицы нике-

ля. Хорошо видно, что есть отдельные мелкие частицы никеля и платины.

Исследование активности катализаторов в реакции окисления водорода

Для оценки активности исследуемых катализаторов были записаны ПК в щелочном электролите. Катализатор 10PtNi/УНТ_{NaOH} характеризуется лучшими электрохимическими характеристиками, чем 40PtNi/УНТ_{NaOH}, и незначительно уступает монометаллическому катализатору с 40 мас. % Pt (рис. 7). При расчете удельных характеристик, отнесенных на грамм Pt в составе катализатора, 10PtNi/УНТ_{NaOH} проявляет наилучшие характеристики (табл. 4).

Помимо высокого значения плотности тока при 0.4 В, катализатор 10PtNi/УНТ_{NaOH} характеризуется относительно низким перенапряжением в РОВ (табл. 4), что свидетельствует о положи-

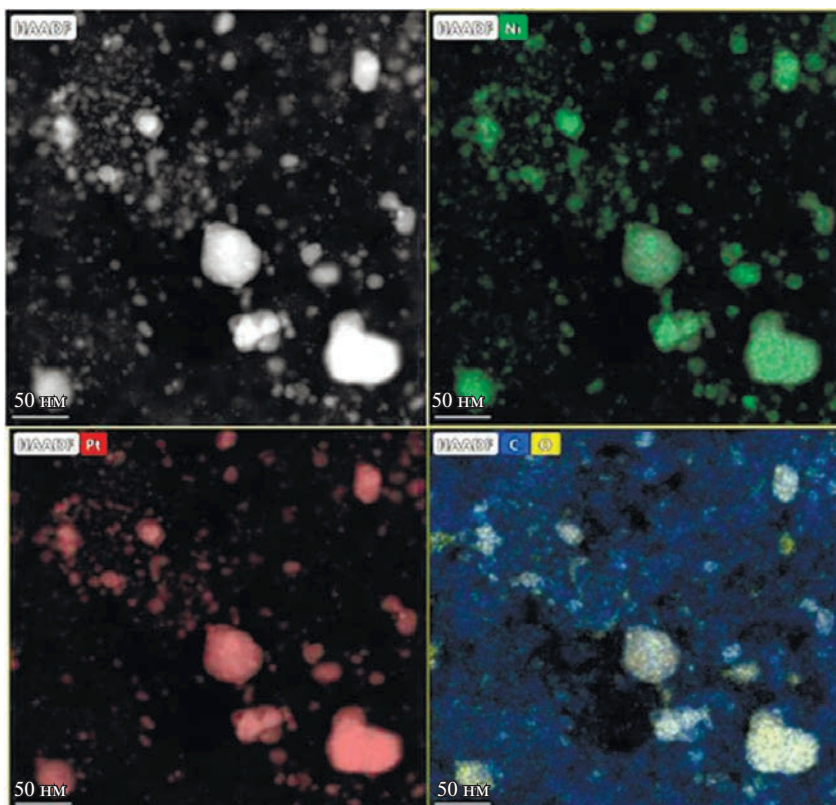


Рис. 6. Карты энергодисперсионного рентгеновского анализа (ЭДА), полученные для 10PtNi/UHT_{NaOH}.

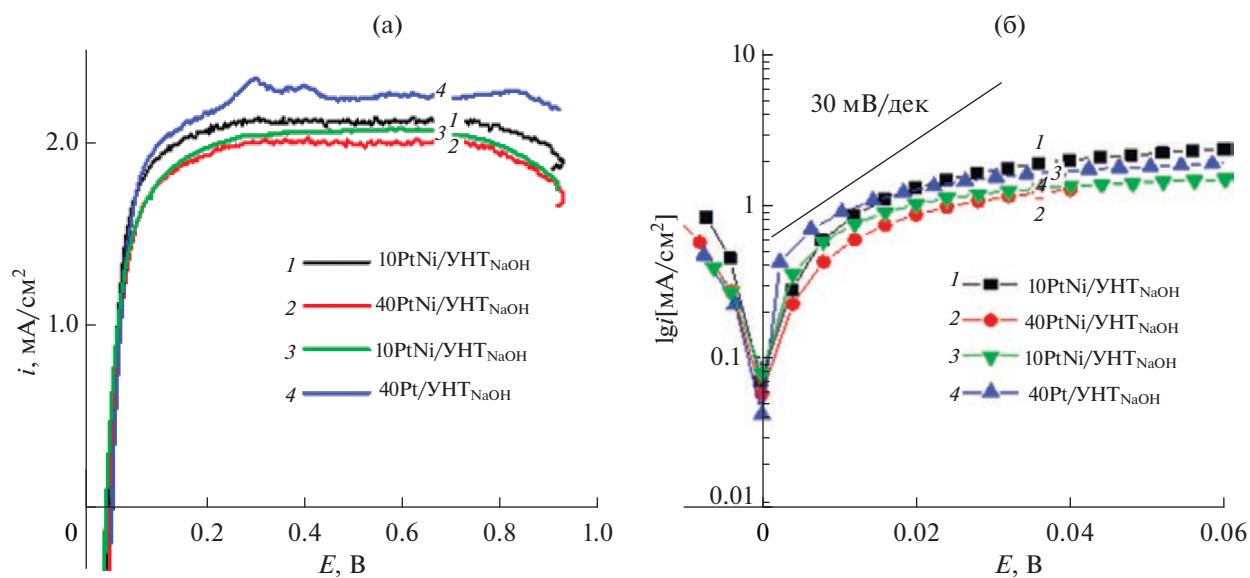


Рис. 7. (а) ПК окисления водорода; (б) ПК в Тафельских координатах в 0.1 М КОН, записанные на исследуемых катализаторах (указано на рисунке), 5 мВ/с, 1500 об./мин, атмосфера Н₂, 100 мкг кат/см².

тельном влиянии атомов Ni в составе катализатора на процесс окисления водорода. Кроме того, наиболее высокие токи обмена характерны для биметаллического катализатора с содержанием платины 10 мас. %.

В работе [15] предложено определять замедленную стадию РОВ в щелочной среде на основе тафельских наклонов. Величина тафельского наклона, равная ~ 30 мВ дек⁻¹ указывает на диссоциативную адсорбцию молекулярного водорода,

Таблица 4. Электрохимические характеристики исследованных катализаторов в 0.1 М КОН

Катализатор	S_{Pt} , м ² /г исх.	S_{Pt} , м ² /г После 1000//% оставшейся поверхности
10PtNi/УНТ _{NaOH}	36.3	21.3//58%
40PtNi/УНТ _{NaOH}	18.8	15.4//82%
10Pt/УНТ _{NaOH}	68	30//44%
40Pt/УНТ _{NaOH}	57.3	25.7//44.8%

Таблица 5. Данные ускоренного коррозионного тестирования

Катализатор	i , мА/см ² при 0.4 В	$i \times 10^6$, мА/Г _{Pt} при 0.4 В	i_0 , мА/см ² _{Pt}	η , В при 1.5 мА/см ²
10PtNi/УНТ _{NaOH}	2.11	0.133	0.324	0.032
40PtNi/УНТ _{NaOH}	2.0	0.032	0.236	0.047
10Pt/УНТ _{NaOH}	1.83	0.114	0.179	0.088
40Pt/УНТ _{NaOH}	2.31	0.036	0.071	0.030

как скорость определяющую стадию (стадия Тафеля), а наклон ~ 120 мВ дек⁻¹ означает, что скорость определяющей стадией является перенос электрона (стадия Фольмер/Гейровский).

Стабильность исследуемых катализаторов

Стабильность является одной из важнейших характеристик электрокатализаторов. В данной работе, коррозионную стабильность оценивали по изменению ЭАП Pt в ходе ускоренного коррозионного тестирования в диапазоне потенциалов

циклирования 0.6–1.2 В (табл. 5), а также по транзидентам тока при 0.4 В, записанным в атмосфере H₂ (рис. 8).

Согласно представленным данным, в щелочном электролите 10PtNi/УНТ_{NaOH} характеризуется лучшей стабильностью, чем моноплатиновые системы с тем же массовым содержанием платины, о чем свидетельствует наибольший процент оставшейся ЭАП_{Pt} после коррозионного тестирования. Большую стабильность в щелочной среде проявляет 10PtNi/УНТ_{NaOH}. Следует также отметить, что при увеличении массы платины в составе катализатора (и соответственно никеля) стабильность в большей степени увеличивается в случае биметаллической системы, что подтверждает предположение о блокировании поверхности как наночастиц платины, так и поверхности УНТ. Согласно представленным транзидентам, исследуемые катализаторы характеризуются незначительным изменением плотности тока в течение 2000 с. В щелочном электролите, установившееся значение тока для 10PtNi/УНТ_{NaOH} совпадает с 40Pt/УНТ_{NaOH}, что говорит о положительном влиянии Ni на электрохимическую активность катализатора и его стабильность. Вероятно, роль никеля заключается в блокировании части поверхности оксидом никеля, который предохраняет от деградации как платину, так и УНТ. Это подтверждается тем фактом, что при увеличении массы металлов стабильность увеличивается в большей степени в случае PtNi/УНТ_{NaOH} катализатора.

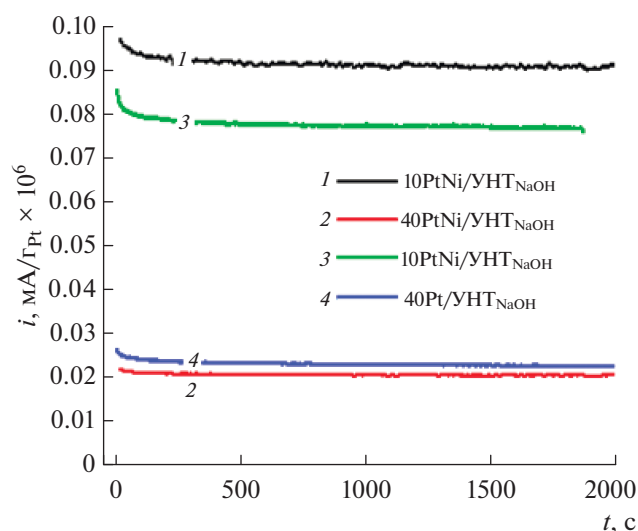


Рис. 8. Транзистенты тока (зависимость массовой активности катализаторов от времени) полученные на исследуемых катализаторах при 0.4 В (овэ), 650 об./мин, атмосфера H₂.

ВЫВОДЫ

Установлено, что оптимальным массовым отношением Pt : Ni, обеспечивающим наибольшую активность в РОВ, является 1 : 1 при синтезе на УНТ_{NaOH}.

Массовая активность 10PtNi/УНТ_{NaOH} катализатора в отношении РОВ превышает характеристики 40PtNi/УНТ_{NaOH} и монометаллического катализатора с 40 мас. % Pt в щелочном электролите.

Высокая активность и стабильность 10PtNi/УНТ_{NaOH} в РОВ делает его перспективным для применения в щелочных водородно-воздушных ТЭ.

Работа выполнена при финансовой поддержке по проекту РНФ №

Авторы выражают благодарность ЦКП “Центр визуализации высокого разрешения” (AICF) Сколковского института науки и технологий за предоставление оборудования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Varcoe J.R., Atanassov P., Dekel D.R. et al.* // Energy Environ. Sci. 2014. V. 7. P. 3135.
2. *Firouzjaie H.A., Mustain W.E.* // ACS Catal. 2020. V. 10. P. 225.
3. *Wang H., Wang R., Sui S. et al.* // Automot. Innov. 2021. V. 4. P. 144.
4. *Talukder N., Wang Y., Nunna B.B. et al.* // Catalysts. 2022. V. 12. P. 791.
5. *Shao Y., Dodelet J.-P., Wu G. et al.* // Adv. Mater. 2019. V. 31. № 1807615.
6. *Hu C., Dai L.* // Adv. Mater. 2019. V. 31. № 1804672.
7. *Zhang X., Zhang X., Zhao S. et al.* // Electrochimica Acta. 2021. V. 370. № 137712.
8. *Vernigor I., Bogdanovskaya V., Radina M. et al.* // Catalysts. 2023. V. 13. P. 161.
9. *Rheinlander P.J., Herranz J., Durst J. et al.* // J. Electrochem. Soc. 2014. V. 161 P. 1448.
10. *Qiu Y., Xie X., Li W. et al.* // Chinese J. Catalysis. 2021. V. 42. I. 12. P. 2094.
11. *Sheng W.C., Gasteiger H.A., Shao-Horn Y.* // J. Electrochemical Society. 2010 V. 157. P. 1529.
12. *Durst J., Simon C., Hasche F., Gasteiger H. A.* // J. Electrochemical Society. 2015. V. 162. P. 190.
13. *Hu J., Kuttiyiel K.A., Sasaki K. et al.* // J. Electrochemical Society. 2018. V. 165. I. 15. P. 3355.
14. *Campos-Roldán C.A., Alonso-Vante N.* // Electrochemical Energy Reviews. 2019. V. 2. № 2. P. 312.
15. *Cong Y., Yi B., Song Y.* // Nano Energy. 2018. V. 44. P. 288.
16. *Wang Y., Wang G., Li G. et al.* // Energy Environ. Sci. 2015. V. 8. P. 177.
17. *Li J., Ghoshal S., Bates M.K. et al.* // Angew Chem Int. Ed. Engl. 2017 V. 56. I. 49. P. 15594.
18. *Lu S., Zhuang Z.* // J. Am. Chem. Soc. 2017. V. 139. P. 5156.
19. *Sheng W., Bivens A.P., Myint M. et al.* // Energy Environ. Sci. 2014. V. 7. P. 1719.
20. *Bakos I., Paszternák A., Zitoun D.* // Electrochimica Acta. 2015. V. 176. P. 1074.
21. *Davydova E., Zaffran J., Dhaka K. et al.* // Catalysts. 2018. V. 8. № 10. P. 454.
22. *Montserrat-Sisó G., Wickman B.* // Electrochimica Acta. 2022. V. 420. P. 140425.
23. *Zhou Z., Liu Y., Zhang J. et al.* // Electrochemistry Communications. 2020. V. 121. P. 106871.
24. *Богдановская В.А., Кузов А.В., Радина М.В. и др.* // Электрохимия. 2020. Т. 56. С. 1083.
25. *Volfkovich Y.M., Sakars A.V., Volinsky A.A.* // Int. J. Nanotechnol. 2005. V. 2. P. 292.
26. *Hussein L.* // RSC Adv. 2016. V. 6. P. 13088.
27. *Bogdanovskaya V., Vernigor I., Radina M. et al.* // Catalysts. 2021. V. 11. P. 1354.
28. *Bogdanovskaya V., Vernigor I., Radina M. et al.* // Catalysts. 2023. V. 13. P. 161.
29. *Казаринов И.А., Волынский В.В., Клюев В.В. и др.* // Электрохимическая энергетика. 2017. № 4. С. 173.
30. *Вольфкович Ю.М., Михалин А.А., Рычагов А.Ю. и др.* // Электрохимия. 2020. Т. 56. С. 963.

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 541.138

САМООРГАНИЗАЦИЯ АЛКАНТИОЛОВ НА БЕЗОКСИДНОЙ
ПОВЕРХНОСТИ МЕДНОГО ЭЛЕКТРОДА ИЗ ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРОВ
ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ КОНТРОЛЕ

© 2023 г. С. Н. Овчинникова^{a, *}, Т. П. Александрова^{a, b, **}

^aИнститут химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН,
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630128 Россия

^bНовосибирский государственный технический университет,
просп. К. Маркса, 20, Новосибирск, 630073 Россия

* e-mail: ovchin@solid.nsc.ru

**e-mail: taleks99@mail.ru

Поступила в редакцию 26.04.2023 г.

После доработки 10.05.2023 г.

Принята к публикации 17.05.2023 г.

С помощью вольтамперометрии и хроноамперометрии исследован процесс формирования и свойства полученных на безоксидной поверхности меди изолирующих нанопленок алкантиолов с разной длиной цепи (бутан-, октан-, додекантиол). Электрохимический способ модификации поверхности меди включает удаление оксидного слоя путем его катодного восстановления, адсорбцию тиола при электрохимическом контроле с последующим исследованием свойств получаемой нанопленки методом вольтамперометрии в одном растворе. Показано, что при таком подходе формируется плотная пленка тиола, и ее блокирующие свойства зависят от потенциала адсорбции, времени контакта электрода с тиолсодержащим раствором, концентрации тиола и наличия растворенного кислорода в растворе. Введение этанола в водный раствор щелочи приводит к значительному ускорению процесса самоорганизации додекантиола, но сильно тормозит процесс самоорганизации бутантиола. Предлагаемый в настоящей работе подход позволяет использовать аэрированные низкоконцентрированные тиолсодержащие растворы для получения пленок алкантиолов на поверхности Cu с хорошими блокирующими свойствами.

