ISSN 0044-1856

Том 60, Номер 3 Май – Июнь 2024

ФИЗИКОХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ЗАЩИТА МАТЕРИАЛОВ

ФПЗМ

НАУКА
1727

СОДЕРЖАНИЕ

Том 60, номер 3, 2024

Физико-химические процессы на межфазных границах

Стресс-эффект адсорбционной деформации углеродного адсорбента на основе каменноугольного сырья при адсорбции метана

А. В. Школин, А. А. Фомкин, И. Е. Меньщиков 227

О термическом окислении и депассивации частиц железа в области зарождения и роста 1-мерных оксидных вискеров

В. А. Котенев 241

Наноразмерные и наноструктурированные материалы и покрытия

Модифицирование поверхности наночастиц фторида лантана 4-(2-пиридилазо)резорцином

А. В. Сафронихин, Г. В. Лисичкин 249

Газопроницаемость нанокомпозитов полимер/2d-нанонаполнитель: структурная трактовка и наноэффекты

Г. В. Козлов, И. В. Долбин 256

Сопоставление эффекта водорастворимого фталоцианина на релаксационные свойства латексного полимера в пленке и покрытии

Т. Р. Асламазова, В. А. Котенев, В. А. Ломовской, А. Ю. Цивадзе 260

Об электрохимическом осаждении и свойствах композиционных покрытий никель–оксид графена

В. Н. Целуйкин, А. С. Джумиева, А. В. Яковлев, Д. А. Тихонов, А. И. Трибис, О. Г. Неверная, А. А. Стрилец 270

Углеродные нановолокнистые газодиффузионные аноды на основе сополимера акрилонитрила с метилакрилатом для среднетемпературного топливного элемента

Е. С. Втюрина, К. М. Скупов, И. И. Пономарев, А. Г. Буяновская, Ив. И. Пономарев, О. М. Жигалина, Е. Н. Черковский, Д. Н. Хмеленин 276

Новые вещества, материалы и покрытия

Морфология, состав и свойства безвольфрамовых твердых сплавов “TiC-TiNi”, облученных мощным ионным пучком

А. М. Бадамшин, С. Н. Несов, В. С. Ковивчак, Е. В. Князев, Е. А. Рогачев 288

Квантово-химическое моделирование оптических и физико-химических свойств дифильных спиропиранов

Ю. М. Селивантьев, А. Н. Морозов, Н. Л.Зайченко, А. В.Любимов, О. А.Райтман 298

Физико-химические проблемы защиты материалов

Антикоррозионное покрытие на основе акрилового лака и наночастиц оксида цинка, полученных нанораспылительной сушкой

Г. В. Лямина, И. Н. Шевченко, Э. С. Двилис, И. А. Божко, А. Э. Илела 314

Защита от кислотной коррозии сталей Ст3 и 10Х18Н10Т ингибиторами на основе экстрактов древесной коры

Е. В. Школьников 324

ФИЗИКОХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ЗАЩИТА МАТЕРИАЛОВ, 2024, том 60, № 3, с. 227–240

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 544

СТРЕСС-ЭФФЕКТ АДСОРБЦИОННОЙ ДЕФОРМАЦИИ УГЛЕРОДНОГО АДСОРБЕНТА НА ОСНОВЕ КАМЕННОУГОЛЬНОГО СЫРЬЯ ПРИ АДСОРБЦИИ МЕТАНА

© 2024 г. А. В. Школин [a, *], А. А. Фомкин [1], И. Е. Меньщиков [1]

[1] ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Ленинский проспект, 31, к.4, Москва, 119071 Россия
**e-mail: shkolin@phyche.ac.ru*

Поступила в редакцию 17.04.2023 г.
После доработки 10.05.2024 г.
Принята к публикации 25.08.2024 г.

Представлены результаты экспериментальных исследований деформации микропористого углеродного адсорбента на основе каменноугольного сырья АР-В при адсорбции метана в области сверхкритических температур при давлениях до 10 МПа. Показано, что в начальной области заполнений адсорбент испытывает деформационный стресс-эффект зависящий от температуры. Предложена модель, для объяснения наблюдаемых деформационных эффектов.

Ключевые слова: адсорбция, углеродный адсорбент, деформация, микропоры, стресс-эффект, метан, каменный уголь, уравнение Дубинина-Астахова

DOI: 10.31857/S0044185624030018, **EDN**: MFBVYG

ВВЕДЕНИЕ

Эффект адсорбционной деформации адсорбентов при адсорбции молекул, научно исследуется с начала прошлого века [1, 2] и, в настоящее время, рассматривается как неотъемлемая часть процесса адсорбции. Для большинства нанопористых материалов деформация, вызванная адсорбцией, не превышает величины около 1% [3–5], и поэтому в технических расчетах часто ею пренебрегают. Однако такое упрощение справедливо для традиционных адсорбционных технологий, работающих при небольших избыточных давлениях. С развитием адсорбционных технологий аккумулирования газов стимулировавших смещение адсорбционных процессов в область высоких давлений до 10 МПа [6], учет неинертности адсорбента становится актуальной задачей.

В первых работах по исследованию деформации адсорбентов [1, 7] предполагали, что адсорбционная деформация расширения адсорбента обусловлена понижением поверхностного натяжения твердого тела при формировании монослоя адсорбата на его поверхности. Однако в большинстве случаев адсорбция газов и паров приводила не только к расширению адсорбента, но и к сжатию, в разной степени выраженному при изменении давлений и температур. Этот эффект особенно заметен для микропористых материалов с высокоразвитой пористой структурой, когда адсорбция протекает по механизму объемного заполнения [8]. Физическую модель эффекта сжатия адсорбента сравнительно долгое время не могли найти. В 1957 г. в [9] было выдвинуто предположение, что сжатие углей может происходить в результате эффекта молекулярного “моста” между высокоэнергетическими участками внутри микропор. В 1980 г. методом численного моделирования Монте-Карло были получены результаты, показывающие, что

давление адсорбированной фазы внутри микропоры (часто называемое давлением сольватации или адсорбционным напряжением) может быть положительным или отрицательным в зависимости от соотношения размеров микропор и молекул адсорбата [10]. Взаимосвязь между размером пор и давлением сольватации позже была интерпретирована как эффект молекулярной упаковки. Повышенная плотность упаковки молекул внутри пор вызывает положительное давление сольватации, в то время как упаковка молекул с меньшей плотностью приводит к отрицательному давлению сольватации [11]. В 2006 г. методом функционала плотности в [12] было предложено объяснение эффекта деформации конкуренцией между притяжением адсорбат-адсорбент при низкой плотности молекул адсорбата и отталкиванием из-за эффектов упаковки при более высокой плотности адсорбата. В более поздних работах [13, 14] при использовании теории упругости было показано, что адсорбент, находясь в вакууме, при p равном нулю, уже деформирован.

Большинство из теоретических подходов, описывающих деформационные эффекты при адсорбции газов на микропористых адсорбентах, используют изотермы деформации, испытывающие симбатную (однородную) деформацию порового пространства. В то же время в литературе [15, 16] описаны случаи экстремального изменения адсорбционной деформации микропористых адсорбентов при очень малых величинах адсорбции, указывающих на несимбатность зависимостей адсорбционной деформации в начальной области заполнений порового пространства.

В связи с этим, для исследования такого рода явлений, развития теории деформации адсорбентов в широкой области давлений и температур, крайне важно получение новых экспериментальных данных. Для построения теории деформации адсорбентов важно оценить эффекты, характерные как для определенного типа пор, и, соответственно, механизма адсорбции [17, 18], так и для адсорбентов с широким распределением пор по размерам. С практической точки зрения также важно исследовать углеродный микропористый адсорбент, широко использующийся в разных отраслях промышленности.

В связи с этим настоящая работа посвящена исследованию деформации рекуперационного адсорбента АР-В [19], применяемого в промышленности для улавливания органических растворителей из газовых потоков, в частности, в процессах очистки метана от углеводородов С2+, деформация при адсорбции которых на выбранном адсорбенте была исследована ранее [20–22, 23–24].

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объекты исследования

Микропористый углеродный адсорбент. В работе исследовали промышленный активный уголь АР-В, произведенный на основе каменноугольного сырья. Адсорбент изготавливают в следующем порядке: готовят пасту из каменного угля и лесотехнической смолы, затем пасту гранулируют посредством экструзии, полученные гранулы сушат в барабанной печи в диапазоне температур от 150 до 250°С, далее готовят карбонизат во вращающейся печи при температуре от 550 до 600°С, и на финальной стадии проводят парогазовую активацию в среде водяного пара при температуре из диапазона от 850–980°С [19].

Для проведения экспериментальных исследований адсорбции и деформации АР-В использовали специально подготовленные гранулы диаметром $d = 3{,}1$ мм и длиной $l = 6{,}8$ мм.

Адсорбат. В экспериментальных исследованиях использовали метан CH4 особой чистоты, с содержанием основного компонента не менее 99,99% об, произведенный на Московском газоперерабатывающем заводе. Основные физико-химические свойства метана, использованные в работе, представлены в табл. 1.

Методы исследования

Пористую структуру АР-В исследовали по изотерме адсорбции/десорбции стандартного пара азота при 77 K на анализаторе пористой структуры Quantachrome IQ. Для анализа

Таблица 1. Физико-химические свойства метана [23]

M	T_b,* K	T_{cr}, K	ρ_{cr}, кг/м^3	p_{cr}, МПа	T_λ, K	d_{kin}, Å
16,043	111,66	190,77	164	4,626	90,68	3,76

Здесь: M – молекулярный вес; T_b – температура кипения; T_{cr} – критическая температура, K; ρ_{cr} – критическая плотность, кг/м^3; p_{cr} – критическое давление, МПа; T_λ – температура тройной точки, K; d_{kin} – кинетический диаметр молекулы, Å [24].

использовали методы: теории объемного заполнения микропор М.М. Дубинина [25]; определения удельной поверхности по БЭТ [26] с использованием правила Рокероля [27], подход Киселева для определения параметров мезопористой структуры [28] и теорию нелинейного функционала плотности для оценки параметров распределения микропор по размерам [29].

Исследование морфологии поверхности адсорбента и ее элементный состав проводили методом сканирующей электронной микроскопии на приборе Quanta 650 FEG (FEI Company, Hillsboro, Ore., United States) с детектором Oxford Energy Dispersive X-ray (EDX). Снимки делали при напряжении на катоде 30 кВ. Элементный состав определяли путем усреднения результатов серии из трех измерений.

Адсорбцию метана в интервале абсолютных давлений от 10^{-6} до 0,1 МПа, и температур от 213 до 393 K определяли весовым методом на специализированном стенде [30, 31]. Погрешность экспериментальных измерений адсорбции, рассчитанная по [32] составляла не более 1.5% при доверительной вероятности 95%.

Адсорбцию в области высоких давлений до 20 МПа при температурах от 293 до 333 K исследовали на универсальной адсорбционной установке разработанной и изготовленной в ИФХЭ РАН [33] Адсорбцию метана, a определяли как полное содержание адсорбированного вещества в микропорах адсорбента

$$a = [N - (V - V_a)\,\rho_g] / (m_0 \cdot \mu). \qquad (1)$$

Здесь N – общее количество газа в системе, г; V – общий объем системы, см^3; V_a – объем адсорбента с микропорами, определяемый комбинацией методов гелиевой пикнометрии (каркас адсорбента) и низкотемпературной адсорбции азота (объем микропор адсорбента), см^3; ρ_g – плотность газовой фазы при заданном давлении P и температуре T, г/см^3; m_0 – масса регенерированного адсорбента, г; молекулярная масса метана – μ, г/ммоль

Деформацию гранул адсорбента при адсорбции метана в зависимости от температуры исследовали на оригинальном дилатометрическом стенде разработанном и изготовленном в ИФХЭ РАН [34].

Деформацию АР-В при адсорбции метана измеряли при давлениях от 10^{-6} до 10 МПа в интервале температур от 213 до 393 K. Гранулы адсорбента в дилатометре размещали вертикально. Деформацию адсорбента АР-В считали изотропной в соответствии с [35, 36]. Перед проведением измерений адсорбционной деформации образец адсорбента подвергали регенерации при температуре 573 K до остаточного давления в системе не более ~0.1 Па. Доверительный интервал оценки величины линейной деформации гранулы микропористого адсорбента составляет $\pm 5\cdot10^{-7}$ м, в соответствии с [37]. В среднем, неопределенность измерения относительной линейной деформации адсорбента составила $u_c(\eta)$=2,0%, а расширенная неопределенность $U(\eta)$ при уровне доверия 95% $U(\eta)$ = 6.0% [32].

Температурную деформацию гранул адсорбента АР-В исследовали в условиях вакуума, при остаточном давлении до 1 Па, в интервале температур от 213 до 573 K. Перед проведением измерений адсорбционной деформации образец адсорбента подвергали регенерации при температуре 573 K до остаточного давления в системе не более ~0.1 Па. Средняя неопределенность измерения деформации адсорбента стимулированной температурой по [32] составила около $u(\alpha_T) = \pm 6\cdot10^{-6}$ 1/K.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Структура адсорбента АР-В

Изотерма адсорбции-десорбции стандартного пара азота при 77 K на адсорбенте АР-В представлена на рис. 1. Результаты анализа пористой структуры исследуемого адсорбента приведены в табл. 2.

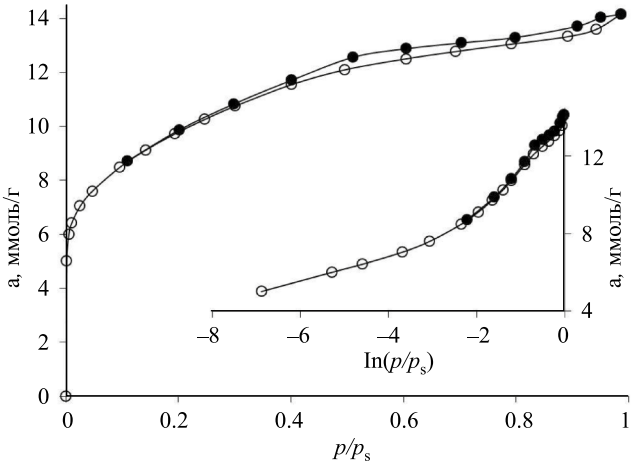


Рис. 1. Изотермы адсорбции (светлые символы) – десорбции (зачерненные символы) азота при 77 K на микропористом углеродном адсорбенте АР-В в линейных и полулогарифмических координатах.

Таблица 2. Структурно-энергетические характеристики адсорбента АР-В.

Адсорбент	W_0, см^3/г	E_0, кДж/моль	x_0, нм	$S_{БЭТ}$, м^2/г	W_S, см^3/г	d_{MAX}, нм
АР-В	0,28	19,5	0,62	780	0,49	1,18

Здесь: $S_{БЭТ}$ – удельная поверхность по БЭТ [26, 27]; W_0 – удельный объем микропор; E_0 – стандартная характеристическая энергия адсорбции в пересчете на бензол; x_0 – эффективная полуширина (радиус) микропор, определенная по методу ТОЗМ для углеродных адсорбентов [25]; W_S – суммарный объем пор; d_{MAX} – максимум на кривой распределения микропор по размерам, определенный методом NLDFT для щелевидной модели пор [29].