Ключевые слова: медь, алкантиолы, самоорганизация, адсорбция, циклическая вольтамперометрия, этанол

DOI: 10.31857/S004418562370081X, EDN: ABRKYD

ВВЕДЕНИЕ

Самоорганизованные монослои (Self-assembled monolayers – SAMs), образующиеся при адсорбции алкантиолов (AT) на поверхности различных металлов, представляют собой не только интересную модельную систему, которая позволяет заданным образом изменять свойства межфазной границы и скорость переноса электронов за счет выбора тиолов с разной длиной углеводородной цепи и различными концевыми группами, но и основу для создания наноустройств, в том числе детекторов, электро- и биосенсоров, а также для нанесения антикоррозионных покрытий и стабилизации наночастиц [1–4].

Этим определяется важность изучения процесса формирования SAMs тиолов на различных субстратах и установления факторов, влияющих на получение бездефектных и стабильных изолирующих пленок. Наиболее подробно свойства

упорядоченных слоев алкантиолов изучены на золоте, т.к. золото не дает стабильных поверхностных оксидов в условиях формирования SAMs. Кроме того, способ самоорганизации тиолов на золоте отличается простотой – путем погружения поверхности металла в органический растворитель (обычно этанол), содержащий тиол, и выдержке при комнатной температуре. Изучение процесса самоорганизации тиолов на поверхности неблагородных металлов ограничено трудностями, связанными с присутствием оксидных пленок, которые препятствуют образованию SAMs [5, 6] и окисляют тиоляты до сульфонов [7]. Другая проблема, возникающая при электрохимических исследованиях SAMs на поверхности неблагородных металлов, связана с тем, что пики восстановительной десорбции тиолов не фиксируются на вольтамперограммах, так как процесс десорбции протекает в области потенциалов восстановления молекул воды, и десорбционный

пик тока маскируется токами этой реакции при активном выделении водорода [13–16]. А именно характеристики этого сигнала чувствительны к структуре и свойствам монослоев тиолов на золоте [8–12].

Для удаления оксидной пленки с поверхности металла были предложены различные методы [6, 13, 17, 18], основанные на электрохимическом восстановлении оксидов при достаточно отрицательных потенциалах в водных электролитах. Несмотря на то, что для большинства тиолов характерны низкая растворимость и мицеллообразование в водных растворах кислот и солей, идея использования для формирования SAMs водной среды вместо органических растворителей оказалась очень продуктивной [12]. Дополнительным преимуществом использования водных электролитов стала возможность применения *in-situ* электрохимических методов (таких как вольтамперометрия, кварцевая микрогравиметрия, хроноамперометрия) для мониторинга за кинетикой процесса самоорганизации и поведением формируемых пленок на золоте.

Для достижения хорошо воспроизводимых результатов при систематических исследованиях свойств модифицированных тиолами электродов важно иметь надежный способ обновления поверхности металла. Механическое обновление поверхности электрода путем срезания тонкого поверхностного слоя металла непосредственно в исследуемом растворе при заданном потенциале [19] позволяет быстро получать “свежую” (без химической предыстории), хорошо воспроизводимую по величине и свойствам поверхность металла и проводить серию экспериментов в одном электролите при одинаковых условиях.

В данной работе при изучении процесса самоорганизации алкантиолов с разной длиной цепи на безоксидной поверхности Cu электрода мы использовали предложенный в [15, 16] подход, включающий процедуру обновления поверхности электрода, удаление оксидного слоя путем его катодного восстановления, формирование SAMs тиола при электрохимическом контроле на безоксидной поверхности и исследование свойств получаемой нанопленки методом вольтамперометрии в одном растворе. Это исключает окисление и загрязнение поверхности электрода при переносе электрода по воздуху, а также позволяет проводить серию экспериментов при одинаковых условиях.

Большинство исследований, посвященных изучению свойств SAMs алкантиолов на Cu, проводились на изначально окисленной поверхности меди, с использованием органических растворителей тиолов (этанол, толуол, диметилформамид, бензол и др.), а SAMs исследовались в основном как ингибиторы коррозии [20–25]. В работах [7,

26, 27] отмечается, что увеличение длины цепи АТ приводит к росту толщины защитной нанопленки. В работах [20–27] показано, что алкантиолы хорошо адсорбируются на меди за счет образования связи через атом серы R–S–Cu и образуют плотноупакованные монослойные пленки, в которых углеродные цепи ориентированы почти перпендикулярно к поверхности меди. Информация о процессе формирования SAMs АТ на меди и их электрохимическом поведении ограничена. Целью настоящей работы являлось исследование динамики формирования пленок тиолов с разной длиной цепи на безоксидной поверхности Cu из водных растворов и влияния различных факторов на процесс формирования и свойства получаемых SAMs. Изучен процесс формирования самоорганизующихся монослоев бутантиола (БТ), октантиола (ОТ) и додекантиола (ДДТ) на поверхности поликристаллического механически обновляемого медного электрода в растворах 0.1 М КОН с концентрацией АТ от 10^{-4} до 10^{-3} М.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1-Бутантиол ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{SH}$), 1-октантиол ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{SH}$), 1-додекантиол ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SH}$) (Aldrich), этиловый спирт $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (96 мас. %, ректификат) использовались без дополнительной очистки. Растворы готовились из реактивов марки “х. ч.” и особо чистой воды систем очистки Millipore (18 МОм). Все измерения проводились в естественно аэрированных растворах при комнатной температуре. При необходимости удаления растворенного кислорода растворы перед измерениями продувались аргоном в течение 20 мин с поддержанием атмосферы аргона над раствором в течение эксперимента. Так как большинство АТ в воде практически нерастворимы, но хорошо растворимы в этаноле, то для получения однородных водных растворов тиолов использовалась следующая процедура: в фоновый раствор вводилось при перемешивании определенное количество спиртового 10 мМ раствора тиола для получения раствора с заданной концентрацией тиола.

Электрохимические измерения

Методами вольтамперометрии и потенциостатической хроноамперометрии изучен процесс формирования SAMs АТ на поверхности меди в растворе 0.1 М КОН и АТ. Исследования проводились с использованием программно-управляемого потенциостата (IPC-Compact, ИФХЭ РАН, Москва, Россия) и трехэлектродной ячейки. Потенциал (E) измерялся относительно насыщенного каломельного электрода (н. к. э.) сравнения. Вспомогательным электродом служила платиновая проволока с площадью, существенно превы-

шающей площадь рабочего электрода. Все значения потенциалов в статье приведены относительно потенциала н. к. э. Рабочим электродом служил торец Cu проволоки (чистота 99.99%), имеющей диаметр 0.5 мм и заключенной в тефлоновую оболочку. Поверхность рабочего электрода перед каждым измерением обновлялась путем среза тонкого (2–3 мкм) поверхностного слоя металла с помощью гексанитового резца непосредственно в исследуемом растворе при контролируемом потенциале. Видимая поверхность электрода близка к $2 \times 10^{-3} \text{ см}^2$ и воспроизводилась от среза к срезу с точностью не хуже $\pm 3\%$ [28]. Вольтамперные кривые получали в потенциодинамическом режиме при скорости развертки 50 мВ с^{-1} .

Формирование SAMs

Формирование SAMs тиолов проводили при контакте чистой (свежесрезанной) поверхности Cu электрода с тиол-содержащим раствором фонового электролита при заданном потенциале адсорбции. Сразу после окончания формирования SAMs снимали вольтамперные кривые в этом же растворе для контроля блокирующих свойств получаемых пленок.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выбор режима восстановления оксидной пленки

Для характеристики исходного состояния поверхности медного электрода до его модификации тиолом и получения информации об области потенциалов формирования и удаления оксидов были получены циклические вольтамперограммы (ЦВА) на чистой поверхности меди в растворе 0.1 М КОН (рис. 1). Как видно из рис. 1, при сканировании потенциала в анодную сторону в области потенциалов от -0.5 до $+0.3 \text{ В}$ фиксируются анодные пики, соответствующие переходу $\text{Cu}(0) \rightarrow \text{Cu}(I) \rightarrow \text{Cu}(II)$ с образованием различных оксид/гидроксидных фаз ($\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$, $\text{Cu}/\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}(\text{OH})_2$ и $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$) [21–25], пики восстановления которых регистрируются при катодном сканировании в области потенциалов от -0.3 до -1.1 В . Рост катодного тока при потенциалах отрицательнее -1.4 В связан с восстановлением молекул воды. Следует отметить, что состояние окисленной поверхности, а, соответственно, и положение, количество и размер пиков восстановления оксидов зависят от многих факторов, таких как верхний предел развертки потенциала, скорость развертки, предыстория поверхности и др.

Как видно из рис. 1, присутствие кислорода в растворе слабо сказывается на форме вольтамперограмм, что свидетельствует как о протекании процессов формирования оксидной пленки и ее

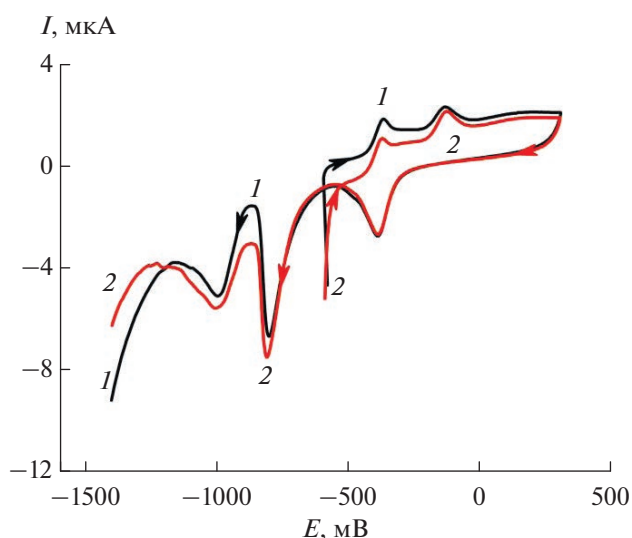


Рис. 1. ЦВА Cu электрода в растворе 0.1 М КОН без (1) и в присутствии кислорода в растворе (2). Программа сканирования: $-0.6 \text{ В} \rightarrow +0.3 \text{ В} \rightarrow -1.4 \text{ В}$.

растворения без участия молекул кислорода, так и об отсутствии процесса восстановления молекул кислорода на окисленной поверхности меди.

В наших ранних работах [15, 16] показано, что оксидный слой препятствует адсорбции ДДТ на поверхности таких неблагородных металлов, как Ni и Co . Для выявления мешающего влияния присутствия поверхностной оксидной пленки на меди были проведены эксперименты с адсорбцией тиолов при потенциалах в области существования оксидов меди и в области потенциалов их активного восстановления. На рис. 2 представлены катодные вольтамперограммы для Cu и для $\text{Cu}/\text{ДДТ}$ электродов, полученных при разных потенциалах (для $\text{Cu}/\text{БТ}$ и $\text{Cu}/\text{ОТ}$ электродов выявлены похожие закономерности). Как видно из сравнения пиков восстановления оксидов на ВА кривых для Cu (кривая 1) и для $\text{Cu}/\text{ДДТ}$ электрода (кривая 2, рис. 2), полученного при потенциале -0.4 В в области существования оксидов, наблюдается практически полное совпадение кривых, что свидетельствует об отсутствии адсорбции тиола на поверхности Cu . Если же $\text{Cu}/\text{ДДТ}$ электрод получен при потенциалах в области восстановления оксидов, то на кривых наблюдается заметное уменьшение пиков тока (кривые 3 и 4, рис. 2). Таким образом, смещение потенциала в отрицательную область приводит к более полному удалению оксидного слоя и адсорбции молекул ДДТ на большей поверхности чистой меди. Формирование плотной изолирующей пленки ДДТ (рис. 2, кривая 4) приводит к ингибированию процессов на поверхности меди в широкой области потенциалов. Наибольший эффект ингибирования проявляется при выдержке Cu электрода

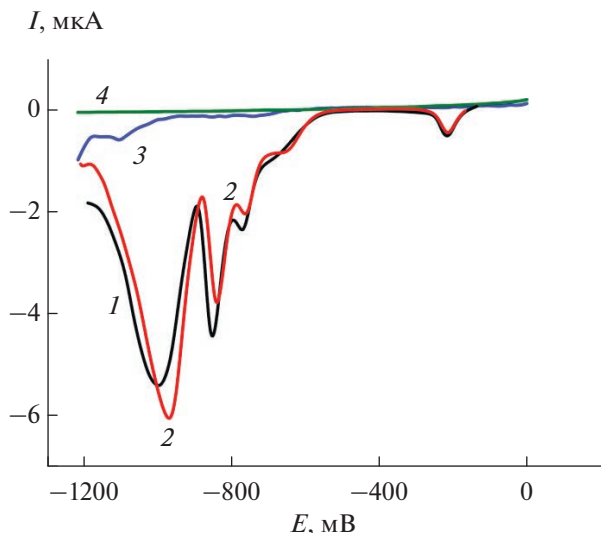


Рис. 2. Катодные поляризационные кривые на Cu в растворе 0.1 М КОН без (1) и в присутствии 0.1 мМ ДДТ (2–4) после выдержки 1200 с при разных потенциалах E , мВ: (1, 2) –400, (3) –600, (4) –800.

с раствором ДДТ при $E = -0.8$ В, поэтому процесс формирования SAMs AT на безоксидной поверхности Cu следует проводить при потенциалах отрицательнее -0.8 В, препятствующих образованию оксидов (под “катодной защитой”).

Изучение динамики формирования SAMs

Методом хроноамперометрии исследована динамика самоорганизации AT на Cu. На рис. 3 приведены зависимости тока от времени контакта электрода с раствором при разных концентрациях ДДТ. На I, t -кривых можно выделить 3 участка: в первые секунды наблюдается резкое уменьшение тока, после чего следует отрезок времени со сложным характером изменения тока, свидетельствующим о преобразованиях в составе и структуре нанопленки. На третьем участке наблюдается постепенный спад тока, когда формируется плотный слой тиола с медленным “залечиванием” дефектов монослоя, который полностью блокирует электронный перенос через межфазную границу. Время формирования плотного слоя ДДТ на Cu зависит также от состава раствора. Как видно из рис. 3, время формирования плотных изолирующих SAMs (t_{SAMs}) зависит от концентрации ДДТ в растворе: с увеличением концентрации в диапазоне 0.1–1.0 мМ t_{SAMs} резко уменьшается – с 400 до 60 с.

На рис. 4 представлены I, t -кривые, показывающие влияние способа получения безоксидной поверхности меди на время формирования изолирующего слоя ДДТ. Если обновление поверхности металла проводить при разрыве цепи, а за-

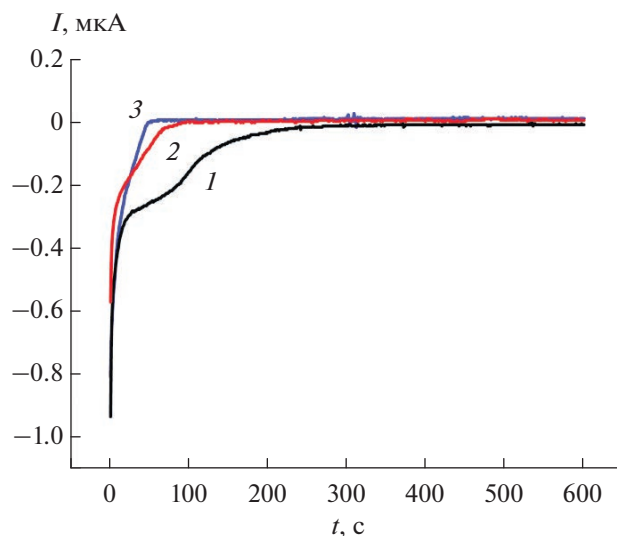


Рис. 3. I, t -кривые, полученные при адсорбции ДДТ на Cu при $E = -800$ мВ в растворе 0.1 М КОН при разных концентрациях ДДТ, мМ: (1) 0.1, (2) 0.5, (3) 1.0.