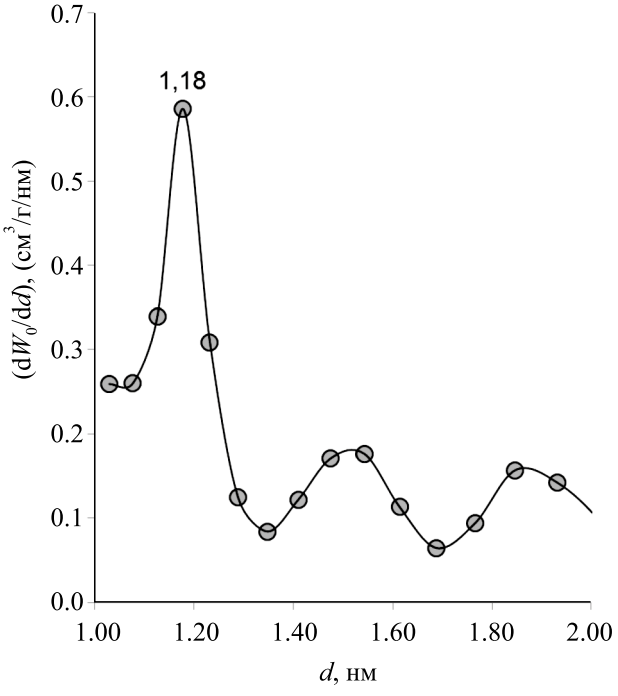


Рис. 2. Распределение микропор адсорбента АР-В по размерам. определенные по изотерме стандартного пара азота при 77 K при использовании DFT подхода для щелевидной модели пор [29].

Изотерма адсорбции стандартного пара азота при 77 K имела вид IVa [38] характерный для промышленных микропористых адсорбентов содержащих мезопоры, только с более выраженной начальной частью, свидетельствующей о наличии развитого объема микропор. Петля гистерезиса соответствует типу H4, характерному для микро- и мезопористых адсорбентов.

Результаты определения параметров пористой структуры приведены в табл. 2. Адсорбент имеет развитую микро- и мезопористую структуру. Удельная поверхность по БЭТ соответствует уровню промышленных углеродных адсорбентов и составляет 780 м^2/г. Средняя ширина микропор, определенная с использование методов ТОЗМ [25] и NLDFT при использовании щелевидной модели микропор [29] составляет около 1,2 нм (1,24 по ТОЗМ и 1,18 по NLDFT, рис. 2). Как было отмечено в [39] при данной ширине микропор наблюдается наиболее плотная упаковка молекул метана в щелевидных порах углеродных адсорбентов при температуре окружающей среды и давлении в системах хранения около 7 МПа.

Как следует из рис. 2, помимо выраженного максимума при ширине 1,18 нм, АР-В имеет широкое распределение микропор по размерам в диапазоне пор от 1 до 2 нм.

По данным СЭМ, рис. 3, для адсорбента АР-В характерна плотная, зернистая структура углеродной поверхности. Зерна имеют разные размеры, и неправильную форму, а также неровную, шероховатую поверхность. При увеличении видны макропоры, рис. 3б, образованные соседними зернами. Согласно результатам исследования элементного химического состава АР-В, его поверхность на 90,7% состоит из углерода, 6,3% атомарного кислорода и около 3% минеральных примесей. Исходя из теоретических представлений об образовании микропор углеродных адсорбентов, они возникают в графитоподобных нанокристаллитах турбостратного углерода [40], которые содержат стабильные поверхностные кислородсодержащие функциональные группы, расположенные преимущественно на химически активных краях графеноподобных листов [41–43]. Следует отметить, что использование метода энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX) подразумевает измельчение пробы адсорбента до мелкодисперсного порошка, что приводит к образованию сколов на углеродной поверхности, которая в свою очередь самопроизвольно окисляется, что может приводить к несколько завышенным значениям содержания кислорода на поверхности адсорбента. Тем не менее, содержание атомарного кислорода в 7,9% мол. (6,3% ат.) характерно для углеродных адсорбентов, диапазон содержания кислорода на поверхности, для которых в целом колеблется от 4 до 20% мас. [44]. Результаты экспериментальных и теоретических исследований показывают, что кислородсодержащие

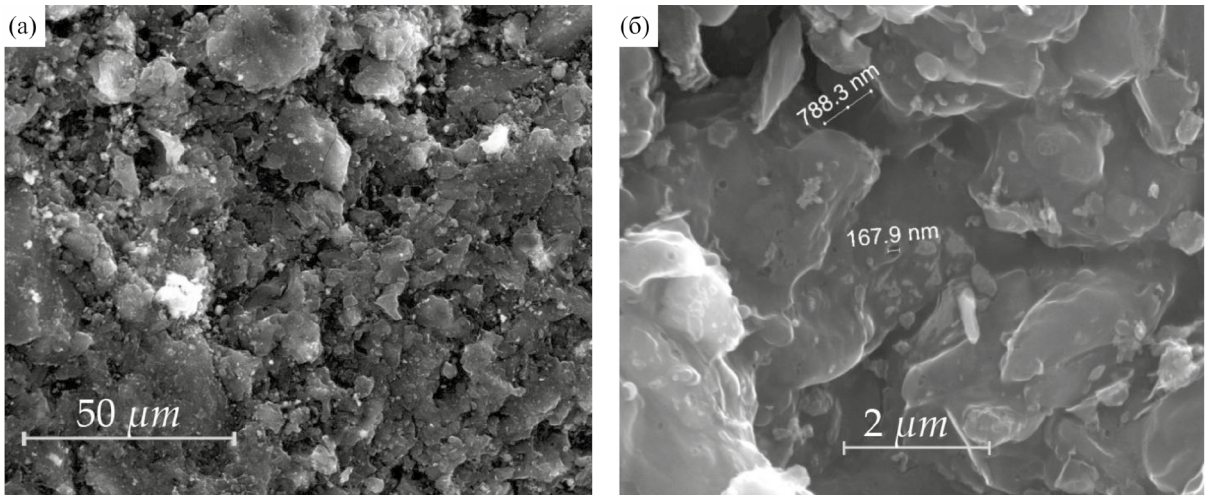


Рис. 3. Снимки электронной микроскопии поверхности адсорбента АР-В. Масштабные линейки: а – 50 мкм; б – 2 мкм.

Таблица 3. Элементный химический состав поверхности адсорбента АР-В

Состав	C	O	Минеральные примеси					
			∑	Al	Si	S	Ca	Fe
%ат.	90,68	6,31	3,01	1,04	1,34	0,13	0,26	0,24
%мол.	84,84	7,86	7,3	2,18	2,93	0,33	0,81	1,05

функциональные группы, как правило, располагаются на краях нанообластей и могут оказывать влияние на механизм адсорбции полярных молекул, например, воды [45]. При этом на адсорбцию метана, наличие кислородсодержащих функциональных групп не будет оказывать влияния, особенно в области сверхкритических температур, когда наиболее выгодным энергетическим состоянием для молекул метана будет нахождение в поле адсорбционных сил противоположных стенок микропор.

Адсорбция метана на АР-В

Результаты определения адсорбции метана на углеродном адсорбенте АР-В представлены на рис. 4. Здесь адсорбция была определена экспериментально гравиметрическим методом при давлениях до атмосферного, зачерненные символы на рис. 4, а также при использовании условия линейности изостер, светлые символы на рис. 4. Условие линейности изостер адсорбции в широких интервалах температур и давлений, а также границы его применимости, обсуждались ранее, например,

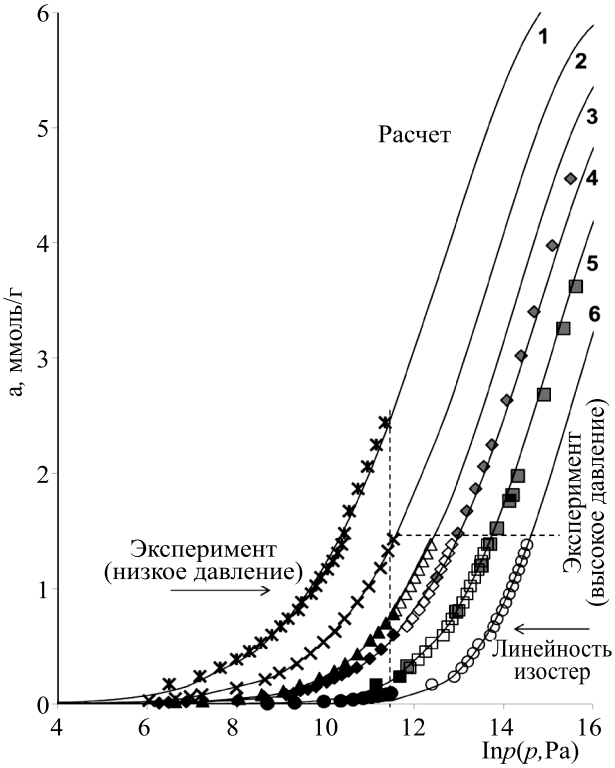


Рис. 4. Зависимость адсорбции метана CH_4 в микропорах углеродного адсорбента АР-В от давления в полулогарифмических координатах при температурах T, K: 1 – 213, 2 – 243, 3 – 273, 4 – 293, 5 – 333 и 6 – 393 K. Зачерненные символы – экспериментальные данные при давлениях до атмосферного. Темные символы – экспериментальные данные при высоких давлениях. Светлые символы – величины адсорбции определенные из свойства линейности изостер адсорбции. Линии – расчет на основе теоретического подхода [49], уравнение (2).

в [46–48]. На основании этих данных при использовании подхода для описания адсорбции в до- и сверхкритической области состояния метана с переменными параметрами уравнения Дубинина-Астахова (2) $E = f(T)$ и $n = f(T)$ [49] были рассчитаны изотермы адсорбции метана во всем исследованном температурном интервале, линии на рис. 4. Величины параметров E и n при соответствующих температурах приведены в табл. 4.

$$a = a_0(T)\exp\left[\left(\frac{A}{E\beta}\right)^{n}\right], \qquad (2)$$

где a – адсорбция, определяемая как полное содержание; $a_0(T)$ – предельная величина адсорбции при давлении насыщенного пара p_S; A – дифференциальная мольная работа адсорбции; E – характеристическая энергия адсорбции соответствующего метана; $\beta = E/E_0 = 0.33$ – коэффициент афинности метана; n – безразмерный параметр.

Для проверки рассчитанных изотерм адсорбции выполняли сравнение расчета по (2) с экспериментальными измерениями адсорбции при высоких давлениях при температурах 293 и 333 K, серые символы на рис. 4. Результаты сравнения показали хорошее соответствие расчета с экспериментом.

Как следует из рис. 4 с ростом температуры изотермы адсорбции метана в полулогарифмических координатах практически симбатно смещаются в область высоких давлений. Резкого изменения их хода с температурой не отмечается. Аналогичные выводы для метана и других газов следуют из результатов [16, 46, 50–53].

Как было показано в [49] при описании адсорбции метана на углеродных адсорбентах в сверхкритической области по уравнению Дубинина-Астахова наблюдается нарушение температурной инвариантности, и появлении температурной зависимости параметров n и E. При температурах эксперимента, не превышающих критическую температуру адсорбтива более чем на 100 K, характеристическая энергия адсорбции E для исследованных систем близка к постоянству [25], что характерно и для исследованной системы “АР-В – метан”. Как следует из табл. 4, постоянство параметра E наблюдается до температуры эксперимента в 293 K. С увеличением температуры наблюдается рост характеристической энергии адсорбции метана. Похожие зависимости наблюдались нами для множества других адсорбционных систем “метан – углеродный адсорбент” [49, 54], а также в работе [55].

Таким образом, зависимость $E = f(T)$ условно можно разделить на две области: соблюдения условия температурной инвариантности – постоянства характеристической энергии в области температур до 100 K выше критической температуры, и нарушения температурной инвариантности, характеризующуюся изменением, в частности для метана, ростом характеристической энергии адсорбции E. Если считать, что указанный рост происходит линейно и существует температура, при которой наблюдается “излом” рассматриваемой зависимости, то можно ввести параметр, характеризующий угловой коэффициент линейной зависимости $E = f(T)$ температурный коэффициент зависимости характеристической энергии (ТКЭ) адсорбции ξ, в описываемом случае энергии адсорбции метана на углеродных адсорбентах. Исследования адсорбции метана более чем на 10 углеродных адсорбентах в [49] показали, что этот параметр ξ в среднем изменяется в диапазоне от 19 до 26 Дж/(моль·K). Для исследованного адсорбента АР-В ξ = 25,7, что соответствует выводам, полученным в [49] и свидетельствует в пользу предложенного в указанной работе подхода к описанию адсорбции метана на углеродных адсорбентах.

Таблица 4. Параметры E и n уравнения Дубинина-Астахова, определенные по экспериментальным данным при различных температурах для адсорбции метана CH_4 на исследованных микропористых адсорбентах

Параметр	T, K					
	213	243	273	293	333	393
E, кДж/моль	7,29	7,27	7,78	7,99	9,19	10,75
n	1,81	1,70	1,78	1,69	1,87	2,00

Деформация АР-В стимулированная адсорбцией метана

Экспериментальные зависимости относительной линейной деформации АР-В стимулированной адсорбцией метана исследовали в интервале температур от 213 до 393 K и абсолютных давлений от 1 Па до 100 бар (10МПа). Результаты измерений представлены на рис. 5.