тем накладывать катодный потенциал $E = -0.8$ В, то процесс самоорганизации занимает более 200 с (срез 1), а если обновление поверхности проводить под “катодной защитой” (срез 2–4), то формирование плотной нанопленки ДДТ значительно ускоряется. Эти данные свидетельствуют о быстром окислении поверхности меди при проведении операции среза и включении программы эксперимента (~1–2 с).

Данные по влиянию кислорода на процесс формирования и блокирующие свойства SAMs

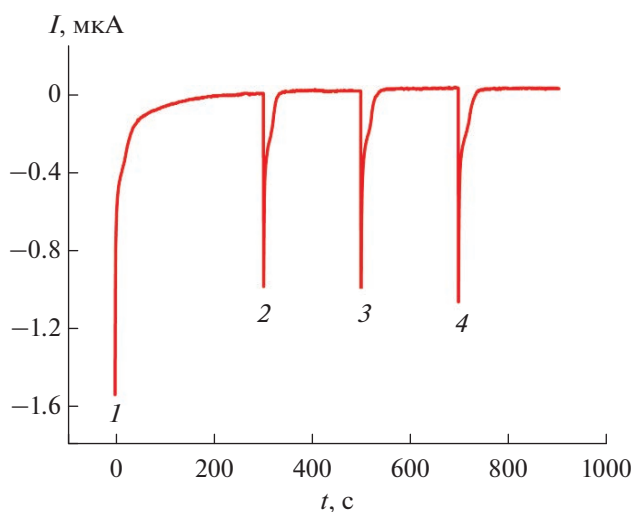


Рис. 4. I, t -кривые, полученные при адсорбции ДДТ на Cu при $E = -800$ мВ в растворе 0.1 М КОН + 1.0 мМ ДДТ при многократном обновлении поверхности. Цифрами указан номер среза электрода.

тиолов на благородных металлах противоречивы и обычно связаны с изучением влияния степени окисления поверхности металла на адсорбцию тиола [22, 23, 29, 30]. Поэтому представляло интерес сравнить поведение SAMs ДДТ в присутствии растворенного кислорода и в деаэрированном растворе. Сравнение динамики формирования плотных SAMs ДДТ на Cu показало, что наличие кислорода в растворе приводит к небольшому замедлению этого процесса (примерно в 1.5 раза). Влияние pH раствора в диапазоне от 6 до 13 на процессе формирования SAMs ДДТ на Cu также оказалось слабо выраженным.

Влияние длины углеродной цепи тиолов на процесс самоорганизации и электрохимическую устойчивость SAMs

Полученные на безоксидной поверхности Cu плотные нанопленки исследованных тиолов электрохимически стабильны в широкой области потенциалов. На рис. 5 для примера представлена ЦВА Cu/ДДТ электрода, при сравнении которой с ЦВА на чистой меди видно, что потенциалы начала окисления Cu и выделения водорода (так называемое “окно потенциалов”) смещаются в положительную и отрицательную сторону, соответственно. Процесс восстановительной десорбции тиолов на меди протекает в области потенциалов восстановления молекул воды, и десорбционный пик тока не фиксируется вплоть до -1.8 В. Определение катодного предела стабильности SAMs на поверхности благородных металлов методом вольтамперометрии является непростой задачей, решаемой, например, при использовании апротонного растворителя [31] или диска с кольцом [14]. В работе [14] для ДДТ в водном растворе 0.1 М КОН получена величина потенциала катодной десорбции ДДТ $E_{\text{дес}} = -1.67$ В, причем $E_{\text{дес}}$ смещается в отрицательную область с ростом длины цепи.

В положительной области потенциалов нарушение целостности и удаление SAMs в процессе окислительной десорбции в щелочных растворах для ДДТ начинается при ~ 0.4 В. Как видно из рис. 5, при переходе от БТ к ОТ и ДДТ “окно потенциалов” Cu/АТ электрода расширяется в анодную сторону, и этот эффект составляет ~ 50 мВ на один атом углерода. Это, как и в случае с Au и Ag [32–34], свидетельствует об увеличении электрохимической стабильности SAMs на меди при удлинении цепи АТ (n_c) за счет увеличения зоны действия сил Ван-дер-Ваальса между соседними молекулами тиола. С ростом n_c на вольтамперных кривых Cu/АТ электродов фиксируется уменьшение токов в области потенциалов окисления-восстановления оксидов, что свидетельствует об усилении ингибирующей способности пленок за

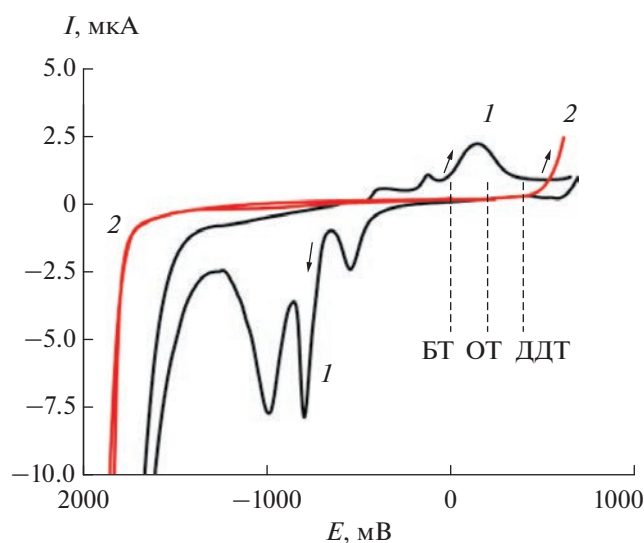


Рис. 5. ЦВА Cu электрода (1) в растворе 0.1 М КОН и Cu/ДДТ электрода (2) в растворе 0.1 М КОН +1 мМ ДДТ (после выдержки в этом растворе 600 с при $E = -800$ мВ). Пунктиром показана анодная граница устойчивости Cu/БТ и Cu/ОТ электродов.

счет образования более плотных SAMs при удлинении цепи тиола.

Влияние добавок этанола в водный раствор на формирование и стабильность SAMs

Известно, что природа растворителя оказывает существенное влияние на кинетику формирования, механизм самоорганизации и изолирующие свойства монослоев тиола [8, 35, 36]. В наших предыдущих работах [8, 15, 16] при смене водной среды на водно-спиртовую зафиксировано ускорение процесса самоорганизации адсорбированных слоев октантиола на золоте, никеле и кобальте. Представляло интерес проверить, будет ли наблюдаться аналогичный эффект на меди при добавлении этанола в водный раствор АТ.

Для характеристики исходного состояния поверхности медного электрода и получения информации об области потенциалов формирования и удаления оксидов в водно-спиртовых растворах были получены циклические ЦВА на чистой поверхности меди (рис. 6). Как видно из рис. 6а, ЦВА, полученная на Cu в аэрированном водно-спиртовом растворе, также как и в водном растворе, характеризуется наличием пиков тока, связанных с образованием и восстановлением оксидов меди. Катодные пики немного смещены в отрицательную область потенциалов относительно пиков в водном растворе. Хотя водно-этанольные растворы характеризуются повышенным содержанием кислорода в растворе (по данным [37] растворимость кислорода в воде составляет 3.1, а в этаноле —

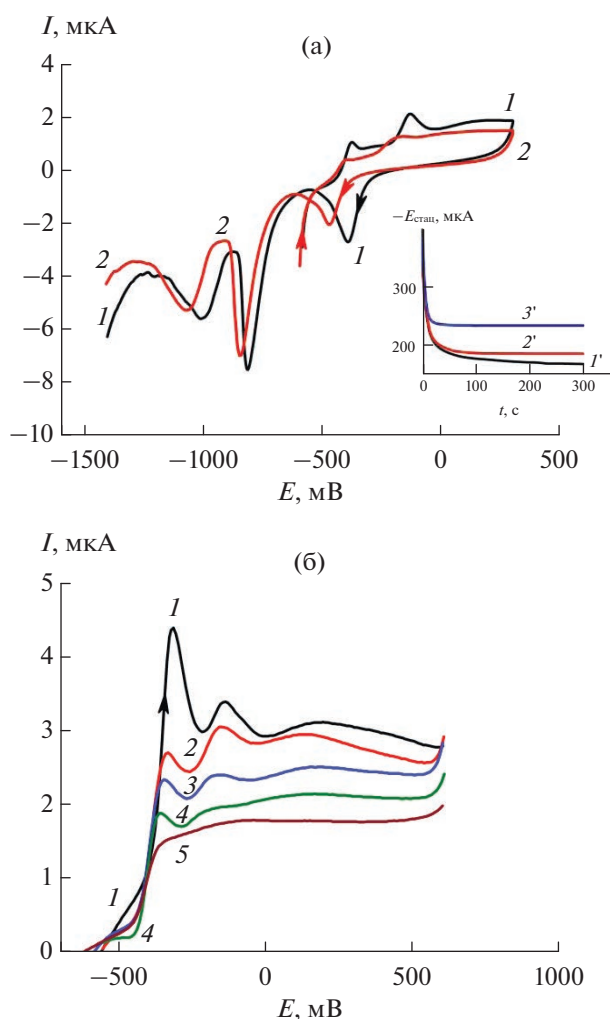


Рис. 6. (а) ЦВА Cu электрода в водном (1) и водно-спиртовом (1 : 1) (2) растворах 0.1 М КОН; программа сканирования: $-0.6 \text{ В} \rightarrow +0.3 \text{ В} \rightarrow -1.4 \text{ В}$. (б) Анодные части ЦВА на Cu в растворе 0.1 М КОН с различной концентрацией спирта, %: (1) 0, (2) 14, (3) 28, (4) 48, (5) 68; программа сканирования: $-0.0 \text{ В} \rightarrow -1.4 \text{ В} \rightarrow +0.6 \text{ В}$. Вставка: зависимость стационарного потенциала $E_{\text{стац}}$ Cu электрода от времени в растворе 0.1 М КОН с различной концентрацией спирта, %: (1') 0, (2') 14, (3') 48.

14.3 мл/100 мл растворителя), это заметно не отражается на величине катодных пиков тока. Этот факт, наряду с данными для водного раствора (рис. 1), свидетельствует о незначительной скорости протекания процесса восстановления молекул кислорода на окисленной поверхности меди.

Для анодной области наблюдается уменьшение величины пиков относительно пиков в водном растворе. Степень уменьшения величины анодных пиков зависит от концентрации этанола в растворе, что ярко проявляется на ЦВА, полученных при изменении направления сканирования (рис. 6б). Такое ингибирование процесса

окисления меди с ростом концентрации этанола может быть связано с хемосорбцией этанола [20], что используется при конверсии этанола до альдегидов, где медь является катализатором [38]. Влияние спирта на процесс окисления меди скажется и на кривых изменения бестокового потенциала $E_{\text{стац}}$ во времени (рис. 6а, вставка). Как видно, с ростом концентрации спирта в растворе величина $E_{\text{стац}}$ смещается в отрицательную область, при этом уменьшается время выхода на плато.

Введение этанола в додекантиол-содержащий раствор КОН привело к существенному ускорению процесса самоорганизации ДДТ на меди (рис. 7а). Так, например, для формирования изолирующей пленки в водном растворе, содержащем 5×10^{-4} М додекантиола, требуется ~ 160 с, а в водно-спиртовом растворе достаточно 60 с. При этом лучшие изолирующие свойства нанопленок были получены на Cu/ДДТ электродах, сформированных в водно-спиртовых растворах с концентрацией этанола 20–60%. В дальнейших исследованиях мы использовали водно-спиртовой раствор с концентрацией этанола 48%. Изучение влияния потенциала адсорбции, времени адсорбции, кислорода и концентрации ДДТ на формирование SAMs в водно-этанольных растворах (1 : 1) и их блокирующие свойства показало, что тенденции влияния этих факторов подобны наблюдаемым в водных растворах, но процесс самоорганизации в водно-спиртовых растворах всегда значительно более быстрый.

Такое ускорение процессов адсорбции ДДТ в водно-спиртовой среде можно объяснить увеличением количества доступных для адсорбции частиц тиола в спиртовом растворе, так как ДДТ хорошо растворим в спирте, тогда как в водных растворах щелочей для него характерна низкая растворимость (0.1 г/л [39]). Однако, эффект ускорения может быть связан не только с ростом растворимости ДДТ в спирте, но и с адсорбцией молекул этанола на поверхности электрода и их влиянием на процесс формирования SAMs. Для проверки этого предположения мы изучили динамику формирования нанопленок в водно-спиртовой среде для ОТ и БТ, отличающихся от ДДТ по степени растворения в щелочи (ОТ – 8.0 г/л, БТ – >500 г/л [39]). Как видно из рис. 7, для ОТ с большей растворимостью в щелочи, чем у ДДТ, влияния спирта на время формирования нанопленок не наблюдается. Для БТ с очень высокой растворимостью в щелочных растворах получена обратная зависимость: в водно-спиртовой среде происходит замедление процесса самоорганизации тиола. Такое влияние этанола на процесс формирования нанопленок тиолов с разной длиной цепи может быть связано как с резко отличающейся адсорбционной способностью тиолов на

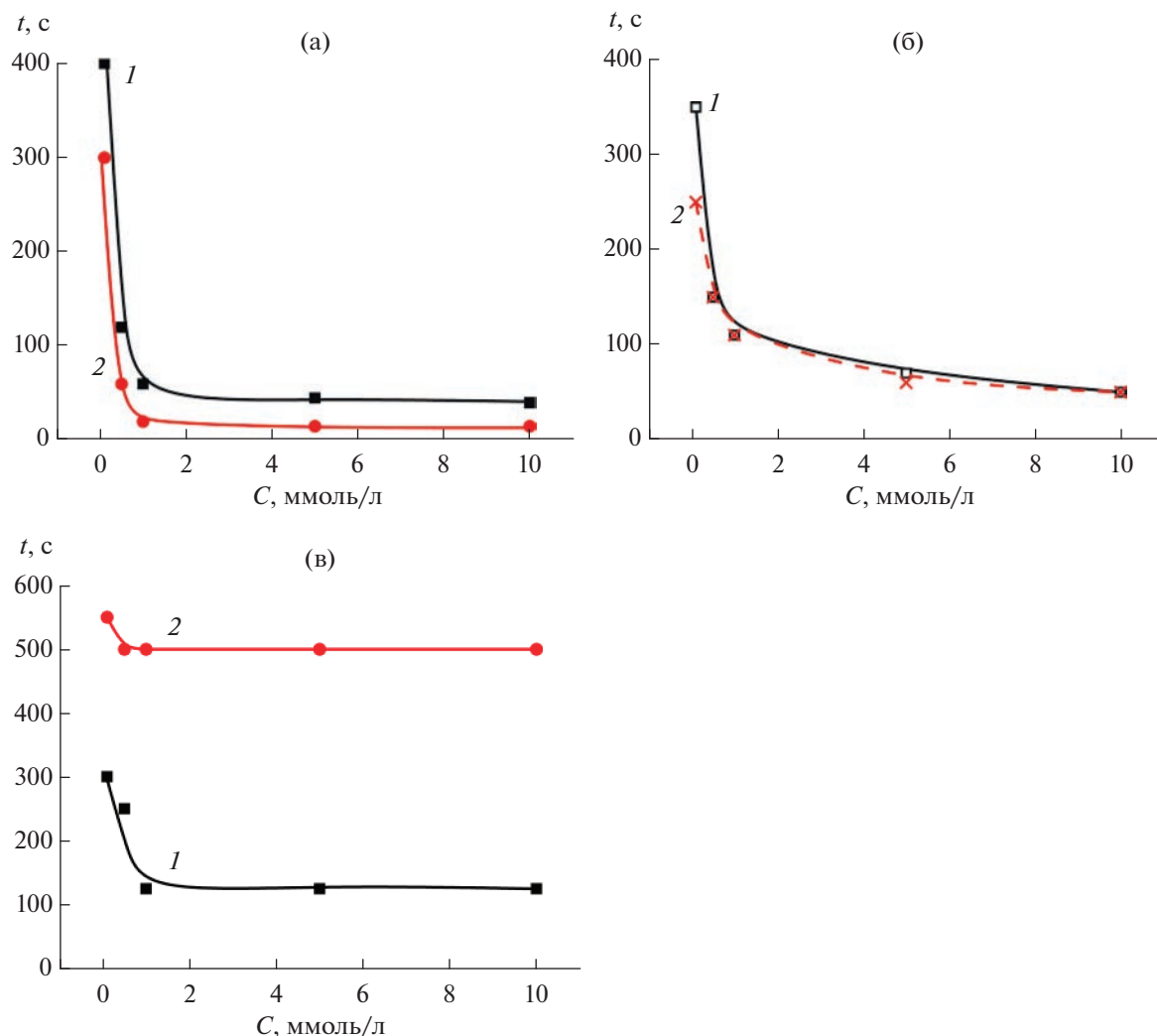


Рис. 7. Зависимость времени формирования изолирующей пленки (а) ДДТ, (б) ОТ, (в) БТ на Cu электроде в (1) водном и (2) водно-спиртовом (1 : 1) растворах 0.1 М КОН от концентрации тиола в растворе.