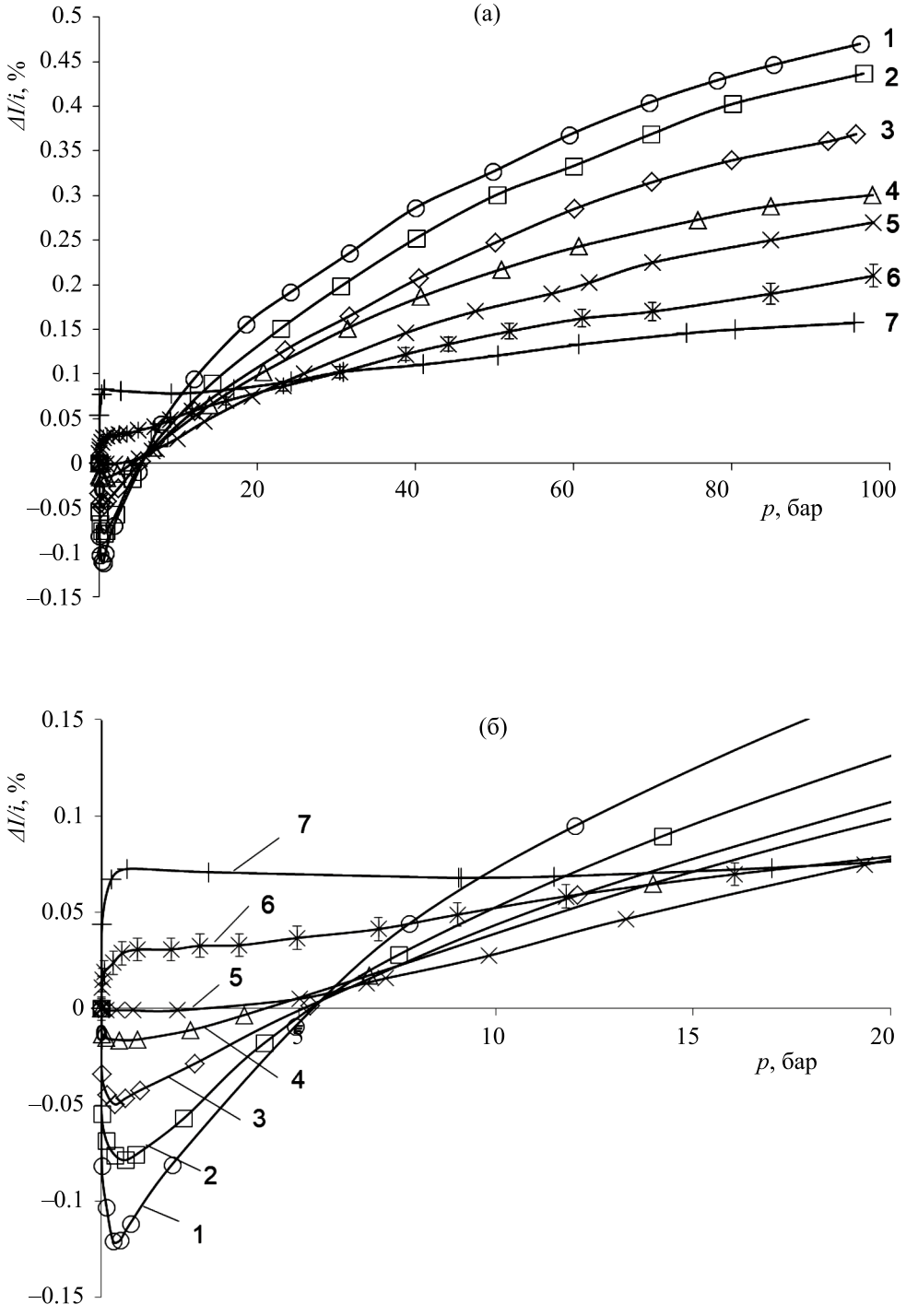


Рис. 5. Зависимость относительной линейной деформации углеродного адсорбента АР-В от давления метана C_4 при температурах T, K: 1 – 213, 2 – 243, 3 – 273, 4 – 293, 5 – 313, 6 – 353 и 7 – 393. a – во всем исследованном интервале давлений; b – начальная область зависимости. Символы – экспериментальные данные; линии – сплайн-аппроксимация. Светлые символы – деформация в процессе адсорбции. Закрашенные/жирные символы – деформация в процессе десорбции. Планки (на кривой 6) – расширенная неопределенность измерения.

Как следует из рис. 5, при $p > 20$ бар, адсорбционная деформация АР-В положительна и плавно растет с увеличением давления в исследуемом температурном интервале. При одном и том же давлении, адсорбционная деформация падает с ростом температуры. Подобный характер зависимости деформации стимулированной адсорбцией во многом объясняется падением адсорбции с ростом температуры, рис. 4, и, соответственно, уменьшением сил взаимодействия с адсорбатом, вызывающих деформацию. При 100 бар в исследованном интервале температур максимальные величины деформации АР-В при адсорбции метана наблюдаются для минимальной температуры 213 K, и составляет около 0,47%, а минимальные для максимальной температуры 393 K около 0,15 %.

В области давлений $p < 20$ бар, представленной в увеличенном масштабе на рис. 5b, характер зависимости адсорбционной деформации имеет существенные отличия от области высоких давлений. При давлениях, в среднем, от 4 до 8 бар наблюдается область инверсии температурной зависимости деформации. В области давлений меньше 4 бар адсорбционная деформация, может вызывать как расширение, так и сжатие адсорбента. При этом минимальная деформация наблюдается для самой низкой температуры эксперимента 213 K и составляет около 0,12% деформации сжатия, и максимальная при 393 K около 0,07% деформации расширения. Похожий характер температурной зависимости деформации наблюдался ранее и для других микропористых углеродных адсорбентов при адсорбции метана [16, 17], и других газов [18, 56].

Влияние начальных деформационных эффектов проявляются особенно ярко на зависимости относительной деформации от адсорбции $\Delta l/l_0 = f(a)$, рис. 6. Как следует из рисунка, описываемые резкие начальные “стресс-эффекты”, адсорбент испытывает при величинах заполнений в среднем до одной молекулы на микропору. Для анализируемой адсорбционной системы “АР-В – метан” эта величина соответствует адсорбции около 0,12 ммоль/г. Затем с ростом заполнения микропор, с ростом адсорбции, рис. 6, и, соответственно, давления, рис. 5, уменьшается среднее расстояние между адсорбированными молекулами, возникают взаимодействия “адсорбат – адсорбат”, что приводит к нарастанию сил отталкивания и к расширению адсорбента. Схожие выводы были получены при исследовании адсорбционной деформации методом теории функционала плотности [12].

Следует обратить особое внимание на экстремальное начальное изменение деформации

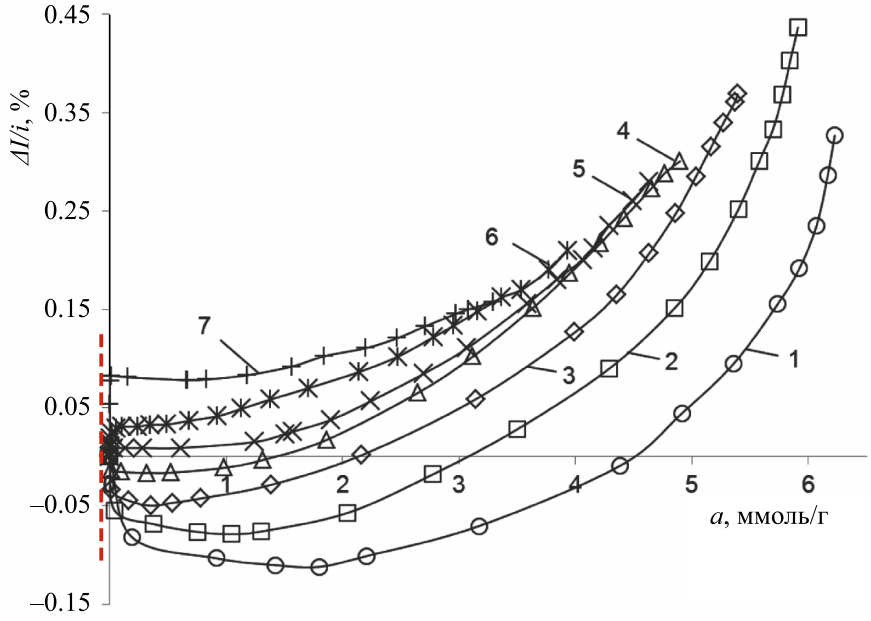


Рис. 6. Зависимость относительной линейной деформации микропористого углеродного адсорбента АР-В от адсорбции метана при температурах T, K: 1 – 213; 2 – 243; 3 – 273; 4 – 293; 5 – 313; 6 – 353; 7 – 393. Символы – экспериментальные данные; линии – сплайн аппроксимация. Пунктирная линия – величина адсорбции, соответствующая заполнению одна молекула в микропоре [35].

адсорбента – деформационный “стресс”-эффект. Начальный участок изотермы адсорбционной деформации характеризует состояние перехода от однокомпонентной термодинамической системы “адсорбент” к системе “адсорбент – адсорбат”. В результате этого перехода наблюдается скачкообразное изменение линейных размеров – расширение или сжатие адсорбента, в зависимости от температуры. Как было показано в [14], экстремальный характер деформации может быть следствием преднапряженного состояния пористого тела в вакууме. Знак деформации адсорбента при адсорбции будет определяться температурой эксперимента. Рассмотрим более подробно механизмы, вызывающие разнонаправленные начальные экстремальные деформационные эффекты.

При рассмотрении деформационных эффектов использовали за основу модель углеродного адсорбента Дубинина М.М. [57] согласно которой микропористый углеродный адсорбент состоит из упорядоченной части нанокристаллитов углерода и аморфной части высокоуглеродных радикалов. Соотношения аморфной и кристаллитной части углерода определяется исходным сырьем и условиями карбонизации. При использовании органического углеродсодержащего сырья, структура кристаллитов напоминает графитовую, но сами они упакованы менее регулярно в объеме углерода [58]. Кристаллиты в общем случае имеют размеры диаметрами от 0.7 до 3 нм, а число слоев углерода в них изменяется от 2 до 4–5 в зависимости от диаметра. Высокоуглеродные радикалы, связаны с атомами кристаллитов углерода и образуют менее плотные области с размерами порядка молекулярных. В процессе активации карбонизата при температурах около 1173 K происходит диффузия молекул активатора в поры угля, сопровождающаяся химическим взаимодействием и выгоранием, прежде всего, высокоуглеродных радикалов или аморфного углерода. Этот процесс при малом “обгаре”, или при малых временах активации, приводит к образованию микропор, а при более длительной активации, которой обычно сопровождается процесс получения промышленных углеродных адсорбентов, приводит к образованию мезо- и макропор нерегулярного строения. Эта структура, обеспечивает впоследствии диффузию молекул адсорбтива к микропорам адсорбента, расположенным в нанокристаллитах. Микропоры с более регулярной структурой образуются при частичном выгорании слоев углерода в нанокристаллитах.

Микропористый материал после регенерации – удаления молекул адсорбата из пор, находящийся в вакууме, по всей видимости, находится в преднапряженном состоянии, условия которого определяются как самим твердым телом и его пористостью, так и температурой, что подтверждается теоретическими моделями, например в [13, 14]. При этом сумма сил, обеспечивающих существование микропористого твердого тела равна нулю $\Sigma f_i = 0$. То есть все силы в твердом теле скомпенсированы.

В процессе адсорбции роль первых молекул в микропорах чрезвычайно важна. При попадании первых молекул адсорбтива в адсорбент происходит переход термодинамической системы от однокомпонентного состояния “адсорбент” к многокомпонентному “адсорбент – адсорбат”. Молекулы адсорбата по транспортным порам преимущественно проникают в микропоры, расположенные в нанокристаллитах, и за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий с поверхностью противоположных стенок микропор, приводит к изменению баланса сил в твердом теле $\Sigma f_i + f_a = F$, и вызывает деформацию твердого тела $\Delta l/l_0 = F(T)/K(T)$. Здесь $K(T)$ – коэффициент сжимаемости.

В области низких температур, когда связи в твердом теле сравнительно сильны, а колебания атомов и сжимаемость адсорбента малы, попадание молекулы в пору приводит к сжатию микропор, нанокристаллитов и сжатию всего углеродного адсорбента в макромасштабе. Начальный экстремальный эффект сжатия как и глубина минимума, связанного со сжатием адсорбента тем больше, чем ниже температура эксперимента, что обусловлено увеличением энергии взаимодействия молекул адсорбата со стенками пор. Таким образом, попадание первой молекулы приводит к деформационному стресс-эффекту и перехода адсорбционной системы с новым, деформированным состоянием твердого тела. Попадание в микропору второй и последующих молекул адсорбата приводит к постепенному изменению адсорбционной деформации, проявляющейся к развитию процесса сжатия относительно уровня стресс-деформации, прохождения через минимум и расширению адсорбента вследствие нарастания сил отталкивания при увеличении количества молекул в порах.

При высоких температурах, когда колебания атомов велики, связи между углеродными слоями в нанокристаллите ослаблены, а сжимаемость адсорбента растет, и кроме того возрастает

кинетическая энергия адсорбированных молекул, попадание молекулы в пору приводит к резкому расширению микропор. Это связано с изменением соотношения сил определяющих состояние твердого тела Σf_i и сил адсорбционного взаимодействия адсорбированных молекул с противоположными стенками микропор f_a. Это приводит к резкому изменению состояния адсорбента при адсорбции первых молекул в микропорах и деформационному стресс-эффекту.

Из рис. 6 следует, что переход стресс-эффекта от сжатия к расширению происходит плавно с изменением температуры и определяется изменением вкладов сил, определяющих твердое тело и адсорбционное взаимодействие. Развитие адсорбционно деформации на последующих этапах заполнения микропор происходит схожим образом вследствие преобладающего вклада изменения сил взаимодействия адсорбата с поверхностью микропор Δf_a.

Помимо указанных механизмов, в реальных адсорбентах дополнительными факторами усиления начальных деформационных эффектов могут выступать дефекты в стенках пор, интеркалированные гетероатомы, и недогоревшие слои углерода в нанокристаллитах, содержащие на краях графитоподобного углеродного слоя различные функциональные группы.

Похожее экстремальное поведение деформационных зависимостей в начальной области заполнений экспериментально наблюдалось ранее также в работе Фолмана и Йетса [59] при исследовании начальных эффектов деформации пористого стекла при адсорбции метилхлорида С. $_3$Cl, диоксида серы SO_2 и фреона дифтордихлорметана CCl_2F_2 и аммиака NH_3 в области малых давлений было показано, что для ряда адсорбционных систем с полярными адсорбтивами при температурах выше комнатных адсорбент показывал резкое начальное расширение. Также похожий эффект наблюдался также на цеолите NaX при адсорбции диоксида углерода CO_2 [60]. Причиной этого явления на цеолите служило специфическое взаимодействие молекул CO_2 с катионами решетки цеолита, вызывающее смещение катионов Na^+ в позиции SIII внутрь больших полостей, что приводило к уменьшению сил связывающих кристаллическую решетку, и, как следствие, к ее резкому расширению. Для неполярных молекул на углеродных адсорбентах, похожий эффект был описан в [16, 17].

Отдельный интерес представляет точка смены знака деформации –перехода из области сжатия в область расширения, для которой относительная деформация равна нулю. Для оценки ее положения воспользуемся зависимостью относительной линейной деформации АР-В от адсорбции метана, рис. 6.

Как следует из рис. 6, при низких температурах деформация сжатия наблюдается в области малых и средних заполнений. При температуре 213 K адсорбент сжимается при величинах адсорбции до 4,5 ммоль/г. С ростом температуры указанная область смещается к более низким заполнениям. При 293 K адсорбент сжимается при величине адсорбции менее 1,2 ммоль/г, а при температуре 313 K деформация адсорбента переходит в область расширения во всем температурном интервале. Значения точек смены знака деформации для исследуемой системы приведены в табл. 5.

Определенные по экспериментальным данным параметры точки смены знака деформации в зависимости от температуры $a_{\eta=0} = f(T)$, $\theta_{\eta=0} = f(T)$ и $\theta_{\eta=0}^\circ = f(T)$ хорошо аппроксимируются прямыми линиями. Наиболее интересной в рассматриваемом вопросе являются зависимости $\theta_{\eta=0} = f(T)$ и $\theta_{\eta=0}^\circ = f(T)$ так как по ним на основе Теории объемного заполнения микропор для указанной системы, в первом приближении, можно определить точки смены знака деформации для всего температурного интервала. Результаты расчетов представлены на рис. 7. Здесь же приведено уравнение, по которому для исследуемой системы можно определить точки смены знака деформации АР-В при адсорбции метана для исследуемого диапазона температур.