поверхности меди, так и особенностями взаимодействия между молекулами тиола и спирта, и требует дополнительного изучения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе методами вольтамперометрии и потенциостатической хроноамперометрии показано, что оксидный слой на поверхности Cu препятствует адсорбции изученных АТ из водных щелочных растворов. После удаления оксидного слоя его восстановлением при потенциалах отрицательнее -0.8 В, АТ адсорбируются на безоксидной поверхности Cu под электрохимическим контролем. Электрохимическая самоорганизация АТ на Cu и блокирующие свойства SAMs зависят от времени контакта электрода с тиолсодержащим раствором, концентрации АТ в растворе, добавок этанола в раствор и наличия

растворенного кислорода. Показано, что увеличение концентрации АТ в диапазоне 10^{-4} – 10^{-2} М сокращает время образования плотных SAMs и повышает ингибирующую способность нанопленок в широком диапазоне потенциалов. Наличие в растворе растворенного кислорода приводит к замедлению этого процесса и незначительному снижению ингибирующих свойств. Введение этанола в водный раствор КОН приводит к значительному ускорению процесса самоорганизации додекантиола на меди, но сильно тормозит процесс самоорганизации бутантиола. Свойства получаемых в таких условиях монослоев АТ стабильны в широкой области потенциалов от $+1.0$ до -2.0 В и защищают металлы от образования оксидов и протекания других электрохимических реакций.

Подход, основанный на формировании SAMs АТ на безоксидной поверхности меди при кон-

троле потенциала, позволяет использовать аэрированные растворы с низкой концентрацией тиола для получения электрохимически стабильных в широком диапазоне потенциалов, хорошо изолирующих пленок АТ.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН (121032500066-2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Love J.C., Estroff L.A., Kriebel J.K. et al.* // Chem. Rev. 2005. V. 105. P. 1103.
2. *Petta J.R., Slater S.K., Ralph D.C.* // Phys. Rev. Lett. 2004. V. 93. P. 136601.
3. *Iost R.M., Crespiho F.N.* // Biosens. Bioelectron. 2012. V. 31. P. 1.
4. *Newton L., Slater T., Clark N. et al.* // J. Mater. Chem. C 2013. V. 1. P. 376.
5. *Devillers S., Hennart A., Delhalle J., Mekhalif Z.* // Langmuir. 2011. V. 27. P. 14849.
6. *Hoerts P.G., Niskala J.R., Dai P. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2008. V. 130. P. 9763.
7. *Laibinis P.E., Whitesides G.M.* // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 114. P. 1990.
8. *Овчинникова С.Н.* // Электрохимия. 2016. Т. 52. С. 301.
9. *Raya D.G., Madueno R., Blazquez M. et al.* // Langmuir. 2010. V. 26. P. 11790.
10. *Muglari M.I., Erbe A., Chen Y. et al.* // Electrochimica Acta. 2013. V. 90. P. 17.
11. *Byloos M., Al-Maznai H., Morin M.* // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. P. 5900.
12. *Yang D.-F., Wilde C.P., Morin M.* // Langmuir. 1997. V. 13. P. 243.
13. *Sadler J.E., Szumski D.S., Kierzkowska A.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2011. V. 13. P. 17987.
14. *Azzaroni O., Vela M.E., Fonticelli M. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2003. V. 107. P. 13446.
15. *Ovchinnikova S.N.* // J. Sol. State Electrochem. 2020. V. 24. P. 987.
16. *Ovchinnikova S.N., Aleksandrova T.P.* // Nanobiotechnology Reports. 2022. V. 17. P. 758.
17. *Volmer M., Stratmann M., Viefhaus H.* // Surf. Interface Anal. 1990. V. 16. P. 278.
18. *Mekhalif Z., Riga J., Pireaux J.-J. et al.* // Langmuir. 1997. V. 13. P. 2285.
19. *Зелинский А.Г., Бек Р.Ю.* // Электрохимия. 1985. Т. 21. С. 66.
20. *Ron H., Cohen H., Matlis S. et al.* // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. P. 9861.
21. *Sinapi F., Lejeune I., Delhalle J. et al.* // Electrochem. Acta. 2007. V. 52. P. 5182.
22. *Meticos-Hukovic M., Babic R., Petrovic Z. et al.* // J. Electrochem. Soc. 2007. V. 154. P. 138.
23. *Dilimon V.S., Denayer J., Delhalle J. et al.* // Langmuir. 2012. V. 28. P. 6857.
24. *Fonder G., Volcke C., Csoka B. et al.* // Electrochem. Acta. 2010. V. 55. P. 1557.
25. *Calderon C.A., Ojeda C., Macagno V.A. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2010. V. 114. P. 3945.
26. *Jennings G., Munro J., Yong T. et al.* // Langmuir. 1998. V. 14. P. 6130.
27. *Hosseinpour S., Magnus Johnson C., Leygard C.* // J. Electrochem. Soc. 2013. V. 160. P. 270.
28. *Клетеник Ю.Б., Александрова Т.П.* // ЖАХ. 1997. Т. 52. С. 752.
29. *Wu S., Chen Z., Qiu Y. et al.* // J. Electrochem. Soc. 2012. V. 159. P. 277.
30. *Laiho T., Leiro J.A.* // Appl. Surf. Sci. 2006. V. 252. P. 6304.
31. *Maho A., Denayer J., Delhalle J. et al.* // Electrochim. Acta. 2011. V. 56. P. 3954.
32. *Salvarezza R.C., Carro P.* // J. Electroanal. Chem. 2018. V. 819. P. 234.
33. *Kakiuchi T., Usui H., Hobara D. et al.* // Langmuir. 2002. V. 18. P. 5231.
34. *Hatchett D., Uibel C.R., Stevenson K. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 1998. V. 120. P. 1062.
35. *Dai J., Li Z., Jin J. et al.* // J. Electroanal. Chem. 2008. V. 624. P. 315.
36. *Mekhalif Z., Laffineur F., Couturier N. et al.* // Langmuir. 2003. V. 19. P. 637.
37. *Никольский Б.П.* Справочник химика. М.: Химия, 1965. 1006 с.
38. *Bowker M., Madix R.* // J. Surf. Sci. 1982. V. 116. P. 549.
39. *Мулин В. И. и др.* Технология переработки природного газа и конденсата. Справочник в 2 ч. М.: ООО "Недра-Бизнесцентр", 2002. С. 517.

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 547-32:544.72:620.197.119

СУПЕРГИДРОФОБНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ
МОНТАНОВОЙ КИСЛОТЫ

© 2023 г. В. М. Акулова^{а, *}, А. Е. Соломянский^а, Г. Б. Мельникова^б, Ю. В. Синькевич^с,
А. Н. Красковский^а, В. Е. Агабеков^а

^аИнститут химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси,
ул. Ф. Скорины, 36, Минск, 220141 Республика Беларусь

^бИнститут тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси,
ул. П. Бровки, 15, Минск, 220072 Республика Беларусь

^сБелорусский национальный технический университет,
ул. Б. Хмельницкого, 9, Минск, 220013 Республика Беларусь

*e-mail: myfavoritecheese@mail.ru

Поступила в редакцию 19.02.2023 г.

После доработки 28.02.2023 г.

Принята к публикации 09.03.2023 г.

Динамическим центрифугированием на подложках из монокристаллического кремния и стали марки 12Х17 сформированы супергидрофобные покрытия толщиной от 0.7 до 1.3 мкм на основе монтановой кислоты (МК). Краевой угол смачивания (КУС) водой составляет 154.2° для покрытий МК на кремнии и 155.8° на стали. Значения КУС данных покрытий гексадеканом менее 5.0°, что позволяет использовать МК для гидрофобизации поверхности металлических фильтров с целью разделения эмульсий типа “вода в масле”.

Ключевые слова: супергидрофобное покрытие, монтановая кислота, краевой угол смачивания, сканирующая электронная микроскопия

DOI: 10.31857/S0044185623700821, **EDN:** G1MAFC

ВВЕДЕНИЕ

Получение супергидрофобных покрытий на поверхностях из металлов [1, 2] и их сплавов [3, 4] позволяет увеличивать срок эксплуатации материала путем предотвращения коррозии, возникающей при контакте его поверхности с водой [3, 4]. Разделение эмульсий типа “вода в масле” путем гидрофобизации металлических фильтров также представляет интерес, в частности, для предотвращения коррозии трубопроводов и изменения вязкости сырой нефти [3].

Супергидрофобность покрытий характеризуется значениями краевого угла смачивания (КУС) больше либо равным 150.0° при гистерезисе смачивания, не превышающем 10.0° [1, 2]. Наличие супергидрофобного покрытия на поверхности различных материалов обеспечивает проявление ими специфических свойств – самоочистения, самовосстановления, сопротивления обледенению и др. [1–4]. Проявление супергидрофобных свойств поверхностью различных материалов достигается за счет ее микрорельефа с контролируемой шероховатостью и наличия покрытия, полу-

чаемого на основе веществ с низкой поверхностной энергией [1, 3]. В качестве таких соединений используют тиолы, органосиланы, фторсодержащие соединения, жирные кислоты, композиционные материалы на основе полидиметилсилоксана [3]. Для гидрофобизации поверхности подложек также применяют соли жирных кислот, например каприматы и лаураты натрия [2]. Нанесению покрытия может предшествовать обработка поверхности для увеличения ее шероховатости [5, 6]. Изучены гидрофобные свойства покрытий на основе лауриновой (CH₃(CH₂)₁₀COOH), миристиновой (CH₃(CH₂)₁₂COOH), стеариновой (CH₃(CH₂)₁₆COOH, СК) и арахиновой кислот (CH₃(CH₂)₁₈COOH, АК), сформированных методом самоорганизации на хлопчатобумажной ткани [7], древесине [8], а также на медных [9–11] и алюминиевых [1, 12, 13] поверхностях со значениями КУС водой от 152.0° до 162.0°. Исследованы морфология, смачиваемость и трибологические свойства гидрофобных покрытий на основе монтановой (CH₃(CH₂)₂₆COOH, МК) и гентриаконтиловой кислот (CH₃(CH₂)₂₉COOH, ГК), сфор-

мированных методом вертикального осаждения по технологии Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ) на стальной поверхности, их значения КУС водой не превышают 105.0° [15, 16]. Методом центрифугирования (“spin-coating”) сформированы покрытия из ГК на кремнии и стали, обладающие свойствами, близкими к супергидрофобным с КУС водой $\sim 148.0^\circ$ [17]. В работах [18–20] на стеклянных поверхностях распылением (“spray-coating”) и центрифугированием получены покрытия из СК, АК, бегеновой ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOH}$), лигноцериновой ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{22}\text{COOH}$) и церотиновой ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{24}\text{COOH}$) кислот со значениями КУС водой от 110.0° до 165.0° .

Цель данной работы – методом динамического центрифугирования сформировать супергидрофобные покрытия на основе монтановой кислоты на стальной и кремниевой поверхностях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Покрытия МК (Sigma-Aldrich, степень чистоты $\geq 98.0\%$) получали на кремневых и стальных пластинах прямоугольной формы площадью 1.5 см^2 динамическим центрифугированием, используя высокоскоростную центрифугу (НПО “Центр”, Беларусь) [6]. Кремниевые подложки, вырезанные из пластин монокристаллического кремния с ориентацией $\langle 100 \rangle$, предварительно гидрофилизировали в растворе “пираньи” (H_2O_2 и H_2SO_4 в соотношении 1 : 2.5 по объему) в течение 45 мин при температуре 50.0°C , а стальные пластины (марка стали 12X17) несколько раз промывали хлороформом. Затем на кремниевые или стальные подложки, вращающиеся со скоростью 3000 об./мин, наносили раствор МК в хлороформе концентрацией 1.5 мг/мл и останавливали их центрифугирование через 10 с. Уменьшение числа оборотов приводит к нарушению целостности и однородности покрытий. Вращение подложек с их последующей остановкой после нанесения раствора повторяли от 15 до 50 раз с целью увеличения числа слоев МК в покрытиях и их шероховатости.

Краевой угол смачивания покрытий МК измеряли методом “неподвижной” капли дистиллированной воды или гексадекана объемом 3 мкл на приборе DSA100E (Krüss, Германия). Гистерезис смачивания образцов дистиллированной водой оценивали по разности значений углов ее натекания и оттеkania [21]. Для измерения угла натекания на образец помещали каплю объемом 3 мкл, затем ее объем увеличивали до 5 мкл. Угол оттеkania измеряли после уменьшения объема этой капли с 5 до 2 мкл [6]. Шероховатость (R) образцов определяли на профилометре M2 (Mahr, Германия).

Морфологию покрытий МК исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе JSM6000 (JEOL, Япония). Их толщину оценивали с помощью атомно-силового микроскопа Nanoscope IIIA (Veeco Instrument, США) через дефект в структуре покрытий, искусственно созданный его кантилевером. Условия сканирования: скорость – 3–5 Гц; стандартный кремниевый кантилевер с жесткостью 0.12 Н/м. Разрешение получаемых изображений составляло 512×512 точек. Измерение КУС и толщины покрытий проводили трижды. Погрешность измерений не превышала 5 и 20% при определении КУС и толщины соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Значения КУС водой кремниевой ($R_a < 0.0005 \text{ мкм}$, $R_z < 0.050 \text{ мкм}$) и стальной ($R_a \sim 0.025 \text{ мкм}$, $R_z \sim 0.190 \text{ мкм}$) подложек без покрытий составляют 5.0° , согласно [22] и 82.0° соответственно. Покрытия из МК на кремнии и стали, содержащие 25 и 35 слоев, более однородны по толщине по сравнению с образцами с большим количеством слоев МК (рис. 1), что также подтверждается изменениями значений параметров шероховатости кремниевой и стальной поверхностей, обработанных МК (рис. 2).

Покрытия из МК на кремнии и стали представляют собой слои пластинчатых кристаллов (рис. 3). По мере увеличения количества слоев МК в покрытии происходит укрупнение кристаллов и их агрегация на поверхности кремниевых и стальных подложек (рис. 3г, 3з).