Как следует из рис. 7, в широком интервале изменения параметров адсорбционного равновесия температурная зависимость $a_{\eta=0} = f(T)$ может быть описана линейной зависимостью (3).

$$\theta_{\eta=0} = -5{,}69\cdot10^{-3}\cdot T + 1{,}92$$

Таблица 5. Параметры точек при которых наблюдается смена знака деформации адсорбента АР-В, стимулированной адсорбцией метана

T, K	213	243	273	293
$a_{\eta=0}$, ммоль/г	4,49	3,15	2,13	1,44
$\theta_{\eta=0}$	0,72	0,53	0,37	0,26
$p_{\eta=0}$, *бар*	5,26	5,18	5,09	4,20

Здесь $a_{\eta=0}$, $\theta_{\eta=0}$, $p_{\eta=0}$ – величина адсорбции, степень заполнения микропор и давление при которых наблюдается смена знака относительной линейной деформации АР-В при адсорбции метана

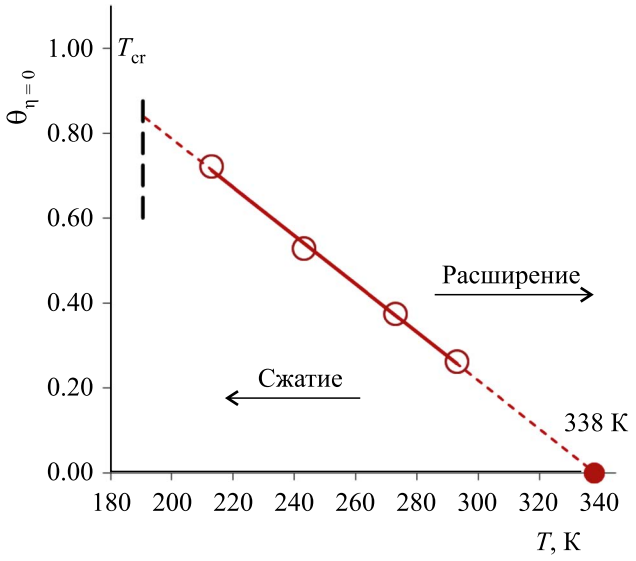


Рис. 7. Температурная зависимость заполнения микропор адсорбента АР-В при величине относительной деформации равной нулю, или смене знака деформации. Символы – параметры, определенные по экспериментальным данным; Закрашенные символы – параметры определенные линейной аппроксимацией; Сплошная линия – линейная интерполяция; Пунктирная линия – линейная экстраполяция.

Решение линейного уравнения, позволяет определить температуру, при которой деформация сжатия вырождается и адсорбент расширяется во всем исследованном интервале давлений. В рассматриваемом случае расчетная температура составляет 338 K, что соответствует эксперименту с учетом погрешностей определения.

ВЫВОДЫ

Исследованы закономерности адсорбции метана и адсорбционной деформации микропористого углеродного адсорбента АР-В в области сверхкритических температур. Показано, что регенерированный микропористый углеродный адсорбент в вакууме, находится в преднапряженном состоянии. Адсорбция первых молекул адсорбата играет значимую роль в общем балансе сил и приводит к начальным деформационным стресс-эффектам, связанным с особенностями перехода от однофазной термодинамической системы: адсорбент, к двухфазной системе: “адсорбент – адсорбат”. Деформационные стресс-эффекты зависят от температуры, и соотношения сил определяющих состояние твердого тела и сил адсорбционного взаимодействия адсорбированных молекул с противоположными стенками микропор. Адсорбция второй и последующих молекул приводит к плавному развитию деформационных эффектов и при высоких заполнениях микропор к расширению адсорбента обусловленному нарастанием сил отталкивания между адсорбированными молекулами.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации 122011300053–8 “Поверхностные явления в коллоидно-дисперсных системах, физико-химическая механика, адсорбционные и хроматографические процессы”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Meehan F.T.* The expansion of charcoal on sorption of carbon dioxide //Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character. 1927. Т. 115. № 770. С. 199–207.
2. *Bangham D.H., Fakhoury N.* The expansion of charcoal accompanying sorption of gases and vapours //Nature. 1928. Т. 122. № 3079. С. 681–682.
3. *Gor G.Y., Huber P., Bernstein N.* Adsorption-induced deformation of nanoporous materials A review // Applied Physics Reviews. 2017. Vol. 4(1). 011303/24.
4. *Gor G.Yu., Neimark A.V.* Adsorption-Induced Deformation of Mesoporous Solids // Langmuir.2010. V. 26. № 16. P. 13021–13027.
5. *Coudert F.-X., Boutin A., Fuchs A.H., Neimark A.V.* Adsorption Deformation and Structural Transitions in Metal-Organic Frameworks: From the Unit Cell to the Crystal // J. Phys. Chem. Lett. 2013. V. 4. P. 3198–3205.
6. *Цивадзе А.Ю. и др.* Адсорбционные системы аккумулирования метана на основе углеродных пористых структур //Успехи химии. 2018. Т. 87. № 10. С. 950–983.
7. *Bangham D.H.* The Gibbs adsorption equation and adsorption on solid // Trans. Faraday Soc. 1937. V. 33. P. 805–809.
8. *Беринг В.П., Красильникова О.К., Серпинский В.П.* Термодинамическая теория изменения размеров микропористых адсорбентов при

адсорбции // Докл. АН СССР. 1976. Т. 231. № 2. С. 373–376.

9. *Lakhanpal M.L., Flood E.A.* Stresses and strains in adsorbateadsorbent systems: IV. Contractions of activated carbon on adsorption of gases and vapors at low initial pressures // Canadian journal of chemistry. 1957. V. 35. № 8. P. 887–899.
10. *Lane J.E., Spurling T.H.* Monte Carlo Simulation of the Effects of Adsorption on Interparticle Forces // Aust. J. Chem. 1980. V. 33. № 2 P. 231–239. [Snook, I. K.; Vanmegen, W. Solvation Forces in Simple Dense Fluids // J. Chem. Phys. 1980. V. 72 (5). P. 2907–2913].
11. *Balbuena P.B., Berry D., Gubbins K.E.* Solvation Pressures for Simple Fluids in Micropores // J. Phys. Chem. 1993. Vol. 97(4). P. 937–943
12. *Ravikovitch P.I., Neimark A.V.,* Density functional theory model of adsorption deformation // Langmuir. 2006. V. 22. P. 10864–10868.
13. *Русанов А.И.* Сорбострикция и эффект Ребиндера //Коллоидный журнал. 2007. Т. 69. № 6. С. 861–862.
14. *Русанов А.И.* Хемомеханические эффекты в нанопористых телах //Доклады Академии наук. Федеральное государственное бюджетное учреждение "Российская академия наук". 2006. Т. 406. № 6. С. 776–779.
15. *Пулин А.Л., Фомкин А.А.* Термодинамика адсорбции диоксида углерода на цеолите NaX в широких интервалах давлений и температур // Изв. АН. Сер.хим. 2004. № 8. С. 1570–1573.
16. *Shkolin A.V., Men'shchikov I.E., Khozina E.V., Yakovlev V.Yu., Simonov V.N., Fomkin A.A.* // Deformation of microporous carbon adsorbent Sorbonorit-4 during methane adsorption // Journal of Chemical & Engineering Data. 2022. V. 67. P. 1699–1714.
17. *Школин А.В., Фомкин А.А.* Деформация микропористого углеродного адсорбента АУК, стимулированная адсорбцией метана // Коллоидный журнал. 2009. Т. 71. № 1. С. 116–121.
18. *Потапов С.В., Школин А.В., Фомкин А.А.* Деформация микропористого углеродного адсорбента АУК при адсорбции криптона // Коллоидный журнал. 2014. Т. 76. № 3. С. 382–382.
19. *Мухин В.М., Тарасов А.В., Клушин В.Н.* Активные угли России. М.: Металлургия, 2000. 352 с.
20. *Набиулин В.В., Фомкин А.А., Школин А.В., Твардовский А.В.* Волновая сорбострикция рекуперационного углеродного адсорбента АР-В при адсорбции паров органических веществ // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2015. Т. 51. № 1. С. 16–23.
21. *Школин А.В. , Фомкин, А.А., Меньщиков И.Е., Пулин А.Л., Яковлев В.Ю.* Адсорбционная и термическая деформация микропористого углеродного адсорбента при адсорбции н-октана // Коллоидный журнал. 2019. Т. 81. № 6. С. 795–802.
22. *Набиулин В.В., Фомкин А.А., Твардовский А.В.* Деформация углеродного адсорбента АР-В при адсорбции бензола // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2012. Т. 48. № 4. С. 333.
23. *Bell I.H., Wronski J., Quoilin S., Lemort V.* // Pure and pseudo-pure fluid thermophysical property evaluation and the open-source thermophysical property library CoolProp // Ind. Eng. Chem. Res. 2014. V. 53. P. 2498–2508.
24. *Poling B.E., Prausnitz J.M. and O'Connell J.P.,* The Properties of Gases and Liquids, McGraw-Hill, New York, 5th edn, 2001.
25. *Дубинин М.М.* Адсорбция и пористость. М.: ВАХЗ, 1972. 127 с.
26. *Brunauer S., Emmett P.H., Teller E.* Adsorption of gases in multimolecular layers // *J. Am. Chem. Soc.* 1938. V. 60. P. 309–319.
27. *Rouquerol J., Llewellyn P., Rouquerol F.* Is the BET equation applicable to microporous adsorbents // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 2007. V. 160. P. 49–56.
28. *Gregg S.J., Sing K.S.W. Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, London, New York, 1982, 303 p.
29. *Ravikovitch P.I., Neimark A.V.* Calculations of Pore Size Distributions in Nanoporous Materials from Adsorption and Desorption Isotherms // Studies in Surf. Sci. & Catal. 2000. V. 129. P. 597–606.
30. Патент РФ № 2732199 "Стенд для измерения адсорбции газов и паров гравиметрическим методом и способ его эксплуатации" авторов *Школин А.В., Фомкин А.А., Меньщиков И.Е., Харитонов В.М., Пулин А.Л.* // 2020. Опубликовано: 14.09.2020 Бюл. № 26.
31. *Школин А.В., Фомкин А.А.* Измерение адсорбции энергетических газов на углеродных нанотрубках для систем альтернативной энергетики // Измерительная техника. 2018. № 4. С. 56–61.
32. ГОСТ 34100.3–2017/ISO/IEC Guide 98–3:2008 Неопределенность измерения. Часть 3. Руководство по выражению неопределенности измерения
33. *Фомкин А.А., Школин А.В., Меньщиков И.Е. и др.* Измерение адсорбции метана при высоких давлениях для систем альтернативной энергетики // Измерительная техника. 2015. № 12. С. 5558.

34. *Школин А.В., Меньщиков И.Е., Фомкин А.А.* Метод измерения деформации нанопористых материалов, стимулированной адсорбцией газов и паров // Российские нанотехнологии. 2022. Т. 17. № 6. С. 858–864.

35. *Shkolin A. V. et al.* Isotropic and anisotropic properties of adsorption-induced deformation of porous carbon materials //Adsorption. 2023. С. 1–17. https://doi.org/10.1007/s10450-022-00370-y

36. *Школин А.В., Фомкин А.А.* Описание адсорбционно-стимулированной деформации микропористых адсорбентов на основе обобщенного потенциала межмолекулярного взаимодействия 6-n // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2016. Т. 52. № 2. С. 135141.

37. ГОСТ Р ИСО 11095–2007 Статистические методы. Линейная калибровка с использованием образцов сравнения (ISO 11095:1996. Statistical methods. Linear calibration using reference materials).

38. *Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V., Olivier J.P., et al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) // Pure and applied chemistry. 2015. V. 87. № 9–10. P. 1051–1069.

39. *Анучин К.М., Фомкин А.А., Коротыч А.П., Толмачев А.М.* Адсорбционное концентрирование метана. Зависимость плотности адсорбата от ширины щелевидных микропор активированных углей // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2014. Т. 50. № 2. С. 156–160.

40. *Dubinin M.M., Plavnik G.M.* Microporous structures of carbonaceous adsorbents // Carbon. 1968. V. 6. Is. 2. P. 183–192.

41. *Kowalczyk P. et al.* Atomic-scale molecular models of oxidized activated carbon fibre nanoregions: Examining the effects of oxygen functionalities on wet formaldehyde adsorption // Carbon. 2020. V. 165. P. 67–81.

42. *Strelko V., Malik D.J.,* Characterization and metal sorptive properties of oxidized active carbon // J. Colloid Interface Sci. 2002. V. 250. P. 213–220.

43. *Gomis-Berenguer A., Velasco L.F., Velo-Gala I., Ania C.O.*, Photochemistry of nanoporous carbons: perspectives in energy conversion and environmental remediation // J. Colloid Interface Sci. 2017. V. 490. P. 879–901.

44. *Salame II, Bandosz T.J.*, Surface chemistry of activated carbons: combining the results of temperature-programmed desorption, Boehm, and potentiometric titrations // J. Colloid Interface Sci. 2001. V. 240. P. 252–258.

45. *Striolo A., Chialvo A.A., Cummings P.T., Gubbins K.E.,* Water adsorption in carbon-slit nanopores // Langmuir. 2003. V. 19. P. 8583–8591.

46. *Bulov M., Shen D., Jale S.* Measrement of sorption equilibria under isosteric conditions. The principles, advantages and limitations// Applid Sorfesi Scainse. 2002. V. 196. P. 157–172.

47. *Школин А.В., Фомкин А.А., Яковлев В.Ю.* Анализ изостер адсорбции газов и паров на микропористых адсорбентах // Известия Академии наук. Серия химическая. 2007. № 3. С. 380–385.

48. *Школин А.В., Фомкин, А.А., Цивадзе, А.Л.* и др. Экспериментальное исследование и численное моделирование адсорбции метана на микропористом углеродном адсорбенте в докритической и сверхкритической областях температур // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2016. Т. 52. № 6. С. 563–571.

49. *Меньщиков И.Е. и др.* Оптимизация структурно-энергетических характеристик адсорбентов для хранения метана //Известия Академии наук. Серия химическая. 2018. № 10. С. 1814–1822.

50. *Barrer R.M., Papadopoulos R.* The sorption of krypton and xenon in zeolites at high pressures and temperatures. I. Chabazite // Proc. R. Soc. London. 1972. A326. P. 315–330.

51. *Findernegg G.H.* Ordered Layers of Aliphatic Alcohols and Carboxylic Acids at the Liquid/Graphite Interface // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1973. № 6. P. 1069–1078.

52. *Ruthven D.M.* Sorption of Oxygen, Nitrogen, Carbon monoxide, Methan and Binary Mixtures these Gases in 5A Molecular Sieve // AICHE Journal. 1976. V. 22. No. 4. P. 753–759.

53. *Myers A.L.* Thermodynamics of adsorption phenomena // J. Non-Equilib. Thermodyn. 1986. V. 11. № 1/2. P. 35–49.

54. *Меньщиков И.Е. и др.* Адсорбция метана на микропористых углеродных адсорбентах в области сверхкритических температур // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2015. Т. 51. № 4. С. 45–345.

55. *Толмачев А.М., Кузнецова Т.А., Годовиков И.А.* Термодинамика адсорбции на микропористых адсорбентах при температурах выше критических // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2011. Т. 47. № 3. С. 227–231.

56. *Школин А.В., Потапов С.В., Фомкин А.А.* Деформация микропористого углеродного

адсорбента АУК, стимулированная адсорбцией ксенона // Коллоидный журнал. 2015. Т. 77. № 6. С. 802–806.

57. *Dubinin M.M., Plavnik G.M.* Microporous structures of carbonaceous adsorbents // Carbon. 1968. V. 6. Is. 2. P. 183–192.
58. *Яковлев В.Ю., Школин А.В., Фомкин А.А. и др.* Адсорбция неона в модельных щелевидных углеродных микропористых адсорбентах // Журнал физической химии. 2018. Т. 92. № 3. С. 444–450.
59. *Folman M., Yates D.J.C.* Expansion-contraction effects in rigid adsorbents at low coverages // Transactions of the Faraday Society. 1958. V. 54. P. 429–440
60. *Пулин А.Л., Фомкин А.А., Синицын В.А. и др.* // Изв. АН Сер. хим. 2001. № 1. С. 57.

ФИЗИКОХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ЗАЩИТА МАТЕРИАЛОВ, 2024, том 60, № 3, с. 241–248

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 544

О ТЕРМИЧЕСКОМ ОКИСЛЕНИИ И ДЕПАССИВАЦИИ ЧАСТИЦ ЖЕЛЕЗА В ОБЛАСТИ ЗАРОЖДЕНИЯ И РОСТА 1-МЕРНЫХ ОКСИДНЫХ ВИСКЕРОВ

© 2024 г. В. А. Котенев*

Институт физической химии и электрохимии РАН им. А. Н. Фрумкина
Ленинский пр., 31, к.4, Москва, 105005 Россия
** e-mail: kotenev2006@yandex.ru*

Поступила в редакцию 01.02.2023 г.
После доработки 20.01.2024 г.
Принята к публикации 25.07.24 г.

Исследованы процессы зарождения и роста металл-оксидных наноструктур при термическом оксидировании микрочастиц железа диаметром 0.5–1 мкм на стеклянной подложке в диапазоне температур 100°–600°С в нормальных атмосферных условиях. Согласно полученным экспериментальным результатам, состав оксидной оболочки, покрывающей частицы железа, существенно изменяется с изменением температуры отжига. Термообработка при 100°–300°С приводит к преимущественному образованию на поверхности частиц железа смеси Fe_3O_4 и γ-Fe_2O_3, с небольшим количеством α-Fe_2O_3, а отжиг при более высоких температурах приводит к дальнейшему окислению железа, а также фазовому превращению Fe_3O_4 и γ-Fe_2O_3 в наиболее термодинамически стабильную форму оксида железа α-Fe_2O_3. При термической обработке при 300°С и выше наблюдается локализация реакции формирования гематита: из сферических микрочастиц железа в радиальном направлении начинают расти 1-мерные нанонити гематита, что сопровождается депассивацией и ускорением роста оксидного слоя. Предположено, что причина роста наноусов гематита при окислении железа связана с автолокализацией топохимической реакции формирования маггемита на межфазной границе магнетит-гематит и механохимическим ускорением транспорта металла в растущие вискеры гематита за счет перепада внутренних напряжений в растущем оксидном слое.

Ключевые слова: металл-оксидные материалы, окисление металлов, топохимические реакции, интеркаляция, 1-мерные наночастицы и короначастицы, оксидные вискеры

DOI: 10.31857/S0044185624030026, **EDN**: MEQJMR

ВВЕДЕНИЕ

Контроль и управление твердофазными реакциями окислительно-восстановительного синтеза металл-оксидных наночастиц и наноматериалов является одной из насущных проблем современных нанотехнологий. Реакции этого типа лежат в основе многочисленных процессов химической промышленности, металлургии, микроэлектроники и др. [1–3].

В настоящее время, когда технология наночастиц достигла промышленных уровней производства, исследование локализованных реакций в металлических и металл-оксидных системах становится практически значимой задачей В этом отношении современные методы спектроскопии с микрозондовым или нанозондовым контролем участка анализируемой поверхности являются достаточно удачной альтернативой, позволяющей прямое in-situ

исследование морфологии как ансамблей, так и индивидуальных частиц [4]. Особый интерес представляют высокочувствительные методы спектральных измерений в сочетании с возможностью in-situ микрозондового контроля поверхности при контролируемом и/или непрерывном изменении температуры, давления атмосферы, наложении потенциала и т.д. [5–7].

Несмотря на значительные достижения в области контроля морфологически регулярных металл-оксидных и металл-оксид-неорганических нанослоев и наночастиц [7–9], методы диагностики *N*-мерных[1] наноструктур типа Urchin-like короночастиц целенаправленно разрабатывались в недостаточной степени. Вместе с тем становится все более очевидным, что формирование таких наноструктур на разных стадиях окисления металлов и их наночастиц - скорее правило, чем исключение [10].

Ранее в работе [11] были исследованы морфология и состав металл-оксидных наночастиц, полученных при термическом окислении сферических частиц железа диаметром 0.5–3 мкм. Было показано, что при атмосферном отжиге при 300°C и выше из микрочастиц порошка железа в радиальном направлении растут 1-мерные нанолистья и нити гематита, что сопровождается депассивацией и ускорением роста оксидного слоя. С ростом температуры и времени оксидирования микрочастицы трансформируются в urchin-like (еж-подобные) короночастицы, представляющие собой железное ядро с оболочкой магнетит-гематитовой фазы, из которой перпендикулярно к поверхности частицы растут формирующие корону наноусы α-Fe_2O_3. Рост наноусов гематита может продолжаться до полного окисления металлического ядра.

В данной работе были исследованы термоиндуцированные процессы окисления и пассивации частиц железа. Для этого было исследовано изменение структуры и химического состава металл-оксидных частиц железа в процессе отжига в воздушной атмосфере при температурах от 100° до 600°C. Особое внимание уделено исследованию взаимосвязи топохимических процессов и процессов формирования вискеров и металл-оксидных короночастиц железа.

[1] В данном конкретном случае автор имеет в виду структуру металл-оксидной корона-наночастицы, включающую нанообъекты различной размерности (1- мерные вискеры и 3-мерные сферические ядра частиц) [34].

МЕТОДИКА И ЭКСПЕРИМЕНТ

В работе использовали образцы в виде частиц железа (чистота 97% Sigma-Aldrich, размером 0.5–1 мкм), насыпанных и зафиксированных на поверхности горизонтально расположенной стеклянной подложки-пластины. Пластина с образцами помещалась на термоплатформу электропечи, позволяющей нагревать частицы железа в диапазоне температур 25°–600°C. Датчик температуры (термопара) был установлен на термоплатформе максимально близко к образцу. Скорость нагрева образца составляла 20°C/мин. Малая масса образца обуславливала высокую скорость достижения им заданной температуры. После выдержки образца при заданной температуре в течение 60 мин. и охлаждения до комнатной температуры пластина с образцом извлекалась из печки и размещалась на микрометрическом столике металлографического микроскопа для визуального анализа.

Фазовый состав металл-оксидной пленки частиц железа контролировался с использованием зондовой спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) света на модульном спектрометре Ava-Raman-532, снабженном волоконно-оптическим зондом AvaRaman-PRB-FC-532 с возможностью фокусировки возбуждающего излучения. Для этого пластину с образцами (частицами) размещали на микрометрический столик с возможностью фокусирования возбуждающего лазерного излучения спектрометра на частицах железа. Спектры регистрировали на длине волны возбуждения $\lambda_{возб} = 532$ нм и мощности лазера 2 мВт в области 200–1400 $см^{-1}$.

Площадка, с которой регистрировали спектр, составляла 100 $мкм^2$. Идентификация фазового состава пленок спектров велась сравнением полученных спектров комбинационного рассеяния (КР-спектров) с известными и контрольными спектрами КР индивидуальных оксидов и КР-спектрами оксидных пленок.

РЕЗУЛЬТАТЫ

При проведении термогравиметрического анализа [11] было показано, что образцы, оксидируемые при температурах 150° и 300°C показали небольшие скорости изменения массы с практически нулевой скоростью после достижения рабочих температур, связанные очевидно с быстрой пассивацией поверхности металла (рис. 1). Отжиг частиц при температуре начиная с 300°C приводил к росту их шероховатости,

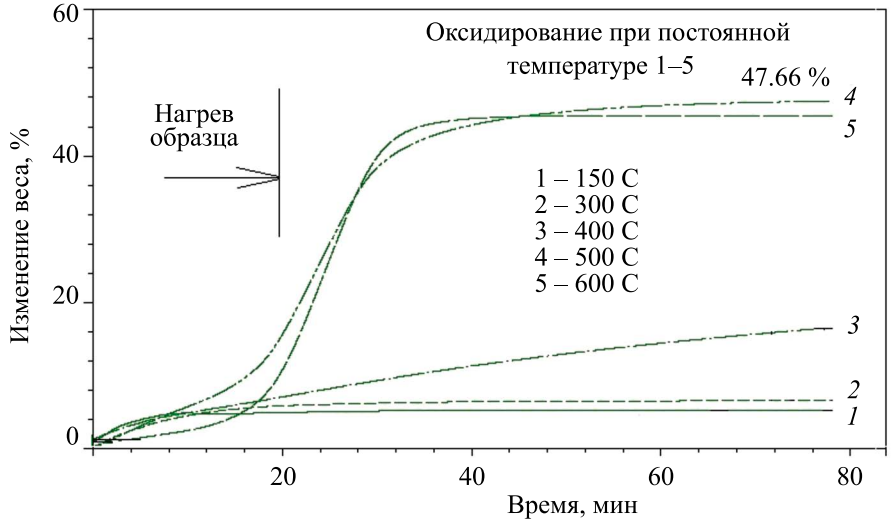


Рис. 1. Термогравиметрический анализ процессов оксидирования порошка частиц железа [22].

связанной с формированием неоднородного слоя оксидных зерен. Из этого слоя под большим увеличением наблюдаются вертикально выступающие ростки нанолистьев и усов (рис. 2а). Образец, оксидируемый при 400°C показал практически неизменную скорость оксидирования. Очевидно, что оксидный слой, формирующийся на поверхности частиц по линейному закону не являлся плотным, и процесс протекал с минимальными диффузионными затруднениями, что характерно для окисления с ростом сильно дефектного или пористого оксидного слоя. Особенностью образцов окисленных при 500°C и выше был четко наблюдаемый рост преимущественно вертикально ориентированных нанолистьев (nanobelts) и наноусов (nanowires), формирующих с ростом времени и температуры окисления “шевелюру” наноусов (рис. 2б).

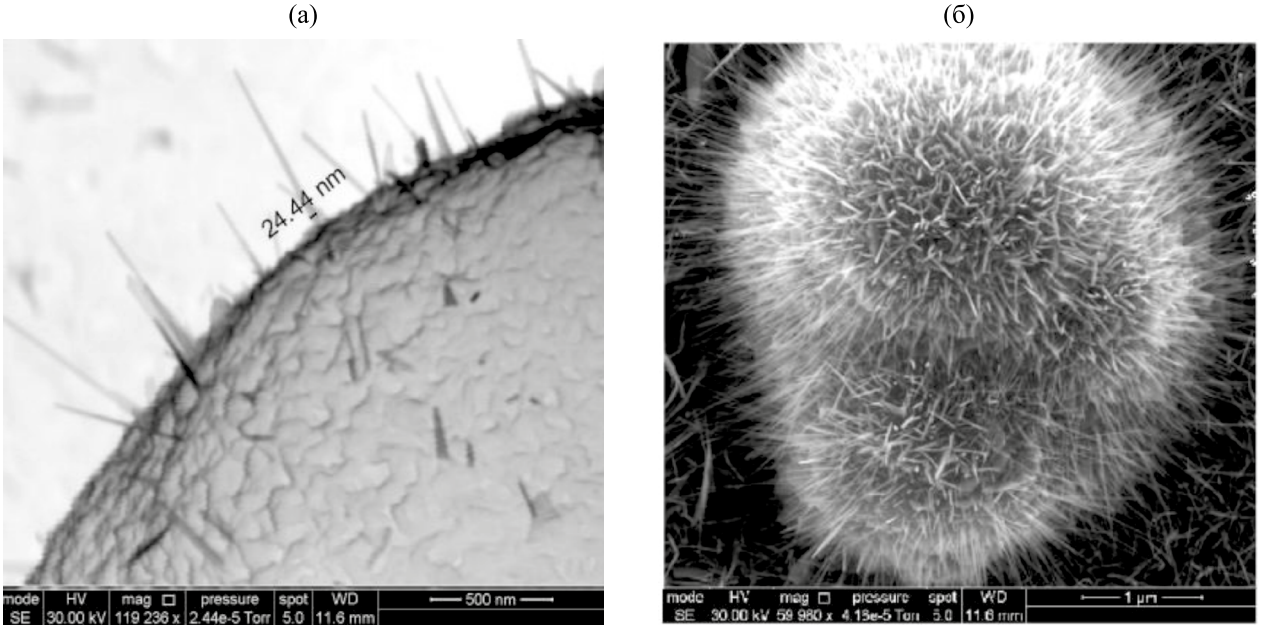


Рис. 2. Металл-оксидные короначастицы железа, полученные термическим окислением частиц железа при различных температурах: а – начальные стадии депассивации при 300°C, б –окисление при 600°C с развитым ростом гематитовой “шевелюры”.

Поверхностная плотность усов заметно росла с температурой и временем оксидирования.

Зависимости прироста массы для нанопорошка при установившихся температурах 500°С, 600°С характеризуются линейными участками с высокой начальной скоростью (рис. 2), что также можно сопоставить с формированием дефектного или пористого оксида.

Дальнейший нагрев (рис. 2) не приводил к существенному изменению массы образца, что было связано с полным окислением частиц.

На рис. 3. приведены полученные в настоящей работе оцифрованные, накопленные и сглаженные спектры КР с микроучастка поверхности (100 мкм^2) с окисленнами частицами железа после термооксидирования при температурах 200°–500°С. Регистрация спектров КР при предельной форусировке зондирующего излучения на отдельную частицу требовала ограничения интенсивности возбуждающего лазера (для предотвращения лазерно-термические эффектов). Это приводило к существенному росту шумовой компоненты регистрируемых спектров КР. Поэтому для обработки полученных спектров использовалось ограничение шума путем накопления сигнала и результирующего усреднения регистрируемых спектров по времени регистрации. Поскольку процесс окисления при этом не прекращался, оптимальное усреднение достигалось с результирующим уширенем полос КР.