Показано, что толщина супергидрофобных покрытий из МК, сформированных динамическим центрифугированием на поверхности кремния и стали, изменяется в диапазоне от 0.7 до 1.1 мкм и от 1.1 до 1.3 мкм соответственно (рис. 4). Гистерезис смачивания образцов, демонстрирующих значение КУС водой более 150.0° , не превышает 2.0° . Наибольшие значения КУС составляют 154.2° и 155.8° (рис. 5) для покрытий из МК, содержащих 45 слоев на кремнии и стали соответственно. Дальнейшее увеличение числа слоев МК приводит к незначительному уменьшению КУС (рис. 4), которое, возможно, связано с нарушением целостности и однородности покрытий, обусловленным ростом шероховатости и количества дефектов (рис. 3в, 3е). Следует также отметить, что для покрытий из МК, обладающих супергидрофобными свойствами, значения КУС гексадеканом не превышают 5.0° , что позволяет использовать МК для гидрофобизации поверхности ме-

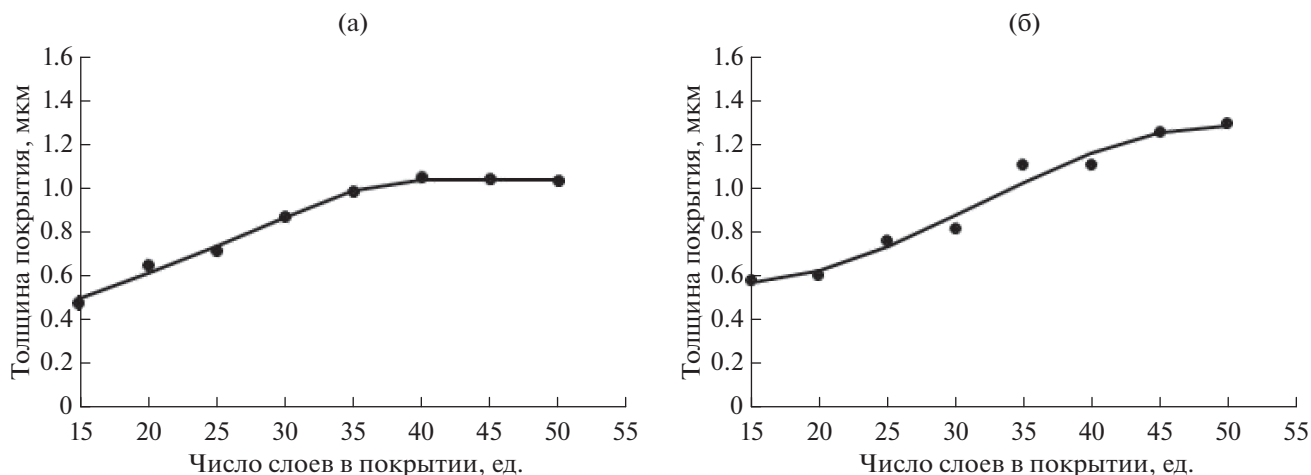


Рис. 1. Зависимость толщины покрытий из МК от количества слоев на кремниевой (а) и стальной (б) поверхности.

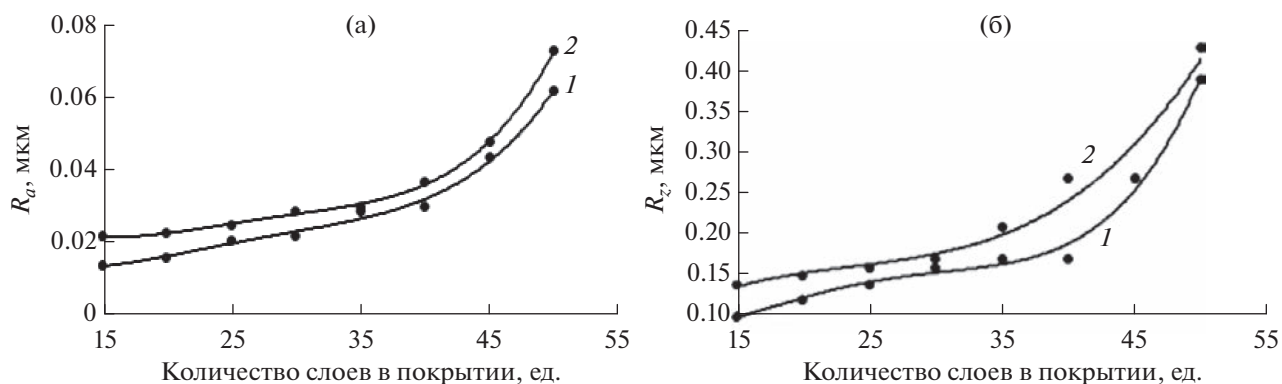


Рис. 2. Параметры шероховатости R_a (а) и R_z (б) кремниевой (1) и стальной (2) поверхностей, обработанных МК, в зависимости от количества слоев в покрытии.

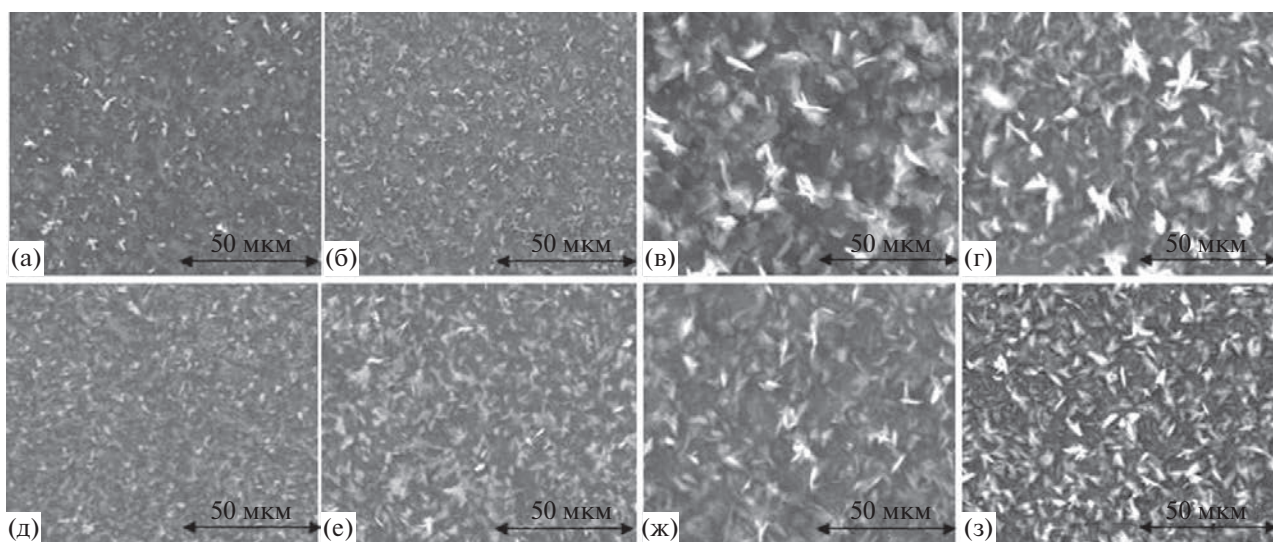


Рис. 3. СЭМ-изображение покрытий МК на кремнии (а–г) и стали (д–з), содержащих 15 (а, д), 35 (б, е), 45 (в, ж) 50 (г, з) слоев.

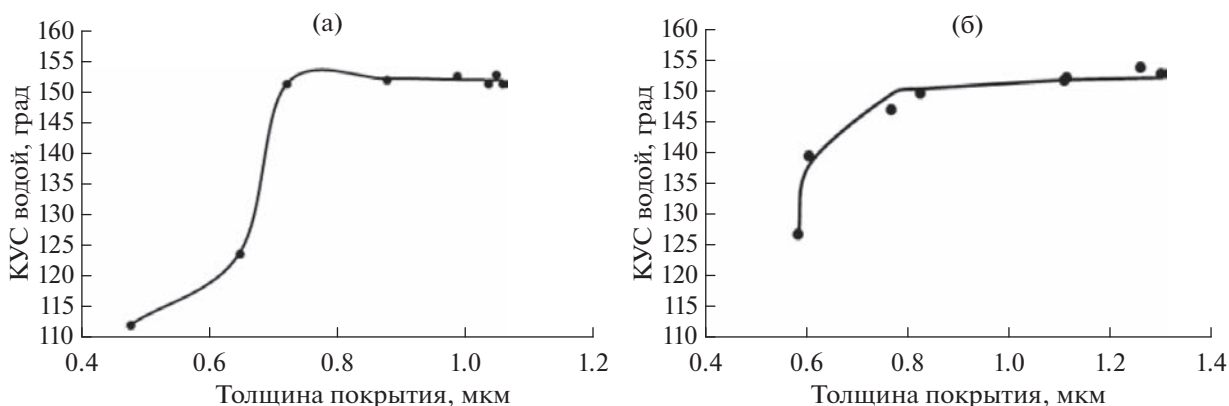


Рис. 4. Зависимость КУС водой покрытий из МК, сформированных на кремниевых (а) и стальных (б) подложках, от их толщины.

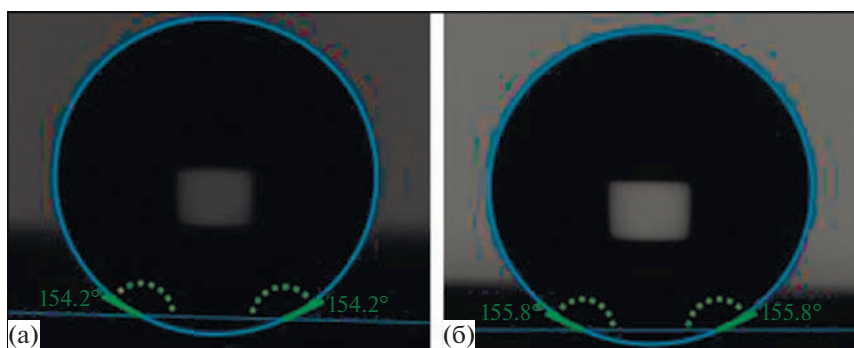


Рис. 5. Фото капель воды на кремниевой (а) и стальной (б) поверхности, покрытых 45 слоями МК.

таллических фильтров с целью разделения эмульсий типа “вода в масле” [2].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом динамического центрифугирования на подложках из монокристаллического кремния и стали марки 12Х17 сформированы супергидрофобные покрытия на основе монтановой кислоты (МК). Показано, что наибольший краевой угол смачивания (КУС) водой составляет 154.2° и 155.8° для покрытий из МК на кремниевой и стальной поверхности соответственно при гистерезисе смачивания менее 2.0° . Значения КУС супергидрофобных покрытий гексадеканом менее 5.0° , что позволяет использовать их для гидрофобизации поверхности металлических фильтров с целью разделения эмульсий типа “вода в масле”.

Грант аспиранта НАН Беларуси №20220875.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Razavi S.M.R., Oh J., Haasch R.T. et al. // ACS Sustainable Chem. Eng. 2019. V. 7. P. 14509–14520.
2. Zhang Z., Li Z., Hu Y. et al. // Applied Physics A. 2019. V. 125. P. 1–8.
3. Fihri A., Bovero E., Al-Shahrani A. et al. // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2017. V. 520. P. 378–390.
4. Amruthaluru S., Mamidi S.K., Nair A.M. et al. // Key Engineering Materials. 2020. V. 833. P. 69–73.
5. Forooshani H.M., Aliofkhaezrai M., Rouhaghdam A.S. // J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 2017. V. 72. P. 220–235.
6. Соломянский А.Е., Чишанков И.Г., Лазнев К.В., Мельникова Г.Б., Агабеков В.Е. // Полимерные материалы и технологии. 2020. Т. 6. № 4. С. 67–72.
7. Xue C.-H., Jia S.-T., Zhang J. et al. // Thin Solid Films. 2009. V. 517. № 16. P. 4593–4598.
8. Wang S., Shi J., Liu C. et al. // Appl. Surf. Sci. 2011. V. 257. № 22. P. 9362–9365.
9. Wang S., Song Y., Jiang L. // Nanotechnology. 2006. V. 18. 015103. P. 1–5.
10. Liu J., He J., Wu P. et al. // Surf. Coat. Technol. 2020. V. 396. 125934. P. 1–34.

11. Wang S., Feng L., Jiang L. // *Adv. Mater.* 2006. V. 18. № 6. P. 767–770.
12. Escobar A.M., Llorca-Isern N. // *Appl. Surf. Sci.* 2014. V. 305. P. 774–782.
13. Vengatesh P., Kulandainathan M.A. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2015. V. 7. № 3. P. 1516–1526.
14. Kumar A., Tudu B.K., Pandit S.K. // *Cellulose.* 2021. V. 28. P. 4825–4834.
15. Akulova V.M., Salamianski A.E., Melnikova G.B. et al. // *Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus: Chemical series.* 2021. V. 57. № 4. P. 480–487.
16. Akulova V.M., Salamianski A.E., Melnikova G.B. et al. // *Sviridov Readings: A collection of papers* / Ed. by Ivashkevich O.A. et al. M.: StroyMediaProekt, 2022. P. 77–87.
17. Акулова В.М., Соломянский А.Е., Мельникова Г.Б. и др. // *Молодежь в науке – 2022* / Под ред. Гусакова В.Г. М.: Беларуская навука, 2022. С. 556–558.
18. Fallah M., Ghashghaee M., Rabiee A. et al. // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2018. V. 54. № 5. P. 909–916.
19. Kong X., Li Z., Jiang Y. et al. // *Surfaces and Interfaces.* 2021. V. 25. 101163. P. 1–7.
20. Prudnikov E., Polishchuk I., Sand A. et al. // *Materials Today Bio.* 2023. V. 18. 100516. P. 1–10.
21. Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В. *Физико-химические основы смачивания и растекания.* Москва: Химия, 1976. 232 с.
22. Li M., Su B., Zhou B. et al. // *Surf. Topogr.: Metrol. Prop.* 2019. V. 7. 025005. P. 1–17.

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СТАЛИ, ПОКРЫТОЙ
КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИМИ САМООРГАНИЗУЮЩИМИСЯ СЛОЯМИ

© 2023 г. М. А. Петрунин^а*, Л. Б. Максаева^а, Т. А. Юрасова^а, А. А. Рыбкина^а,
В. А. Котенев^а, А. Ю. Цивадзе^а

^аИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский пр., 31/4, Москва, 119071 Россия

*e-mail: mmyr@bk.ru

Поступила в редакцию 31.07.2023 г.

После доработки 07.08.2023 г.

Принята к публикации 14.08.2023 г.

Разработаны способы предварительного модифицирования поверхности конструкционных металлов составами на основе органосиланов, включающими как растворы индивидуальных органосиланов, так и двухкомпонентные смеси, состоящие из двух органосиланов или органосилана с органическим ингибитором коррозии. В результате такой модификации на поверхности металла формируются самоорганизованные силоксановые полимерно/олигомерные наноразмерные слои. Такие слои способны менять физико-химические свойства поверхности металла, в частности ее электрохимическое поведение. В настоящей работе подробно изучено влияние кремнийорганических поверхностных слоев на электрохимическое поведение углеродистой стали, особенно на анодное локальное растворение металла. Показано ингибирование растворения металла поверхностными слоями. Установлено, что наибольший ингибирующий эффект проявляют двухкомпонентные модифицирующие составы, а именно смеси винилсилана с аминсиланом и винилсилана с бензотриазолом. Рассмотрен механизм ингибирования коррозии поверхностными нанослоями, образующимися при модификации поверхности двухкомпонентными смесями.

Ключевые слова: органосиланы, модификация поверхности, самоорганизующийся силоксановый слой, локальное анодное растворение, питтингообразование, электрохимическая импедансная спектроскопия

DOI: 10.31857/S0044185623700833, EDN: GHJRMV

ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на значительный прогресс в области разработки новых материалов, в настоящее время металлы, используемые человечеством в течение столетий, остаются основным конструкционным материалом, применяемым в различных областях промышленности. Однако, при всех их достоинствах, металлы имеют существенный недостаток — они разрушаются под действием окружающей среды, т.е. подвержены коррозии. Поэтому, человечество на всех этапах своего развития, параллельно с разработкой новых методов изготовления широкого спектра изделий из конструкционных металлов, направляло значительные усилия на развитие способов снижения коррозионных потерь. Борьба с коррозией является старейшей научно-технической проблемой. Коррозии металлов и способам борьбы с ней посвящено большое количество учебников, научных сборников и научных журналов, издаваемых в разных странах. Однако, несмотря на многолетний интерес исследователей и проводимые интенсивные исследова-

ния, к настоящему времени не было предложено эффективных способов, позволяющих предотвратить или значительно снизить коррозионные потери металлов, и коррозия является одной из серьезнейших проблем современной индустрии. В настоящее время в промышленно развитых странах все более острой становится задача сокращения потерь в результате коррозии металлических сооружений, поскольку в этих странах ежегодные затраты на борьбу с коррозией составляют огромные суммы, исчисляющиеся миллиардами долларов [1–4]. Коррозия может вызывать прямые и косвенные затраты, которые могут достигать до 6% валового внутреннего продукта страны [5], и даже превышать его [6]. Помимо прямых и косвенных расходов, в результате коррозии невосполнимо теряется огромное количество металла. По оценкам Национального бюро стандартов США, в 80-е годы 20-го столетия в Соединенных Штатах на восполнение коррозионных потерь расходовалось около 40% ежегодно производимого металла, В Советском Союзе в

конце 80-х гг. безвозвратные потери металла из-за коррозии составляли более 25 млн т. в год [7]. Такие огромные потери могут быть сокращены, поскольку считается [2], что использование передовых антикоррозионных технологий и подходов (например, применение современных изоляционных покрытий) способно снизить затраты на коррозию и потери металла примерно на 20–25%. Кроме того, в последние десятилетия вопросы экологической безопасности различных отраслей промышленности приобрели первостепенное значение [7]. Очевидна взаимосвязь проблем коррозионной и экологической безопасности, поскольку выход из строя металлических сооружений часто сопровождается тяжелыми последствиями для экологии, например, попадание нефтепродуктов или продуктов химической продукции в окружающую среду при нарушении целостности продуктопроводов или взрывы при авариях на нефте- и газопроводах. Одним из направлений повышения экологической безопасности является снижение выноса токсичных металлов в окружающую среду, поскольку в последние годы коррозия металлов рассматривается, как один из путей диспергирования металлов в окружающей среде, где они могут отрицательно влиять на экологические системы. Наряду с токсичными для живых организмов ртутью, кадмием и свинцом, повысился экологический интерес и к таким металлам, как медь, цинк и алюминий [8, 9]. В связи с этим, несмотря на многолетний интерес исследователей, разработка способов борьбы с коррозией является очень актуальной научно-технической проблемой, как с экономической, так и с экологической точки зрения.