Наблюдаемые в обзорных спектрах полосы поглощения соответствуют различным фазам окислов железа [12, 13]. В низкочастотной области спектра доминируют полосы 221 см$^{-1}$, 290 см$^{-1}$, 400–411 см$^{-1}$ и слабые полосы 490–501 см$^{-1}$ и 600–611 см$^{-1}$, которые можно отнести к гематитовой фазе, что подтверждает выводы работ

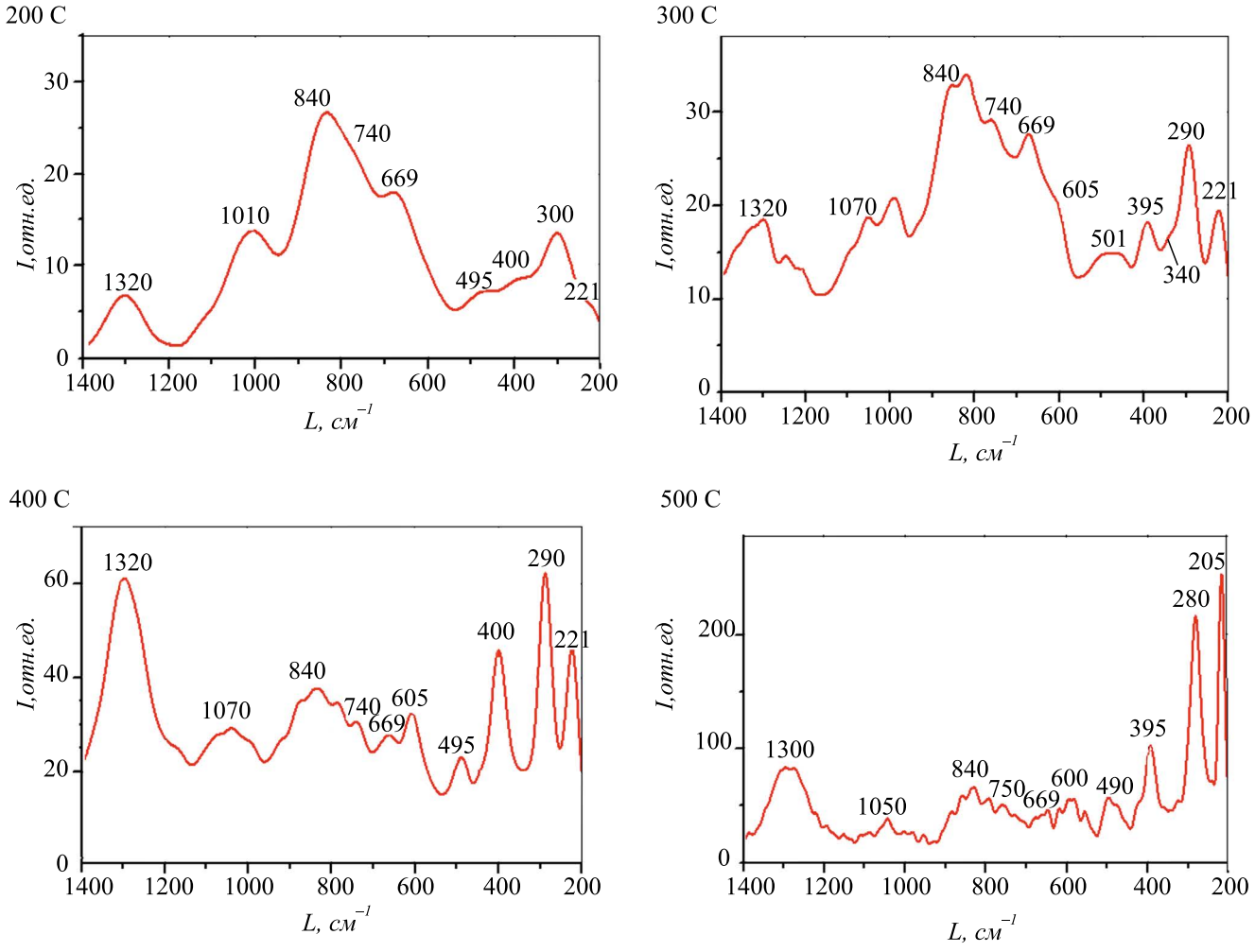


Рис.3. Накопленные и сглаженные спектры КР поверхности оксидного слоя на микроучастке образца (10*10 мкм), полученного программируемым термооксидированием при температурах 200°–600°С.

[14, 15, 11, 10] о гематитовой природе регистрируемых в отожженных частицах железа 1-мерных наноструктур. В более высокочастотной области спектра наблюдается более интенсивная полоса 669 $см^{-1}$, которую можно отнести к магнетитовой фазе [16]. Широкая полоса 1010–1070 $см^{-1}$ является низкоинтенсивной полосой гематита [12, 13]. В спектрах присутствует интенсивная полоса 840 $см^{-1}$, выяснение причин появления которой требует дополнительных исследований. Широкая полоса 840 $см^{-1}$ может быть связана как с возбуждением магнона в гематите [17–32], так и с комбинационным рассеянием от стеклянной подложки [33]. Падение интенсивности полосы с температурой (рис. 3) видимо говорит в пользу второй причины – "зарастания" освещенной поверхности стекла оксидным слоем и результирующим падением КР от стекла.

С точки зрения структурной интерпретации спектров КР и их сопоставления с известными оксидами железа, спектры показали (рис. 3) набор резких комбинационных полос 221, 290, 411, 501, 611, 669, 1070 и 1320 $см^{-1}$, которые (кроме пика 669 $см^{-1}$) можно сопоставить с фазой гематита. Действительно, гематит α-Fe_2O_3 относится к кристаллической пространственной группе D^6_{3d} и, в соответствии с симметрией кристалла в спектрах комбинационного рассеяния α-Fe_2O_3 проявляет семь полос КР [14]. Эти семь полос относятся к двум видам симметрии A_{1g} и пяти видам симметрии E_g. Полосы комбинационного рассеяния 221 и 501 $см^{-1}$ соответствуют видам симметрии A_{1g}, а полосы комбинационного рассеяния 290, 411 и 611 $см^{-1}$ относятся к симметрии E_g.

Полосу 669 $см^{-1}$ и два небольших пика 340 и 527 $см^{-1}$ могут быть отнесены к модам A_{1g}, T_{2g} и E_g для Fe_3O_4 соответственно [16]. Несмотря на то, что широкая полоса 669 $см^{-1}$ как правило приписывается магнетиту Fe_3O_4, в некоторых работах данный пик обнаруживался и в соединениях α-Fe_2O_3 [18], где предполагалось, что этот пик соответствует запрещенной рамановской моде LO *Eu*. Предполагается, что причина появления запрещенной полосы LO *Eu* связана с разупорядочиванием и нарушением свойств симметрии для рассеяния LO-фонона [19, 20]. Действительно, структурный беспорядок может быть обнаружен в твердых растворах или на поверхности некоторых наноструктур. Очевидно, именно неупорядоченность поверхности 1-мерного металл-оксидного наноматериала может приводить к нарушению свойств симметрии рассеяния LO-фонона.

В отличие от гематита (α-Fe_2O_3) и магнетита (Fe_3O_4), полосы маггемита (γ-Fe_2O_3) не очень четко определены, и ширина полосы, по-видимому, зависит от подготовки образца, поскольку она напрямую связана со степенью кристалличности материала [16]. Тем не менее рамановский спектр маггемита может быть охарактеризован пятью весьма широкими полосами 350 $см^{-1}$, 512 $см^{-1}$, 664 $см^{-1}$, 726–740 $см^{-1}$, 1330 $см^{-1}$ [12, 21].

Пик 1320–1330 $см^{-1}$ может быть второй гармоникой пика гематита 611 $см^{-1}$. Однако возникает вопрос, почему интенсивность полосы второй гармоники 1320 $см^{-1}$ больше, чем интенсивность пика 611 $см^{-1}$ (интенсивность второй гармоники должна быть меньше интенсивности первой рамановской полосы). Очевидно, в полосе 1320 $см^{-1}$, регистрируется суммарная интенсивность 2 полос: 2 гармоники гематита и маггемита.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные спектры образцов показывают наличие оксидов железа, процентное содержание которых закономерно увеличивается с повышением температуры отжига. Очевидно, с ростом температуры поверхность металла покрывается все большим количеством кристаллических оксидов железа: гематитом (α-Fe_2O_3) , магнетитом (Fe_3O_4) и маггемитом γ-Fe_2O_3.

Поверхностное окисление железа в присутствии кислородсодержащей атмосферы при 100°–300°C как правило приводит к образованию слоя оксида железа в виде Fe_3O_4 и Fe_2O_3 [12, 22]. В нашем случае преимущественно наблюдаемой фазой является Fe_3O_4 (γ-Fe_2O_3), что наблюдается для спектров КР образца, отожженного при 100°–300°C. Кроме того, при этой температуре также регистрируются пики, относящиеся к E_g колебательным модам α-Fe_2O_3, хотя их относительная интенсивность невелика.

При росте температуры от 200° до 300°C интенсивность пика магнетита падает, а пика маггемита растет, что объясняется тем, что магнетит Fe_3O_4 превращается в наиболее термодинамически стабильную фазу окисла железа – гематит (α-Fe_2O_3) через промежуточную стадию образования маггемита (γ-Fe_2O_3) [12]:

$$Fe_3O_4 \xrightarrow{\geqslant 200^\circ C} \gamma\text{-}Fe_2O_3 \xrightarrow{\geqslant 400^\circ C} \alpha\text{-}Fe_2O_3 \qquad (1)$$

Эти превращения в условиях окружающей среды хорошо изучены. Первое превращение, то есть из Fe_3O_4 в γ-Fe_2O_3, начинается при достаточно умеренной температуре 150°–200°C, предположительно из-за их сходных кристаллических структур. Фазовое превращение γ-Fe_2O_3 в α-Fe_2O_3 требует более высокой температуры, так как их кристаллические структуры совершенно различны.

Отжиг при 200°C связан с упорядочением оксидной структуры (рис. 2, 3). Это подтверждается тем, что помимо основной полосы магнетита 669 $см^{-1}$ удается идентифицировать два низкоинтенсивных пика 290–300 $см^{-1}$ и 400–411 $см^{-1}$, связанных с наличием частично окисленного магнетита в виде гематита, хотя при данной температуре его количество незначительно. Что касается возможности низкотемпературного формирования маггемита, считается, что при температурах ниже 150–200°C это маловероятно [12]. Однако при температуре 200°C зарегистрированы полосы как магнетита (669 $см^{-1}$), так и слабая полоса маггемита (730–740 $см^{-1}$) (рис. 3). Но маггемит по уравнению (1) формируется из магнетита при температурах выше 200°C [12], поэтому остается предположить, что в нашем случае для наноразмерных оксидных материалов формирование маггемита из магнетита начинается при более низких температурах. Действительно, окисление магнетита до маггемита может протекать с невысокой скоростью и при комнатной температуре. Однако ниже 150°–200°C отмечается кинетическое торможение окислительной реакции вследствие перестройки кристаллической решетки γ-Fe_2O_3 в решетку α-Fe_2O_3. Поэтому первые заметные признаки окисления магнетита наблюдаются при 150°–200°C, когда подвижность частиц является достаточной для их перемещения в кристаллический решетке. Однако заметное окисление начинается только при 300°–400°C. Выше 500°–600°C скорость окисления магнетита довольно высокая и уже может образоваться чистый гематит.

Действительно, при температурах 150°–200°C и даже ниже могут протекать локализованные на поверхности сферических частиц железа топохимические реакции формирования маггемита γ-Fe_2O_3 из магнетита Fe_3O_4. Реакция (1) является экзотермической [23, 24], что может приводить к росту температуры в локальных точках поверхности частиц и результирующему ускорению реакции. Кроме того в [25, 26] было показано, что с падением размеров наночастиц магнетита скорость первой реакции уравнения (1) существенно растет, что связано с ослаблением диффузионных ограничений данных реакций. Более того, в [24] методами TG/DTG/DSC – оксидирования было прямо показано, что преобразование магнетита в маггемит может начинаться в процессе низкотемпературного отжига (80°–150°C) наночастиц магнетита на воздухе. В настоящее время экспериментально доказана возможность прямого формирования при данной температуре тонкого подслоя γ-Fe_2O_3 на границе магнетита и α-Fe_2O_3. Дискуссия по данному вопросу началась очень давно [27]. Электрохимическое доказательство наличия слоя γ-Fe_2O_3 между магнетитом и α-Fe_2O_3 было предложено еще в [28]. В работе [29] регистрировалось формирование тонкого промежуточного слоя γ-Fe_2O_3 между магнетитом и α-Fe_2O_3 (350C, 20 Торр, 2 ч). При этом основным компонентом оксидного слоя был α-Fe_2O_3. Исходя из наших ранних данных ИК-спектроскопии [30] также можно заключить о наличии тонкого слоя фазы γ-Fe_2O_3 при атмосферном низкотемпературном окислении железа.

Дальнейшее окисление частиц железа при более высоких температурах приводит к образованию кристаллического Fe_3O_4, его трансформации в маггемит и далее в фазу α-Fe_2O_3.

В целом полоса фазы маггемита (γ-Fe_2O_3) растет только до 300°C (рис. 3), а его количество, по-видимому, практически не меняется при 400°C. Сравнивая полосы, описывающие магнетит и гематит, можно видеть, что превращение магнетита-маггемита в кристаллический гематит начинается при температурах от 300°C до 400°C, но полное превращение не происходит при 500°C. Полоса с волновым числом 669 $см^{-1}$ (присущая магнетиту) регистрируется для образцов, отожженных не только при 200°–300°C, но и с небольшой интенсивностью – при 400°C и даже при 500°C. Поэтому можно предположить, что железо, поступающее из металлического ядра частицы к внутренней границе металл-оксид медленно окисляется до магнетита Fe_3O_4 и далее до маггемита γ-Fe_2O_3. Полное превращение магнетита и маггемита в гематит происходит при температурах выше 500°C, что хорошо согласуется с данными фазовых переходов оксидов железа [31].

Для проверки сделанных предположений об изменении соотношения оксидных фаз в оксидном слое на окисляемой частице использовали изменения относительных интенсивностей КР-полос поглощения индивидуальных фаз окислов в полученных спектрах для различных температур окисления. На рис. 4 приведены рассчитанные

из спектров (рис. 3) кривые соотношения интенсивностей полос магнетита (669 $см^{-1}$), маггемита (740 $см^{-1}$) и гематита (221 $см^{-1}$) при разных температурах. Видно, что максимальная скорость роста фазы магнетита реализуется при температуре 300°C Далее скорость роста фазы магнетита при 300–400°C тормозится и падает, окисление идет преимущественно за счет роста фазы гематита. Существенно, что начало падения интенсивности полосы магнетита совпадает по температуре (200°–300°C) с началом роста маггемитовой и гематитовой фаз. Очевидно в интервале температур 200°–300°C реализуется падение толщины подслоя магнетита, связанное с реакцией окисления магнетита до маггемита. Фаза маггемита в свою очередь окисляется до гематита. При этом постоянное содержание фазы маггемита поддерживается в динамическом равновесии реакциями окисления магнетита и маггемита. Очевидно, α-Fe_2O_3 быстро формируется на поверхности в виде микрокристаллитов и растет на поверхности зерен Fe_3O_4 за счет трансформации магнетита через промежуточный слой маггемита [32].

Очевидно при термической обработке при 300°C и выше формируемые микрокристаллиты гематита растут в радиальном направлении как 1-мерные кристаллиты-нанонити гематита, формирующие корону, что сопровождается депассивацией и ускорением роста оксидного слоя. Причина радиального роста наноусов гематита при окислении железа может быть связяня связана с автолокализацией топохимической реакции формирования маггемита на межфазной границе магнетит-гематит и механохимическим ускорением транспорта металла в растущие вискеры гематита за счет перепада внутренних напряжений в растущем оксидном слое.

С ростом температуры и времени оксидирования частицы железа трансформируются в многослойные металл-оксидные короночастицы, состоящие из металл-оксидного ядра и короны вытянутых кристаллических α-Fe_2O_3 наноусов, растущих перпендикулярно к поверхности частиц. Рост наноусов гематита продолжается до полного окисления металлического ядра.

ВЫВОДЫ

Методом спектроскопии комбинационного рассеяния исследованы морфология и состав металл-оксидных частиц железа диаметром 0.5 – 1 мкм на стеклянной подложке после термического окисления в диапазоне температур 100–600°C в нормальных атмосферных условиях. Согласно полученным экспериментальным результатам, состав оксидной оболочки, покрывающей частицы железа, существенно изменяется с изменением температуры отжига. Термообработка при 100°–300°C приводит к преимущественному образованию на поверхности частиц железа смеси Fe_3O_4 и γ-Fe_2O_3, с небольшим количеством α-Fe_2O_3, а отжиг при более высоких температурах приводит к дальнейшему окислению железа, а также фазовому превращению Fe_3O_4 и γ-Fe_2O_3 в наиболее термодинамически стабильную форму оксида железа α-Fe_2O_3.

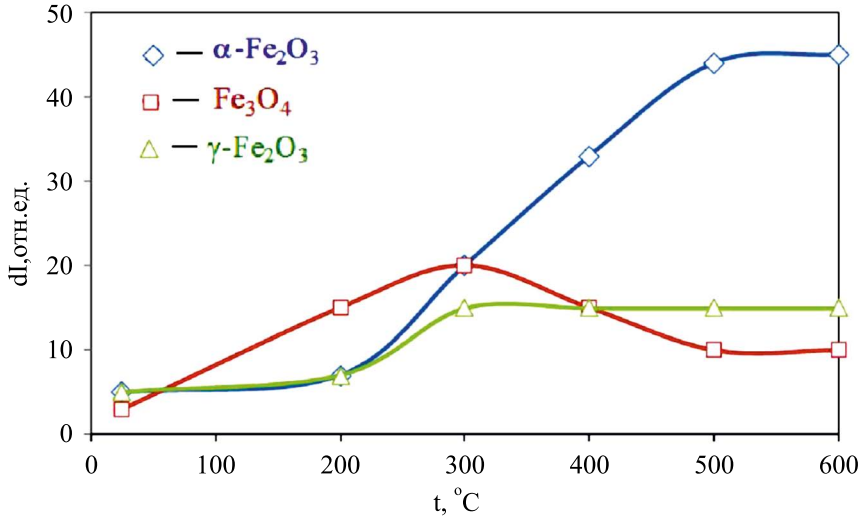


Рис. 4. Изменение интенсивности спектральных линий гематита α-Fe_2O_3 (221 $см^{-1}$), магнетита Fe_3O_4 (669 $см^{-1}$) и маггемита γ-Fe_2O_3 (740 $см^{-1}$) с температурой окисления частиц железа.

При термической обработке при 300°С и выше наблюдается локализация реакции формирования гематита: из сферических микрочастиц железа в радиальном направлении начинают расти 1-мерные нанонити гематита, формирующие корону, что сопровождается депассивацией и ускорением роста оксидного слоя. Предположено, что причина радиального роста наноусов гематита при окислении железа связана с автолокализацией топохимической реакции формирования маггемита на межфазной границе магнетит-гематит и механохимическим ускорением транспорта металла в растущие вискеры гематита за счет перепада внутренних напряжений в растущем оксидном слое.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ogale S.B. (ed.)*. Thin films and heterostructures for oxide electronics. – Springer Science & Business Media, 2005.
2. *Andrievskii R.A.* // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2013. V. 49. № 5. P. 528–540.
3. *Продан Е.А., Павлюченко М.М., Продан С.Л.* Закономерности топохимических реакций. Минск: “Наука и техника”, 1976. 264 с.
4. *Popp J., & Mayerhöfer T. (Eds.)*. Micro-Raman Spectroscopy: Theory and Application. Walter de Gruyter GmbH & Co KG. 2020.
5. *Котенев В.А.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2023. Т. 59. № 1. С. 73–79.
6. *Kotenev V.A., Vysotskii, V.V.* // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2019, V. 55, P. 880–887.
7. *Kotenev V.A., Zhorin V.A., Kiselev M.R., Vysotskii V.V., Averin A.A., Roldugin V.I., Tsivadze A.Yu.* // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2014. V. 50. № 6. P. 792–796.
8. *Golgoon A., Aliofkhazrae M. , Toorani M.* // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2018. V. 54. P. 192–221.
9. *Петрунин М.А., Максаева Л.Б., Юрасова Т.А., Рыбкина А.А., Котенев В.А., Цивадзе А.Ю.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2023. Т. 59. № 6. С. 670–680.
10. *Fu Y., Chen J. , Zhang J.* // Chem. Phys. Lett. 2001. V. 350. P. 491.
11. *Kotenev V.A., Kiselev M.R., Vysotskii V.V., Averin A.A., Tsivadze A.Y.* // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2016. V. 52. № 5. P. 825–831.
12. *Jubb A.M., Allen H.C.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2010. V. 2. № 10. P. 2804–2812. https://doi.org/10.1021/am1004943.
13. *Bersani D., Lotticil P.P., Montenero A.* // J. Raman Spectrosc. 1999. V. 30. P. 355–60.
14. *Srivastava M., Ojha A.K., Chaubey S.* et al. // J. Alloys Compd. 2010. V. 500. P. 206.
15. *Gilbert D.A., Olamit J., Dumas R.K., et al.* // Nat. Commun. 2016. V. 7. P. 11050.
16. *de Faria D.L.A., Venancio Silva S., De Oliveira M.T.* // J. Raman Spectrosc. 1997. V. 28. P. 873–878.
17. *Martin T., Merlin R., Huffman D., Cardona M.* // Solid State Commun. 1977. V. 22. P. 565–567.
18. *Xu Y.Y., Zhao D., Zhang X.J., Jin W.T., Kashkarov P., and Zhang H.* // Physica E. 2009. V. 41. P. 806.
19. *McCarty K.F.* // Solid State Communications. 1988. V. 68. P. 799.
20. *Chernyshova I.V., Hochella M.F. , Madden A.S.* // Phys.Chem. Chem. Phys. 2007. V. 9. P. 1736.
21. *Hanesch M.* // Int. J. Geophys. 2009. V. 177. P. 941–948.
22. *Wang C.M., Baer D.R., Amonette J.E. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. P. 8824–8832. https://doi.org/10.1021/ja900353f.
23. *Жорин В.А., Киселев М.Р., Котенев В.А.* // Prot. Met. Phys. Chem. Surf.. 2020. V. 56. № 4. In press.
24. *Stoia M., Istratie R., Pacurariu C.* // J. Therm. Anal. Calorim. // Publ. on-line 24 March 2016, https://doi.org/10.1007/s10973–016–5393-y
25. *Khan U.S., Amanullah, Manan A. et al.* // Materials Science-Poland. 2015. V. 3. P. 278–285.
26. *Mürbe J., Rechtenbach A., Töpfer J.* // Materials Chemistry and Physics. 2008. V. 110. № 2–3. P. 426–433.
27. Окисление металлов. Под ред. Бенара Ж.. М.: Металлургия. 1969. Т. 2. 444с.
28. *Sewell P.B., Cohen M.* // J. Electrochem. Soc. 1964. V. 111. P. 508.
29. *Ramasubramainan N., Sewell P.B., Cohen M.* // J. Electrochem. Soc. 1968. V. 115. N1. P. 12.
30. *Kotenev V.A., Sokolova N. P., Gorbunov A. M., A. Yu. Tsivadz*e // Protection of Metals. 2007. V. 43. № 6. P. 567–571.
31. *Cornell R.M., Schwertmann U.* The iron oxides. Structure, properties, reactions, occurrences and uses. Weinheim, Germany: Wiley-VCH. 2003.
32. Kotenev V.A. // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2018. V. 54. P. 969–975.
33. *Velde B. and Couty R.* // Journal of Non-Crystalline Solids. 1987. V. 94. P. 238–250.
34. *Lee J-H.* // Sensors and Actuators. 2009. V. B140. P. 319–336.

ФИЗИКОХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ЗАЩИТА МАТЕРИАЛОВ, 2024, том 60, № 3, с. 249–255

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 546.654+544.723.54

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ НАНОЧАСТИЦ ФТОРИДА ЛАНТАНА 4-(2-ПИРИДИЛАЗО)РЕЗОРЦИНОМ[1]

© 2024 г. А. В. Сафронихин [a] *, Г. В. Лисичкин [a]

[a] Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
Ленинские горы, д. 1, стр. 3. Москва, 119991 Россия
**e-mail: safronikhin@yandex.ru*

Поступила в редакцию 29.08.2023 г.
После доработки 10.02.2024 г.
Принята к публикации 25.07.24 г.

В работе исследовано взаимодействие 4-(2-пиридилазо)резорцина (ПАР) с наночастицами LaF_3 в водной среде. Изучена кинетика сорбции ПАР, получена изотерма сорбции ПАР при 20°С. Из данных сорбции, применяя адсорбционную модель Фрумкина – Фаулера – Гугенгейма, рассчитаны величина энергии латеральных взаимодействий адсорбированных на поверхности LaF_3 молекул ПАР и величина энергии их сорбции. На основании сорбционных и спектральных данных предложена структура привитого слоя молекул ПАР на поверхности наночастиц LaF_3.

Ключевые слова: фторид лантана, 4-(2-пиридилазо)резорцин, модифицирование поверхности, адсорбция, уравнение Фрумкина – Фаулера – Гуггенгейма, латеральные взаимодействия

DOI: 10.31857/S0044185624030032, **EDN**: MEQHYH

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы активно исследуются процессы химического модифицирования поверхности малых частиц солей металлов. Такие модифицированные частицы применяются как квантовые точки (сульфиды металлов [1, 2]), агенты для медицинской диагностики (биовизуализация, томография) и терапии (радиотерапия, фотодинамическая терапия, доставка лекарств) [3–7], синтетические биоматериалы (гидроксиапатит [8]) и др. В качестве модификаторов поверхности обычно используют органические соединения, с помощью которых можно регулировать форму и размеры формирующихся частиц, процессы их агрегирования [9, 10], лиофильность, биосовместимость, а также изменять их трибологические [11] и оптические свойства (вызывать люминесценцию или усиливать уже присущую частицам люминесценцию, например, за счет эффекта антенны) [12, 13].

В отличие от процессов модифицирования поверхностей оксидов, углеродных материалов, органических полимеров, основанных, как правило, на формировании ковалентной связи между молекулой модификатора и поверхностью частицы, процессы модифицирования поверхности частиц солей металлов изучены мало. В случае солей металлов одним из основных путей химического модифицирования поверхности может быть образование комплексов молекул модификатора с ионами металла на поверхности частиц [14]. Ранее нами было показано, что на поверхности частиц LaF_3 и EuF_3 4-(2-пиридилазо)резорцин (ПАР) образует комплексы с ионами La^{3+} [15] and Eu^{3+} [16–17] соответственно. ПАР (Рис. 1) представляет собой удобную модель органического модификатора, так как сам лиганд и его комплексы с ионами редкоземельных элементов (РЗЭ) окрашены и имеют полосы поглощения с максимумами при 405 нм и 520

[1] Работа выполнена в рамках государственного задания, тема № 121031300092–6.

нм (в случае комплекса с La(III)) соответственно [15], что позволяет применять спектральные методы исследования.

Цель настоящей работы состоит в выявлении особенностей химического модифицирования поверхности нанокристаллов фторида лантана в водной среде и установлении строения адсорбционного слоя.

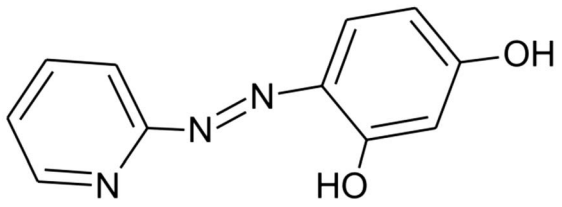


Рис. 1. Структура молекулы 4-(2-пиридилазо) резорцина.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использованы $La(CH_3COO)_3 \cdot 1.5H_2O$ (х.ч.), NaF (х.ч.), 4-(2-пиридилазо)резорцин (ч.д.а.). Боратный буфер (pH 9.2) готовили из $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ (х.ч.). Синтез наночастиц LaF_3 проводили, взяв за основу опубликованную методику [15]: 10 мл 0.51 М водного раствора $La(CH_3COO)_3$ и 10 мл 1.53 М водного раствора NaF добавляли одновременно по каплям в 30 мл воды при 20°C и постоянном перемешивании. После окончания добавления реагентов реакционная смесь перемешивалась еще в течение 30 мин. С помощью центрифуги (скорость вращения — 8000 об/мин, время вращения — 15 мин) выделен белый порошок, который был промыт несколько раз водой и высушен на воздухе. Фазовый состав продукта определяли методом РФА на дифрактометре ДРОН-3М в диапазоне 2θ от 20° до 70°, используя излучение Co Kα (λ = 0.179021 нм). Изображения синтезированных частиц были получены методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе LEO912 AB OMEGA. Удельная поверхность порошка была рассчитана методом Брунауэра — Эммета — Теллера (БЭТ) по сорбции азота при –196°C на анализаторе Gemini VII (Micromeritics).

Кинетику сорбции 4-(2-пиридилазо)резорцина (ПАР) изучали при 20°C и pH 9.2 (боратный буфер) по следующей методике. К 0.01 г синтезированного LaF_3 добавляли 2 мл боратного буфера, 7.6 мл дистиллированной воды и 0.4 мл $2.35 \cdot 10^{-5}$ М раствора ПАР. Полученную систему интенсивно перемешивали в течение необходимого периода времени (время сорбции варьировали до 120 ч), после чего частицы LaF_3 отделяли от раствора. Концентрацию несвязанного ПАР в растворе определяли спектрофотометрическим методом на спектрофотометре Jenway 6310 (Bibby Scientific Ltd.) по интенсивности полосы поглощения при 405 нм.