Полимерные и лакокрасочные покрытия в течение многих лет успешно применяются как один из наиболее эффективных способов снижения коррозионной опасности при эксплуатации металлических конструкций и сооружений в различных условиях [10, 11]. Обычно при их использовании поверхность металла подвергают предварительной химической обработке для повышения коррозионной устойчивости и улучшения адгезии покрытия к металлу. В качестве обрабатывающих составов используют растворы соединений шестивалентного хрома, образующих на поверхности металла конверсионные покрытия, состоящие из хроматсодержащих покровных слоев. Хроматные слои эффективно защищают металл от коррозии и обеспечивают высокую адгезию покрытия, но соединения шестивалентного хрома токсичны, и в частности, обладают канцерогенным действием. Применение хроматных покрытий запрещено в ЕС, но во многих странах до сих пор применяются эти технологии с использованием хроматов. В последние десятилетия усилия исследователей были направлены на замену хроматных технологий [12–16]. Однако, предлагаемые методы замены

либо менее эффективны, либо не соответствуют современным принципам экологической безопасности. Поэтому к настоящему времени не было предложено альтернативных хроматам способов предобработки поверхности, обеспечивающих адекватные противокоррозионные и адгезионные характеристики.

Одним из перспективных путей повышения межфазных взаимодействий на границе раздела фаз металл – полимер является введение в систему дополнительного промежуточного слоя, формируемого на поверхности субстрата перед его контактом с адгезивом [17]. Среди органических соединений, применяемых для этих целей таких, как органотитанаты, органоцирконаты, бензотриазолы и др. [18], выделяется своими уникальными свойствами класс кремнийорганических промоторов адгезии [19–24]. Особенность этих соединений проявляется в универсальности промотирующего действия по отношению к субстратам и полимерам различных типов. Органические силаны (органосиланы или силаны), общей формулы: $R_nSi(OR')_{4-n}$ – это соединения, способные адсорбироваться на поверхность материалов [25–27] и вследствие своей мультифункциональности способные одновременно к формированию прочных и гидролитически стабильных связей $Me-O-Si$ с гидросилированной поверхностью неорганического материала (металла), к полимеризации с образованием самоорганизующихся слоев и к взаимодействию с компонентами широкого ряда полимерных покрытий могут менять свойства поверхности, в частности ингибировать коррозию [18, 20, 21]. Более того, полагают [27], что кремнийорганические поверхностные слои, получаемые в результате адсорбции органосиланов на металле, способны заменить токсичные и запрещенные к использованию хроматные покрытия. В связи с вышеизложенным, можно ожидать, что такие поверхностные слои будут менять электрохимическое поведение металлов и препятствовать протеканию коррозии металлов. Целью настоящей работы было изучить влияние кремнийорганических поверхностных слоев на электрохимическое и коррозионное поведение углеродистой стали.

МЕТОДИКА

Электрохимические исследования проводили на образцах, изготовленных из углеродистой стали 08 кп (содержание углерода 0.05 мас. %, толщина 100 мкм) [28], имеющих контактный вывод (3×40 мм) (рис. 1). Рабочая площадь образцов – 9 см^2 .

Предварительная подготовка образцов перед экспозицией заключалась в механической очистке поверхности на шлифовальном станке (маркировка наждачной бумаги P1000, размер

зерна шлифовальной шкурки 14–20 мкм), с последующим обезжириванием этиловым спиртом. В табл. 1 представлены соединения, использованные в работе для модифицирования поверхности металлов. Модифицирование поверхности образцов проводили путем их полного погружения в водный или органический раствор модификаторов на 10 мин. Для удаления с поверхности избытка модификатора, образцы выдерживали 1 мин в используемом растворителе, затем сушили на воздухе в течение 30 мин.

Для модифицирования поверхности образцов в работе использовали следующие, как моно-, так и бикомпонентные модифицирующие системы:

– однокомпонентные водные растворы 1% ВС, 3% ВС, 1% АС, 2% АС;

– однокомпонентные растворы на основе этилового спирта 1% МС, 1 мМ БТА, 10 мМ БТА;

– двухкомпонентный водный раствор смеси [1% ВС + 1% АС];

– двухкомпонентный спиртовой раствор смеси [1% ВС + 1 мМ БТА] в этиловом спирте.

Электрохимические измерения проводили в стандартной трехэлектродной ячейке с помощью потенциостата IPC-Pro M. Образцы после зачистки наждачной бумагой марки “0” дополнительно отмывались в ультразвуковой ванне “Сапфир – 0.8 ТЦ” в смеси $C_2H_5OH : C_7H_8 = 1 : 1$ в течение 25 мин. С целью исключения влияния краевых эффектов на торцах образца после модифицирования и высушивания на воздухе в течение 120 мин образец покрывали химически стойким лаком, оставляя “открытое окно” так, что площадь рабочей поверхности электрода составляла 1 см^2 . Измерения проводили в растворе 0.1 М



Рис. 1. Внешний вид стального образца, используемого при проведении электрохимических исследований.

NaCl, величина pH стабилизировалась добавлением боратного буфера ($0.4 \text{ М } H_3BO_3 + 5.5 \text{ мМ } Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, pH 6.7).

В качестве вспомогательного использовали платиновый электрод, электрод сравнения (хлорид-серебряный). Измеренные значения потенциала приводили к шкале нормального водородного электрода (н. в. э.). Первые 300 с после погружения образца в раствор фиксировали его

Таблица 1. Соединения-модификаторы, использованные в работе

№	Условное обозначение	Название	Химическая формула
1	ВС	Винилтриметоксисилан	$CH_2=CH-Si(OC_2H_5)_3$
2	АС	γ -Аминопропилтриэтоксисилан	$NH_2(CH_2)_3-Si(OC_2H_5)_3$
3	ДАС	Аминоэтиламинопропилтриметоксисилан-диаминсилан-диаминосилан	$NH_2-CH_2-CH_2-NH-CH_2-CH_2-CH_2-Si(OCH_3)_3$
4	МС	γ -Метакрилоксипропилтриметоксисилан	$CH_2 = \underset{\substack{ \\ O \\ \\ C \\ \\ CH_3}}{C} - O - CH_2 - CH_2 - \underset{\substack{ \\ OCH_3 \\ \\ OCH_3}}{Si} - OCH_3$
5	БТА	1,2,3-Бензотриазол	

стационарный потенциал коррозии ($E_{кор}$). Затем от этого значения снимали анодные потенциодинамические (скорость развертки потенциала – 0.1 мВ/с) поляризационные кривые до потенциалов, соответствующих локальному анодному растворению со стационарной скоростью развития питтингов на поверхности металла. После снятия поляризационных кривых фиксировали значение $E_{кор}$ через 60 с после отключения нагрузки и до достижения полной стабилизации этого параметра (так, чтобы изменение значения не превышало 0.05 мВ/мин). Кроме анодных кривых, определяли кинетику изменения анодного тока при потенциостатической поляризации (постоянный анодный потенциал $E_{ан} = 0.2$ В (н. в. э.).

Параллельно с электрохимическими измерениями, методом оптической микроскопии фиксировали изменение состояния поверхности образца. Для этого использовали микроскоп Биомед ПР – 3 с увеличением $10\times$ (видимая площадь образца $S_{vis} = 1.00$ мм²) с подключенной цифровой видеокамерой Амоуса АС – 300. Разрешение камеры в пикселях составляло 2048×1536 . Данные с камеры передавали на компьютер и обрабатывали в программе ScopePhoto 3.0.

Кроме того, для оценки поляризационного сопротивления образцов стали использовали электрохимическую импедансную спектроскопию (ЭИС) с помощью электрохимического комплекса на базе потенциостата IPC-Pro MF с модулем FRA (производство “Volta”, Санкт Петербург, РФ). Сущность методики заключается в испытании образцов нагрузкой в форме переменного напряжения (потенциала) и регистрировании протекающего переменного тока. Данные ЭИС генерируются путем приложения к образцу переменного потенциала, измерения отклика переменного тока и записи сдвига фазы и изменения амплитуды в диапазоне применяемых частот. При проведении испытаний в коррозионной среде (аналогичной используемой для поляризационных измерений) методом ЭИС компактный образец устанавливают в электрохимическую ячейку, обеспечивающую постоянное смачивание поверхности образца. Измерения проводили в диапазоне частот 10 кГц–0.1 Гц с амплитудой переменного напряжения (ΔE) 10 мВ при потенциале открытой цепи. С помощью программного обеспечения электрохимического комплекса оборудования в процессе испытаний автоматически фиксируется отклик изучаемой системы на накладываемое возмущение. Параметры эквивалентной схемы, адекватно имитирующей экспериментальные спектры импеданса, были вычислены с использованием программы DCS [29]. Подробное описание эквивалентных электрических схем, используемых для моделирования процессов протекающих в изуча-

емых системах, будет рассмотрено в разделе “обсуждение результатов”.

Эффективность ингибирования процессов растворения металла оценивали по величине коэффициента торможения (ингибирования) [30, 31] процесса, определяемого по формуле (1):

$$\gamma = K/K_{\text{мод}}, \quad (1)$$

где K – величина растворения (коррозии) не модифицированного металла, $K_{\text{мод}}$ – величина растворения (коррозии) металла, модифицированного составом на основе органосиланов. Чем выше величина γ , тем эффективнее ингибируется процесс.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Одним из доступных методов исследования с целью получения информации об участии кремнийорганических поверхностных слоев в межфазном взаимодействии на границе металл-электролит и о защитном действии поверхностных слоев, сформированных при модифицировании поверхности стали растворами органосиланов, является импедансная спектроскопия. Данный метод широко применяется в различных областях электрохимии, физики, науки о материалах [32]. С одной стороны, это обусловлено постоянно растущим уровнем технического и программного обеспечения метода, что сокращает временные затраты на получение и обработку экспериментальных данных. С другой стороны, в последние годы разработаны и научно обоснованы подходы, позволяющие получить уникальную информацию, как о свойствах изучаемой системы, так и о механизме процессов, протекающих в ней.

Построение импедансной модели является основным этапом изучения [33]. Модель отражает основные свойства исследуемого объекта и служит для предсказания его поведения в различных условиях. Структурные импедансные модели являются гибкими и оперативными рабочими моделями. Кроме полной количественной информации о поведении исследуемого объекта в частотной области, они должны нести информацию о физике процессов, протекающих в данном объекте. Поэтому такие модели строятся из элементов, которые по своему физическому смыслу соответствуют моделируемым с их помощью процессам. Поскольку электрохимический импеданс представляет собой соотношение между током и напряжением, являющимися электрическими величинами, то использование электротехнических элементов и эквивалентных схем для моделирования импеданса вполне естественно. Эквивалентная схема (ЭС), используемая для интерпретации результатов ЭИС, состоит из электрических элементов, соответствующих вероятным физическим процессам, протекающим в изучаемой системе:

“не модифицированный металл/металл, модифицированный силаном” – коррозионная среда”. Как правило, это сопротивление и емкость [32].

В настоящей работе для обработки результатов использовались две эквивалентные схемы (рис. 2а, 2б), в которых емкостные элементы были заменены элементами постоянной фазы (ЭПФ/-CPE). Полученные спектры сравнивали с импедансом выбранных нелинейной аппроксимации. Сопротивление R_0 обозначает сопротивление электролита между испытуемым образцом и капилляром электрода сравнения. Его величина зависит от проводимости раствора, расстояния между поверхностью образца и капилляром и не влияет на электродные процессы. R_p – это сопротивление переносу заряда реакции Фарадея, которое определяет кинетику процесса коррозии. В отличие от классических ЭС [33], использование элементов ЭПФ вместо емкостей позволяет точнее моделировать экспериментальные данные и получать дополнительную информацию о характере электродных процессов.

Импеданс ЭПФ (CPE) был описан уравнением (2) [33].

$$Z_{CPE} = A - 1(j\omega)^{-n}, \quad (2)$$

где A – коэффициент (модуль); j – мнимая единица измерения; ω – циклическая частота; n – фазовый коэффициент.

В зависимости от фазового коэффициента элемент ЭПФ может быть интерпретирован в крайних положениях, как идеальный конденсатор ($n = 1$) или резистор ($n = 0$). Что касается выбранной схемы, то значение фазового коэффициента, отличающегося от единицы, может быть использовано для оценки того, насколько совершенна моделируемая емкость, насколько однородны ее пластины и насколько диффузно распределение заряда.

В схемах (а) и (б) на рис. 2 ЭПФ – это элемент постоянной фазы, отражающий емкость двойного электрического слоя в реакции Фарадея.

Диаграммы Боде и спектры импеданса (годографы) образцов стали без обработки и после модифицирования показаны на рис. 3 и 4.

В случае не модифицированной стали (рис. 4, кривая 1) годограф представляет собой только одну полуокружность, описание которой моделируется ЭС (рис. 2а). В данном случае вся дуга на годографе связана с кинетикой реакции Фарадея на металле, которая фактически определяет коррозионное поведение стали. После модифицирования образцов во всех изученных системах годографы и диаграммы Боде демонстрируют более сложную форму (рис. 3, 4, кривые 2–5), что позволяет в этом случае применять ЭС с двумя постоянными времени (рис. 2б). Емкостный контур

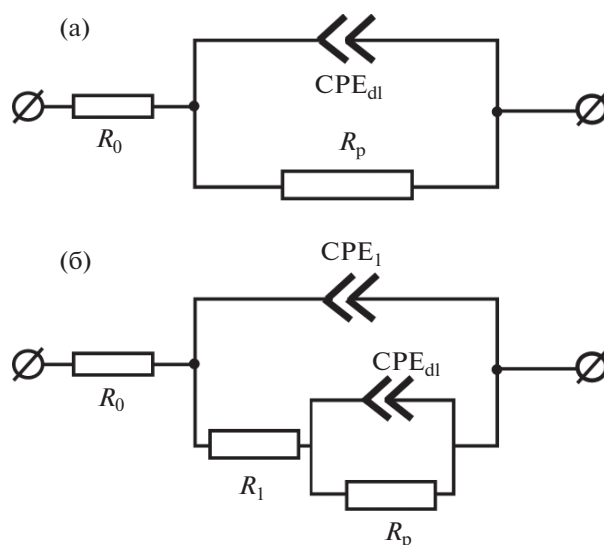


Рис. 2. Эквивалентные схемы для описания данных ИЭС, полученных на образцах (а) не модифицированной стали и (б) с поверхностью, предварительно модифицированной композициями на основе органосиланов.

в высокочастотной области представляет собой процесс передачи электрического заряда и описывается схемой R_p/CPE , как частью общей эквивалентной схемы, низкочастотная область на графике Найквиста в выбранной модели соответствует второй постоянной времени, т.е. зависит от проводимости поверхностного слоя и связана с процессами диффузии через слой полимеризованного силана. Значения элементов, полученные в результате расчетов, представлены в табл. 2.

Из рис. 4 можно видеть, что радиусы дуг на графиках Найквиста полученных на модифицированных образцах, значительно больше, чем та, которая получена на не модифицированной стали. Вычисленные значения R_p могут быть использованы для оценки влияния обработки поверхности силанами на скорость коррозии стали. Так коэффициент торможения электрохимической реакции (γ) силанами может быть определен как отношение сопротивлений переносу заряда для модифицированных (R_p^{sil}) и не модифицированных (R_p^{none}) образцов (уравнение (3))

$$\gamma = R_p^{sil} / R_p^{none}. \quad (3)$$

Эффективность ингибирования процесса фарадеевской коррозии при модифицировании поверхности стали композициями на основе силанов представлена в табл. 3.

Однако, при комплексной оценке результатов модифицирования следует принимать во внимание наблюдаемое уменьшение емкости образца после модифицирования в смеси сила-

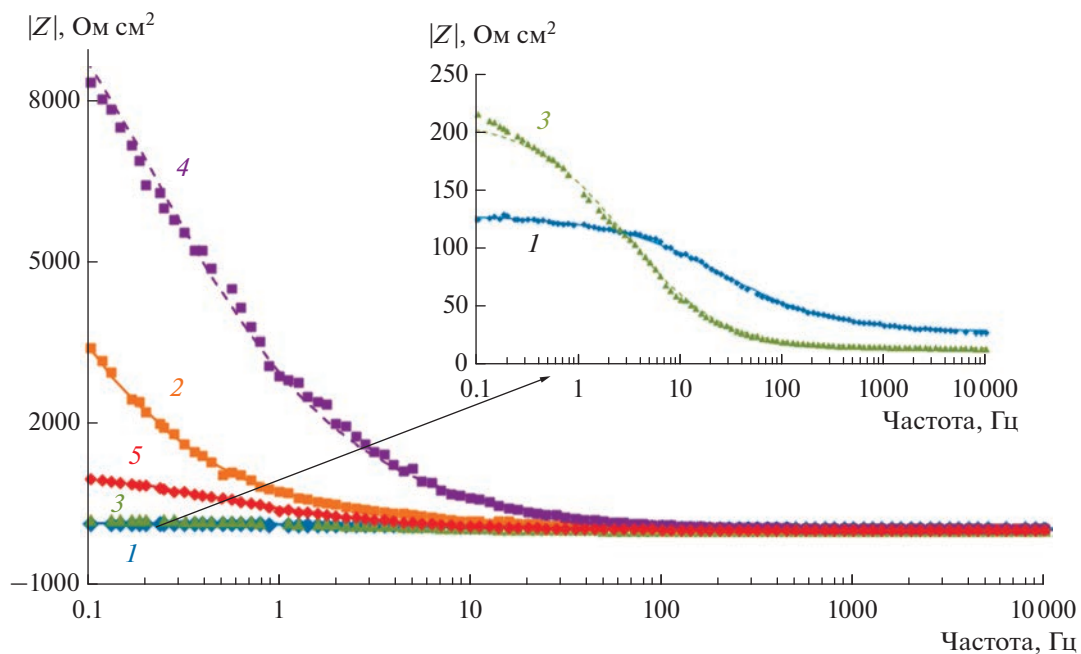


Рис. 3. Диаграммы Бодэ стального электрода без модифицирования (1) и после модифицирования поверхности: (2) 1% АС, (3) 1% ВС, (4) 1% ВС + 1% АС, (5) 1% ВС + 1 мМ БТА.

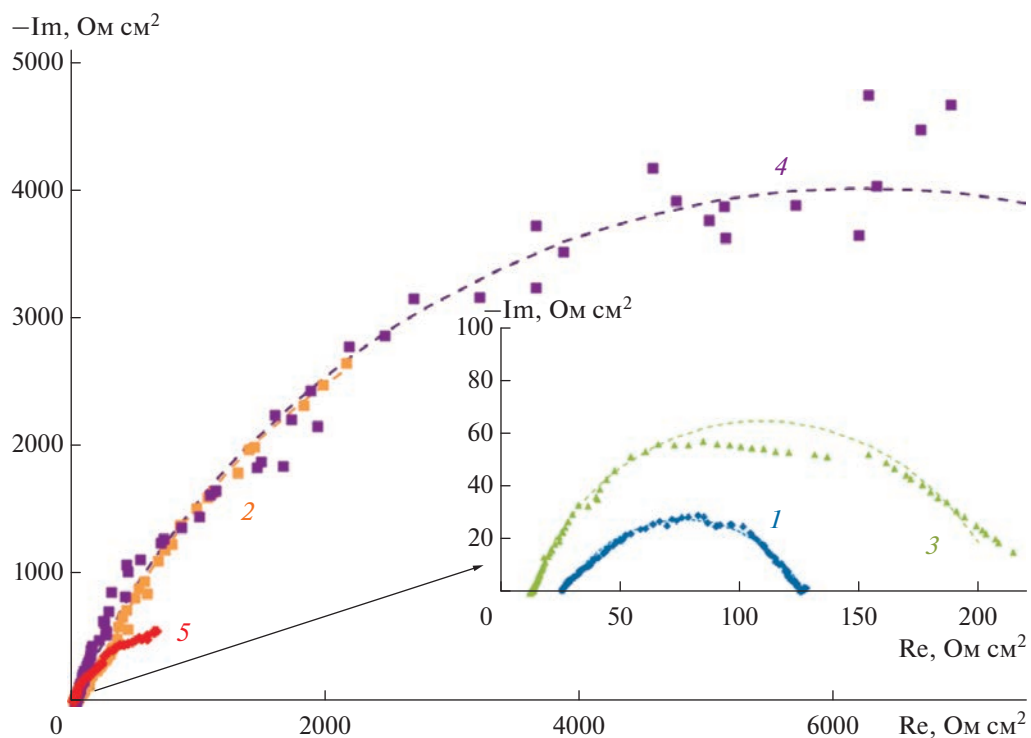


Рис. 4. Годографы стального электрода без модифицирования (1) и после модифицирования поверхности: (2) 1% АС, (3) 1% ВС, (4) 1% ВС + 1% АС, (5) 1% ВС + 1 мМ БТА.

Таблица 2. Параметры эквивалентных схем, использованных для моделирования результатов ЭИС на образцах модифицированной и не модифицированной стали в 0.1 М NaCl + боратный буфер (pH 6.7)

Система	R_0 , Ом см ²	R_1 , Ом Ом см ²	$CPE_1 A$	$CPE_1 n$	R_p , Ом см ²	$CPE_{dl} A$	$CPE_{dl} n$
НЕ МОДИФ. СТ3	26	Не используются в ЭС			101	4.5×10^{-5}	0.64
1% ВС	13	195	77×10^{-5}	0.70	187	6.4×10^{-5}	1
1% АС	30	1339	29×10^{-5}	0.69	10572	7.4×10^{-5}	1
1% ВС + 1 мМ БТА	16	607	35×10^{-5}	0.84	2138	6.9×10^{-5}	0.69
1% ВС + 1% АС	30	6196	55×10^{-5}	0.81	12440	7.6×10^{-5}	0.73

Таблица 3. Влияние предварительного модифицирования поверхности стали композициями на основе органо-силанов на ингибирование фарадеевского процесса растворения металла

Модификатор	1% ВС	1% ВС + 1 мМ БТА	1% АС	1% ВС + 1% АС
γ , (расчет по (3))	1.85	21.2	104.7	123.2

нов 1% ВС + 1% АС почти на порядок (если фазовый коэффициент n близок к 1, то параметры этого элемента схемы можно численно оценить в единицах емкости, Ф/см²). А также то, что фазовый коэффициент $CPE\ n$ лежит до 0.84, характеризую бинарные системы как более однородные по структуре. Наиболее близкое приближение к

идеальному конденсатору получается при обработке стали смесью 1% ВС + 1 мМ БТА.

Таким образом, импедансные исследования показали, что по возрастанию ингибирующего эффекта изученные модификаторы могут быть расположить в следующем ряду:

$$1\% \text{ ВС} < 1\% \text{ АС} < [1\% \text{ ВС} + 1 \text{ мМ БТА}] < [1\% \text{ ВС} + 1\% \text{ АС}].$$

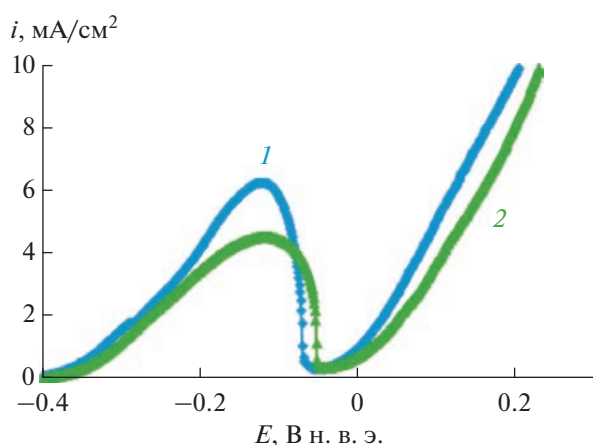
Кроме импедансного исследования, были получены анодные поляризационные кривые на стали. На рис. 5 (кривая 1) представлена анодная кривая не модифицированной стали. Можно ви-

деть, что форма кривой соответствует классическому виду кривых для пассивирующихся металлов [34–36].

На кривой наблюдается ярко выраженный участок активно-пассивного перехода в области потенциалов $-0.34 \dots -0.06$ В, участок, соответствующий пассивности металла с потенциалом полной пассивации равным -0.06 В, короткий отрезок, соответствующий пассивному состоянию, нарушение пассивного состояния (с критическим потенциалом питтингообразования $E_{\text{пит}} \approx +0.02$ В) и участок кривой, соответствующий растворению из питтинга при потенциалах, положительнее $E_{\text{пит}}$.

Параллельно с электрохимическими измерениями, проводили наблюдения за состоянием поверхности, наблюдая за его изменением с использованием оптического микроскопа. На рис. 6 приведены фотографии поверхности не модифицированной стали, сделанные при разных анодных потенциалах, соответствующим потенциалам анодной кривой (представленной на рис. 5, кривая 1).

Из рис. 6 можно видеть, что при изменении потенциала в интервале $-0.6 \dots 0.16$ В (рис. 6а–6г) внешний вид поверхности практически не ме-

**Рис. 5.** Анодная поляризационная потенциодинамическая кривая углеродистой стали Ст3: (1) не модифицированная сталь, (2) сталь, предварительно модифицированная раствором ВС. 0.1 М раствор NaCl, pH 6.7. Скорость развертки потенциала 1 мВ/с.

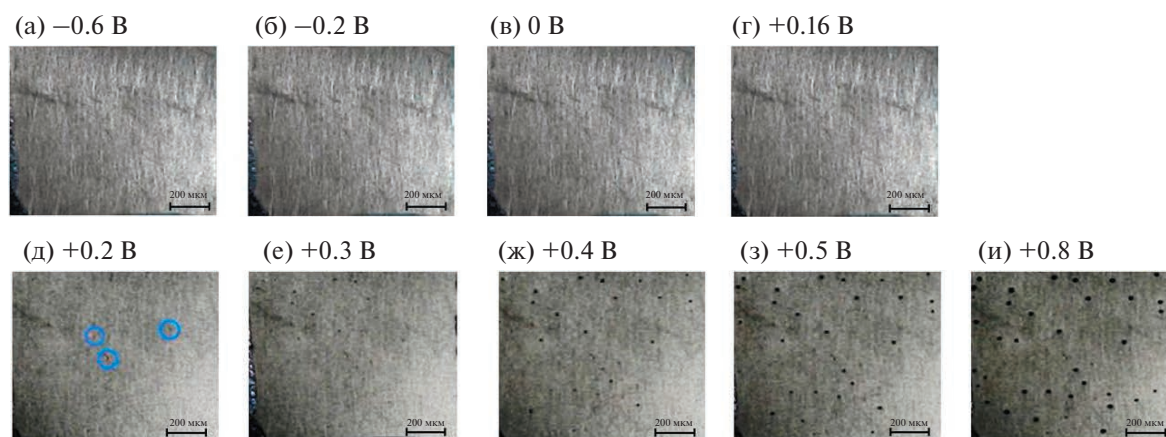


Рис. 6. Изменение состояния поверхности углеродистой стали при анодной поляризации металла (разные потенциалы).

нялся. Как и ожидали, до достижения критического потенциала питтингообразования никаких питтингов на поверхности обнаружено не было. Более того, при потенциалах более положительных, чем $E_{\text{пит}}$ также не наблюдали моментального возникновения питтингов. Даже при смещении потенциала на 100 мВ положительнее $E_{\text{пит}}$, питтинги на поверхности обнаружены не были (рис. 6г). Первые фиксируемые микроскопом дефекты были обнаружены по достижении потенциала +0.2 В (рис. 6д). Дальнейшее увеличение потенциала (выше +0.2 В) приводило к интенсификации питтингового растворения металла, что проявлялось, как в увеличении плотности тока растворения металла (см. рис. 5), так и в увеличении количества питтингов (рис. 6е–6з). При увеличении потенциала до +0.8 В – меняется не только количество, но и размеры питтингов. Так, питтинги возникшие на металле при потенциалах $\leq +0.5$ В имели видимый диаметр около 0.1 мм. У питтингов, сформировавшихся при потенциале +0.8 В, диаметр достигал величины 0.45 мм (рис. 6и).

По-видимому, при потенциалах, близких к $E_{\text{пит}}$, на поверхности образуются метастабильные питтинги [37, 38], которые быстро репассивируются. На поверхности при этих потенциалах происходит одновременное возникновение/исчезновение питтингов. Видимо, стабильные питтинги начинают формироваться при потенциалах превышающих +0.2 В.

Предварительная модификация поверхности стали композициями на основе органосиланов оказывала влияние на электрохимическое поведение металла. Так, модификация поверхности раствором ВС приводило к небольшому снижению величины критического тока пассивации (с 6.2 до 4.55 mA/cm^2) (рис. 5), что может указывать на усиление пассивации металла в присутствии винилсилоксанового нанослоя на поверхности и, как следствие, ингибирование равномерного раство-

рения (коррозии) металла. Кроме этого, наблюдали смещение величины потенциала питтингообразования в область положительных значений (на 70 мВ), что указывает на ингибирование питтингового растворения металла.

Таким образом, анализ анодных поляризационных кривых показал, что предварительная модификация поверхности стали винилсодержащим силаном должна ингибировать, как равномерную, так и локальную коррозию углеродистой стали.

Кроме снятия поляризационных кривых, исследовали кинетику растворения стали, модифицированной композициями на основе органосиланов в потенциостатических условиях, при потенциале +0.2 В. На рис. 7 и 8 представлены кинетические кривые развития анодного питтингового растворения стали.

Подтверждено, что анодное питтинговое растворение стали начинает развиваться по достижении потенциала +0.2 В (рис. 7), причем питтинги появляются на поверхности уже через 10 мин поляризации (рис. 8). Предварительная модификация поверхности стали приводит к ингибированию анодного питтингового растворения металла (рис. 7, 8). Однако модификация растворами индивидуальных органосиланов не обеспечивает удовлетворительного ингибирования локального анодного растворения металла. Из рис. 7 можно видеть, что модификация поверхности раствором АС незначительно влияла на питтингообразование на стали (рис. 7, кривые 1, 2). Величина коэффициента торможения анодного питтингового растворения стали (при потенциале 0.6 В), модифицированной АС, составила: $\gamma_{\text{пит-АС}} = 1.2$. Использование ВС в качестве модификатора приводило к ингибированию питтингового растворения металла, однако процесс не подавлялся полностью, а развивался достаточно интенсивно (рис. 7, кривая 3), $\gamma_{\text{инг-ВС}} = 1.4$. Наи-

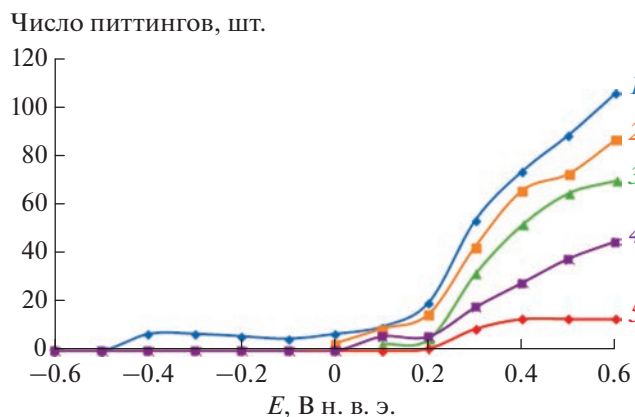


Рис. 7. Влияние анодного потенциала на развитие питтингового растворения углеродистой стали. (1) Не модифицированная сталь; (2) сталь, модифицированная раствором АС; (3) сталь, модифицированная раствором ВС; (4) сталь, модифицированная раствором, содержащим смесь АС + ВС; (5) сталь, модифицированная раствором 1% ВС + 1 мМ БТА. 0.1 М NaCl + боратный буфер (рН 6.7).

более эффективное ингибирование достигалось при модифицировании поверхности смесями ВС с АС ($\gamma_{\text{инг-}[BC+AC]} = 2.4$) (рис. 7, кривая 4) и, особенно, смесью ВС с БТА ($\gamma_{\text{инг-}[BC+БТА]} = 7.6$) (рис. 7, кривая 5).

Изучение кинетики питтингообразования показало, что использование модифицирующего раствора аminosилана (АС) практически не влияло на питтингообразование на стали (рис. 7, кривые 1 и 2). В начальный период поляризации (10 мин) количество образовавшихся питтингов на образцах, предварительно модифицированных раствором АС, было немного ниже, чем на не модифицированном металле (рис. 8, кривые 1 и 2). В начальный период растворения (10 мин поляризации) на поверхности зафиксировано 69 и 78 питтингов/см² для не модифицированной стали и стали, модифицированной раствором АС, соответственно. Дальнейшая поляризация показала, что в течении всего периода испытаний количество питтингов на модифицированной раствором АС поверхности было почти таким же, как на не модифицированной поверхности.

Предварительная модификация поверхности раствором винилсодержащего силана обеспечивала ингибирование питтингового растворения стали в первые 60 мин испытаний (рис. 8, кривая 3), количество питтингов, образовавшихся на не модифицированной поверхности более, чем в два раза превышало количество питтингов на поверхности, модифицированной ВС. Однако, при более длительных испытаниях (превышающих 60 мин) разница в количестве питтингов, возникших на модифицированной и не модифицированной поверхностях, снижалась и почти выравниваясь че-

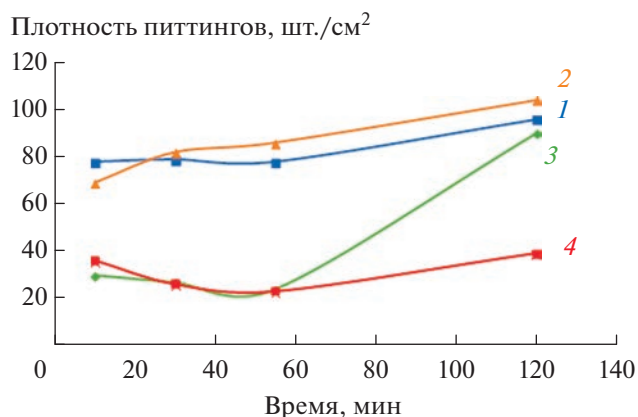


Рис. 8. Кинетика развития питтингового растворения углеродистой стали при потенциостатической поляризации. (1) Не модифицированная сталь; (2) сталь, модифицированная раствором АС; (3) сталь, модифицированная раствором ВС; (4) сталь, модифицированная раствором, содержащим смесь [1% ВС + 1 мМ БТА]. $E_{\text{пол}} = +0.2$ В, 0.1 М NaCl + боратный буфер (рН 6.7).

рез 120 мин испытаний — 96 и 90 питтингов/см² для стали не модифицированной и модифицированной ВС, соответственно. В наших предыдущих работах [39–41] было показано, что использование органосиланов в смеси с органическим ингибитором коррозии, в частности с известным [42] азотсодержащим ингибитором — 1,2,3-бензотриазолом (БТА) приводит к значительному увеличению ингибирующей эффективности, которая в случае смеси существенно превышала эффективность каждого из компонентов смеси. Мы изучали кинетику развития локального растворения стали. Было установлено, что модификация поверхности стали раствором смеси винилсилана и БТА обеспечивает наиболее эффективное ингибирование локального растворения металла (рис. 8, кривая 4). При испытании в хлоридсодержащем растворе при $E = +0.2$ В количество питтингов, образовавшихся после 120 мин испытаний в хлоридсодержащем растворе, на не модифицированной поверхности стали почти в два раза превышало количество питтингов на стали, модифицированной раствором смеси ВС + БТА: 96 и 39 питтингов для не модифицированной и модифицированной стали соответственно.

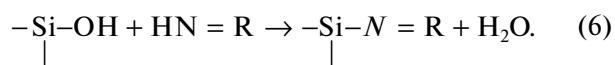
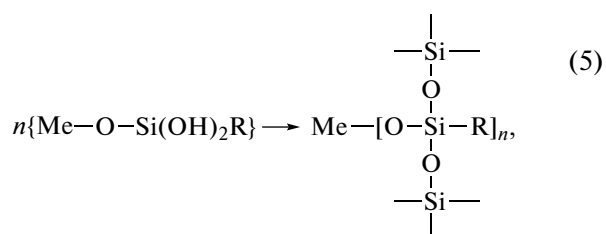
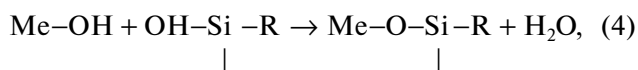
Таким образом, оптико-микроскопическое исследование показало, что дифицирование поверхности углеродистой стали смесью винилсилана и бензотриазола обеспечивает наиболее эффективное ингибирует питтингообразование металла.

Коррозионные испытания металлов, модифицированных композициями на основе органосиланов, проведенные ранее [39–41] показали, что кремнийорганические поверхностные нанослои ингибируют коррозию. Ранее мы наблюдали зна-

чительное ингибирующее действие смесей БТА с органосиланами [39–41]. Проведение коррозионных испытаний в хлоридсодержащих электролитах показало [43], что модифицирование стали составами, содержащими ингибитор коррозии БТА, ингибировало питтингообразование, но поверхность образца после испытаний была покрыта толстым слоем продуктов коррозии. Однако, при использовании БТА без органосилана, под слоем продуктов коррозии наблюдали коррозионное разрушение металла сложной геометрии, глубиной проникновения коррозии – более 100 мкм (сквозная перфорация образца). При модификации поверхности стали раствором, содержащим смесь ВС и БТА под слоем продуктов коррозии дефектов на металле не было обнаружено, т.е. наиболее эффективным модифицирующим раствором оказалась смесь органосилана и БТА.

Таким образом, данные, полученные электрохимическими поляризационными и коррозионными методами, подтверждают результаты, полученные электрохимической импедансной спектроскопией.

В наших предыдущих работах [39–41] поверхностный слой, образующийся при модифицировании поверхности металла смесью органосилана и азотсодержащего соединения, был подробно охарактеризован современными методами исследования поверхности: инфракрасная Фурье-спектроскопия (ФП-ИК), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), сканирующая электронная микроскопия с энергодисперсионной спектроскопией (СЭМ-ЭДС) и рентгеноспектральный микроанализ (РСМА). Применение этих методов позволило с высокой степенью достоверности детализировать процессы, происходящие на поверхности металла при взаимодействии с ней органосилана, и предложить схему строения границы раздела, представленную в [39–41]. Азотсодержащие соединения, например, бензотриазол, равно как и другие органические аminosоединения, включая аminosиланы, могут выступать катализатором реакций конденсации силанольной группы (4), (5) [44], обеспечивая более полное протекание этих реакций и, как следствие, образование более плотной поперечно-связанной поверхностной сетчатой полимерной структуры, усиленной силановыми связями Si–N, формируемыми в результате протекания реакции (6) [39–41].



Такие “плотно-сшитые” поверхностные слои препятствуют доступу к поверхности компонентов агрессивной среды (кислорода, воды, анионов электролита) и, как следствие, ингибируют анодное локальное растворение металла.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны методы предварительного модифицирования поверхности конструкционных металлов композициями на основе органосиланов, включающие как растворы индивидуальных органосиланов, так и двухкомпонентных смесей, состоящих из двух органосиланов или одного органосилана с органическим ингибитором коррозии. Такая модификация приводит к формированию самоорганизующиеся силоксановых полимерные/олигомерных слоев на поверхности металла, которые способны изменять физико-химические свойства поверхности металла, в частности электрохимическое и коррозионное поведение металлов.

2. Установлено, что кремнийорганические поверхностные пленки тормозить локальное анодное растворение углеродистой стали.

3. Поверхностные слои, образованные бинарными модифицирующими составами, а именно смесями винил- с аminosиланами и смесями винилсилана с бензотриазолом, наиболее эффективно ингибируют локальное анодное растворение металла.

Работа выполнена в рамках гос. задания ИФХЭ РАН, тема №. 122011300078-1.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *McCafferty E.* // Introduction to Corrosion Science; 2010. Springer Science + Business Media: New York, NY, USA, 565 p.
2. *Sastri V.S.* // Challenges in corrosion. Costs, Causes, Consequences, and Control. 2015. John Wiley & Sons Ltd.: Hoboken, New Jersey, USA. 408 p.
3. *The Cost of Corrosion in China.* 2018. Science Press-Springer: Beijing, China. 941 p.
4. Trends in Oil and Gas Corrosion Research and Technologies. El-Sherik, A.M. (Ed.). 2017. Woodhead Publishing: Cambridge, UK. 890 p.
5. *Vogelsang J.A.* // Anticorrosive pigments in organic coatings. In Self-Healing Properties of New Surface

- Treatments; Fedrizzi L., Furbeth W., Montemor F., (Eds.) 2011. Maney Publishing: Leeds, UK. P. 1–11.
6. *Ossai C.I.* // Corrosion. 2012. V. 2012. Article ID 570143.
 7. *Колотыркин Я.М.* // Металл и коррозия. М.: Металлургия. 1985. С. 10.
 8. White Paper Strategy for a Future Chemical Policy of the Commission of the European Communities. Brussels, 2001.
 9. *Leuenberger-Minger A.U., Faller M. Richner P.* // Materials and Corrosion. 2002. V. 53. № 3. P. 157.
 10. *Leygraf C., Wallinder I.O., Tidblad J., Graedel T.* // Atmospheric Corrosion. 2nd Edition. John Wiley & Sons, Inc., New Haven, USA, 2016. 470 p.
 11. *Knudsen O.O., Forsgren A.* // Corrosion Control Through Organic Coatings. 2-nd Edition. 2017. CRC Press- Taylor & Francis Group. Boca-Raton-London-NY. 256 p.
 12. Organic Coatings for Corrosion Control. Bierwagen G.P., Ed. 1998. American Chemical Society, Washington, DC, USA. P. 2.
 13. *Franquet A., Van Schaftinghen T., De Graeve I., Laha P., Le Pen C., Terryn H., Vereecken J.* // Overview of formation of Cr³⁺-free films on Al/Zn/Fe substrates: Case study silane formation. In Materials of 16th International Corrosion Congress. September 19–24. 2005 Beijing International Convention Center, Beijing China. 2005. Int Corr. Council. Beijing, China. P. 2356–2359.
 14. *Twite R.L., Bierwagen G.P.* // Progress in Organic Coatings. 1998. V. 33. P. 91–100.
 15. *Dodds P.C., Williams G., Radcliffe J.* // Progress in Organic Coatings. 2017. V. 102. Part A. P. 107–114.
 16. *Wang W.J., Liu J., Liu X.F., Li Q.W.* // Progress in Organic Coatings. 2022. V. 163. № 5. P. 106663. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2021.106663>
 17. *Pocius A.V.* // Adhesion and Adhesives Technology. An Introduction. 3-th Edition. 2012. Hanser Publications (Publishers)-Carl Hanser Verlag, Munich Cincinnati. P. 198.
 18. Adhesion Aspects of Polymeric Coating. 2-nd Edition. Mittal K.L. Ed. 2011. Springer Boston, MA. USA. 657 p.
 19. *Ogarev V.A., Selector S.L.* // Progress in Organic Coatings. 1992. V. 21. P. 135–187.
 20. *Mittal K.L.* // Silanes and Other Coupling Agents, V. 3. 2004. VSP. Utrecht-Boston. P. 3-1789-255.
 21. *Petrinin M.A., Gladkikh N.A., Maleeva M.A., Maksaeva L.B., Yurasova T.A.* // International J. Corrosion and Scale Inhibition. 2019. V. 8. № 4. P. 882–907.
 22. *Wang D., Bierwagen G.P.* // Progress in Organic Coatings. 2009. V. 64. P. 327–338.
 23. *Naihzad A.S., Rostam R.A.M., Kardar P., Feder M.* // Progress in Organic Coatings. 2020. V. 140. 1055046.
 24. *Matinlinna J.P., Lassila L.V., Dahl J.E.* // Silicon. 2010. V. 2. № 2. P. 87–93.
 25. *Petrinin M.A., Maksaeva L.B., Gladkikh N.A., Yurasova T.A., Kotenev V.A., Tsvadze A.Yu.* // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2021. V. 57. P. 867–882. <https://doi.org/10.1134/S2070205121050208>
 26. *Petrinin M.A., Maksaeva L.B., Gladkikh N.A., Yurasova T.A., Kotenev V.A., Tsvadze A.Yu.* // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2022. V. 58. P. 217–243. <https://doi.org/10.1134/S2070205122020149>
 27. *van Ooij W.J., Zhu D., Palanivel V., Lamar J. A., Stacy M.* // Silicon Chemistry. 2006. V. 3. P. 11–30.
 28. ГОСТ 1050-2013. Металлопродукция из нелегированных конструкционных качественных и специальных сталейю Общие технические условия. 2014. Стандартинформ. 36 с.
 29. *Shcherbakov A.I., Korosteleva I.G., Kasatkina I.V., Kasatkina V.E., Kornienko L.P., Dorofeeva V.N., Vysotskii V.V., Kotenev V.A.* // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2019. V. 55. P. 689–694. <https://link.springer.com/article/10.1134/S2070205119040208>.
 30. *Антропов Л.И.* // Защита металлов. 1977. Т. 13. № 4. С. 387–399.
 31. *Решетников С.М., Круткина Т.Г., Бурмистр М.В.* // Защита металлов. 1980. Т. 16. № 2. С. 173–176.
 32. *Mansfeld F.* // J. Applied Electrochemistry. 1995. V. 25. P. 187–202.
 33. *Macdonald J.R., Johnson W.B.* // Fundamentals of Impedance Spectroscopy in Impedance spectroscopy: Theory, experiment, and applications Macdonald J.R., Barsoukov E. Eds. John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA 2005. P. 1–26.
 34. Справочник по электрохимии / Под ред. Сухова А.М. Л.: Химия, 1981. 488 с.
 35. *Кеуе Г.* Коррозия металлов. Физико-химические принципы и актуальные проблемы. 1984. М.: Металлургия. С. 183.
 36. Electrochemical Systems, 3rd ed.; Newman J.K., Thomas-Alyea K.E., Eds.; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2004; p. 207.
 37. *Szklarska-Smialowska Z.* Pitting and Crevice Corrosion. 2005. NACE International The Corrosion Society. Houston. TX. USA. P. 6.
 38. *Tang Y., Zao Y.* // Mater. Chem. Phys. 2004. V. 88. P. 221–226.
 39. *Gladkikh N., Makarychev Yu., Maleeva M., Petrunin M., Maksaeva L., Rybkina A., Marshakov A., Kuznetsov Yu.* // Progress in Organic Coatings. 2019. V. 132. P. 481–484.
 40. *Gladkikh N., Makarychev Yu., Petrunin M., Maleeva M., Maksaeva L., Rybkina A., Marshakov A.* // Progress in Organic Coatings. 2020. V. 138. 105386.
 41. *Petrinin M.A., Gladkikh N.A., Maleeva M.A., Rybkina A.A., Terekhova E.V., Yurasova T.A., Ignatenko V.E., Maksaeva L.B., Kotenev V.A., Tsvadze A.Yu.* // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2021. V. 57. P. 374–388. <https://doi.org/10.1134/S2070205121020076>
 42. *Petrinin M., Maksaeva L., Gladkikh N., Makarychev Yu., Maleeva M., Yurasova T., Nazarov A.* // Coatings. 2020. V. 10. P. 362.
 43. *Petrinin M.A., Maksaeva L.B., Rybkina A.A., Yurasova T.A., Gladkikh N.A., Shapagin A.V., Kotenev V.A., Tsvadze A.Yu.* // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2022. V. 58. P. 959–976. <https://doi.org/10.1134/S2070205122050197>
 44. *Plueddemann E.P.* Bonding Through Coupling Agents. In Molecular characterization of composite interfaces. H. Ishida, G. Kumar. Eds. 1983. Springer Science + Business Media, LLC. P. 13–24.