Сорбцию ПАР на поверхности частиц LaF_3 проводили при 20°C следующим способом. К 0.01 г LaF_3 добавляли 2 мл боратного буфера, необходимый объем $1.84 \cdot 10^{-3}$ М раствора ПАР и воду до общего объема системы 10 мл. Систему перемешивали в течение 72 ч, далее отделяли раствор от осадка с помощью центрифуги TG16WS (Xiangyi Instrument), скорость вращения 8 000 об/мин, время центрифугирования 5 мин. Концентрацию несвязанного ПАР определяли так же, как и в кинетических экспериментах. Величину сорбции ПАР Γ(ммоль/г) рассчитывали по формуле:

$$\Gamma = \frac{1000V\left(C_0 - C_{\text{равн}}\right)}{m}, \qquad (1)$$

где C_0 — исходная концентрация ПАР в системе до сорбции, моль/л; $C_{\text{равн}}$ — концентрация несвязанного ПАР в системе после сорбции, моль/л; V – объем системы, л; m – масса LaF_3, г.

Регистрацию спектров поглощения образцов LaF_3 до и после сорбции ПАР проводили в глицерине на спектрофотометре Jenway 6310. Спектры диффузного отражения сухих образцов LaF_3 до и после сорбции ПАР регистрировали на колориметре Спектротон (ОКБА НПО Химавтоматика).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Данные РФА полученного порошка (рис. 2а) указывают на то, что он состоит из частиц LaF_3, обладающих гексагональной структурой (JCPDS 32–0483) и средним размером области когерентного рассеяния 16 нм. Как следует из изображения, полученного методом ПЭМ, образец представляет собой отдельные частицы гексагональной формы размером 5–20 нм (рис. 2б). Величина удельной поверхности $S_{\text{уд}}$ синтезированного LaF_3, рассчитанная с помощью метода БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота при –196°C, составила 23 ± 2 м^2 г$^{-1}$.

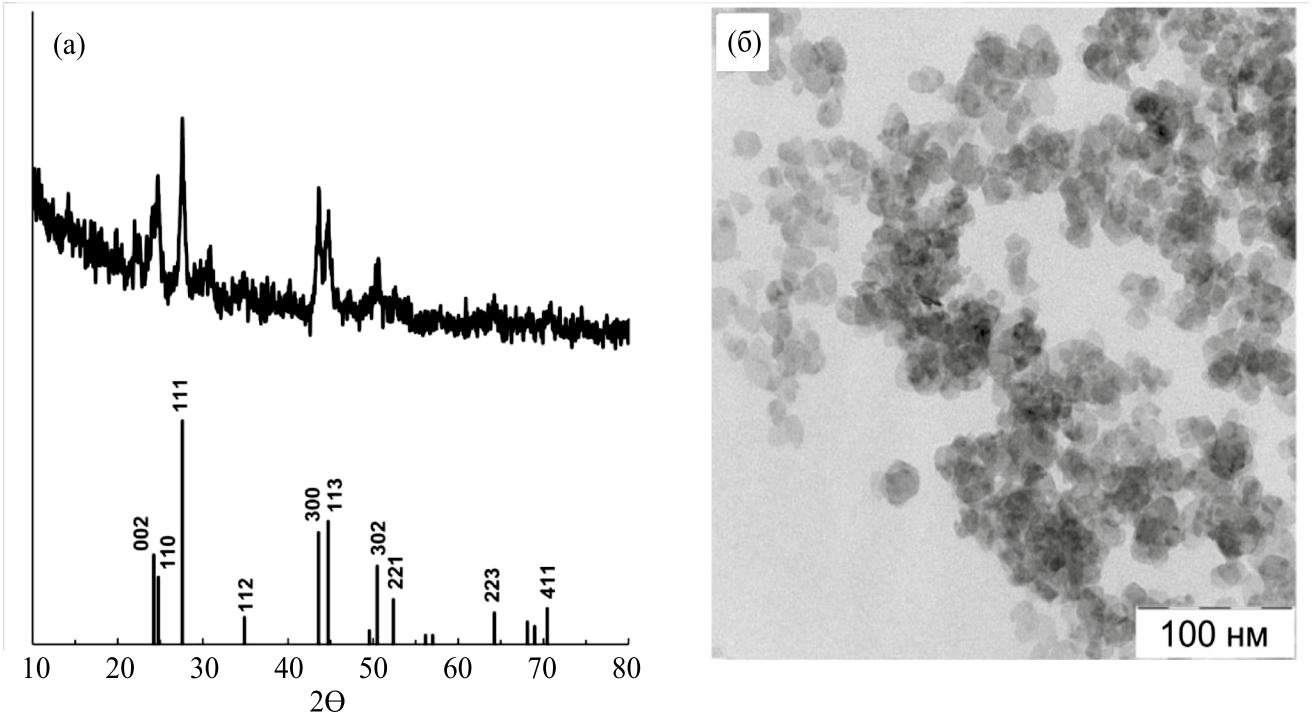


Рис. 2. Рентгеновская дифрактограмма синтезированного LaF_3 (а) и его изображение, полученное методом просвечивающей электронной микроскопии (б).

Изучение кинетики взаимодействия ПАР с частицами LaF_3 в водной среде показало (рис. 3), что равновесие в системе при 20°С достигается в течение 72 ч. При этом уменьшение количества ПАР в растворе (степень связывания ПАР), вызванное его сорбцией на поверхности LaF_3, составляет 21%. Таким образом, продолжительность всех экспериментов по сорбции составляла 72 ч.

На основании полученных экспериментальных данных была построена графическая зависимость сорбции (Γ, ммоль/г) ПАР от равновесной концентрации ($C_{равн}$, моль/л) ПАР (рис. 4а). Полученная зависимость может быть отнесена к классу изотерм L-3 (класс Лэнгмюра), имеющих сигма-образную форму и представляющих наиболее общий класс изотерм. На полученной кривой можно выделить три участка. Первый — восходящий участок в диапазоне концентраций $C_{равн}$(ПАР) $< 8.5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, переходящий во второй, горизонтальный участок. В соответствии с теорией сорбции первый участок кривой соответствует формированию монослоя сорбата на поверхности твердого тела. Завершение заполнения монослоя выражается выходом изотермы на плато. Затем на изотерме сорбции следует третий, восходящий участок, который может быть вызван

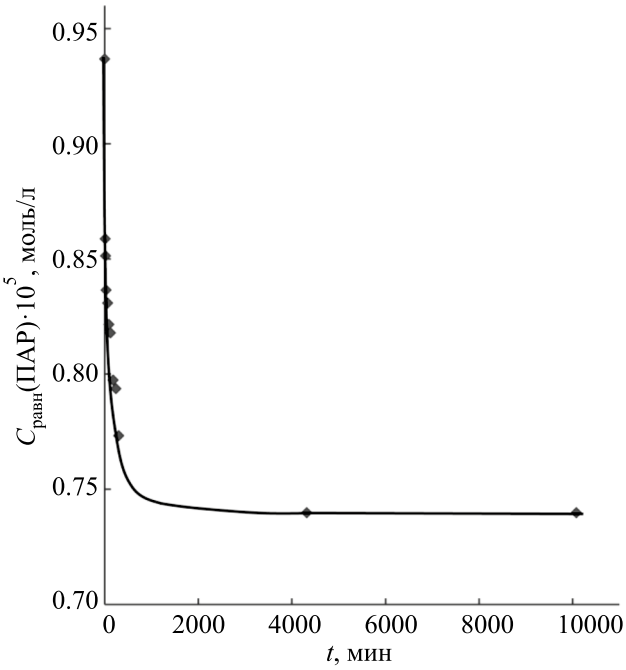


Рис. 3. Кинетическая кривая расходования 4-(2-пиридилазо)резорцина при 20°С и pH 9.18 (боратный буфер) в водной системе объемом 10 мл с концентрацией 4-(2-пиридилазо)резорцина $9.4 \cdot 10^{-6}$ моль/л и содержащей 0.01 г LaF_3.

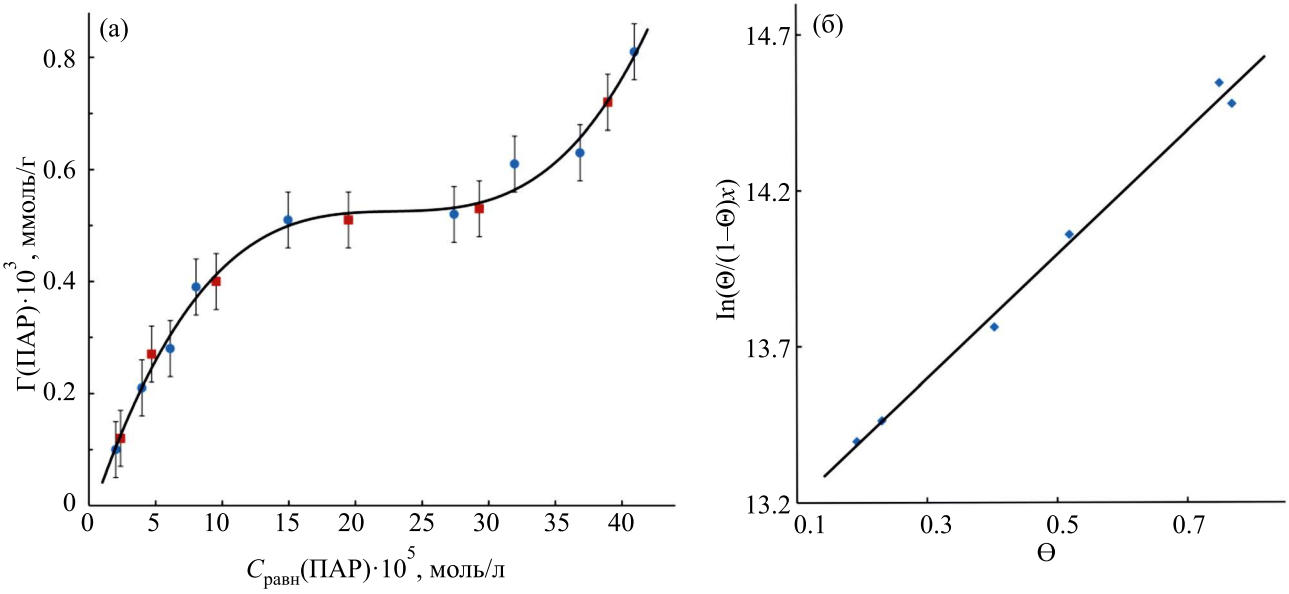


Рис. 4. Зависимость сорбции 4-(2-пиридилазо)резорцина на поверхности частиц LaF_3 от равновесной концентрации 4-(2-пиридилазо)резорцина в водном растворе при pH 9.18 (боратный буфер) и 20°C, разными значками показаны данные двух сорбционных экспериментов, (а) и линеаризация начального участка сорбционной кривой по уравнению Фрумкина — Фаулера — Гугенгейма (б).

перестройкой монослоя, связанной с его уплотнением и сопровождаемой дополнительной сорбцией сорбата, и полислойной сорбцией, обусловленной взаимодействием сорбат — сорбат.

Наличие плато (второй участок сорбционной кривой) позволяет рассчитать емкость монослоя ПАР на поверхности частиц LaF_3 q_m, которая составляет $5.2\cdot10^{-6}$ моль/г. Это небольшая величина, из чего можно заключить, что на поверхности частиц LaF_3 присутствует относительно немного доступных для комплексообразования ионов La(III)). Первый (восходящий) участок изотермы сорбции свидетельствует о наличии латеральных взаимодействий между адсорбированными молекулами ПАР. Для определения энергии таких взаимодействий было применено уравнение Фрумкина — Фаулера — Гугенгейма [17, 18]:

$$Kx = \frac{\theta}{(1-\theta)} e^{\left(\frac{-2w\theta}{RT}\right)} \qquad (2)$$

где K – константа адсорбционного равновесия, x – мольная доля сорбтива в растворе при достижении равновесия, θ – степень заполнения поверхности адсорбатом, w – энергия латеральных взаимодействий адсорбата (Дж/моль), R – газовая постоянная (8.31 Дж/(моль K)), T – температура (K). Величина x рассчитывается как отношение равновесной концентрации сорбтива ($C_{равн}$, моль/л) к концентрации воды (55.5 моль/л). Уравнение Фрумкина — Фаулера — Гугенгейма может быть приведено к следующему виду:

$$ln\left(\frac{\theta}{(1-\theta)x}\right) = lnK + \frac{2w\theta}{RT}. \qquad (3)$$

Линеаризация в координатах $ln\left(\frac{\theta}{(1-\theta)x}\right)$ от θ (рис. 4б) позволяет найти значения $\ln K = 13.00$ и $\frac{2w}{RT} = 1.98$. Таким образом, энергия латеральных взаимодействий w между молекулами ПАР на поверхности LaF_3 составляет 2.4 кДж/моль. Значение $w > 0$ указывает на наличие сил притяжения между соседними сорбированными молекулами ПАР [18–19]. Это может быть причиной того, что образовавшиеся на поверхности гетерогенные комплексы ПАР с ионами лантана(III) более стабильны, чем их гомогенные аналоги, что было показано ранее [15]. Стандартная свободная энергия адсорбции $\Delta G_{адс}$, рассчитанная по уравнению [20]:

$$\Delta G_{адс} = -RT\ln K \qquad (4)$$

составила –31.7 кДж/моль.

Полученную изотерму сорбции целесообразно сопоставить с результатами изучения образцов LaF_3 после сорбции спектральными методами. Анализируя спектры поглощения в видимой области суспензий в глицерине порошков LaF_3 до сорбции и после сорбции, которые соответствуют разным участкам кривой сорбции (рис. 5а), можно заключить, что в спектрах всех образцов после сорбции присутствуют полосы поглощения как комплекса ПАР с лантаном(III) (ПАР : La = 1 : 1) при 515–530 нм [21], так и полосы поглощения не связанного в комплекс ПАР (форма H_2L), при 390–400 нм [22]. Таким образом, при взаимодействии ПАР с частицами LaF_3 на их поверхности происходит образование гетерогенных комплексов, сходных по структуре с гомогенными комплексами состава ПАР : La = 1 : 1. Кроме комплексов на поверхности образцов спектрально зарегистрировано присутствие свободных молекул ПАР даже при малых степенях заполнения поверхности (первый, восходящий участок кривой сорбции), то есть в присутствии свободных центров адсорбции. Это указывает на связывание молекул ПАР из раствора с лигандом в составе комплекса. Такие агрегаты могут получаться за счет π – π взаимодействий между пиридиновым и бензольным кольцами разных молекул ПАР. Подобное расположение молекул наблюдается, например, в кристаллах ПАР [23]. В пользу этого предположения говорит и положительная величина энергии латерального взаимодействия между лигандами расположенных рядом гетерогенных комплексов. Тот факт, что ПАР предпочитает собираться в агрегаты, а не образовывать комплексы на свободных центрах адсорбции, не является чем-то уникальным. На реальных поверхностях формирование адсорбционной фазы чаще происходит по кластерному, а не послойному механизму заполнения поверхности и в субмонослойных структурах регистрируются кластеры (агрегаты) молекул адсорбата [24].

В спектре образца, соответствующего плато (второй участок) на изотерме сорбции, интенсивности обеих полос поглощения увеличиваются, что свидетельствует о большем количестве молекул ПАР, связанных как с ионами лантана, так и с молекулами ПАР в составе комплексов. А в образце, соответствующем третьему, восходящему участку изотермы сорбции, увеличивается только интенсивность полосы поглощения не связанного в комплекс ПАР (при 390–400 нм), интенсивность полосы

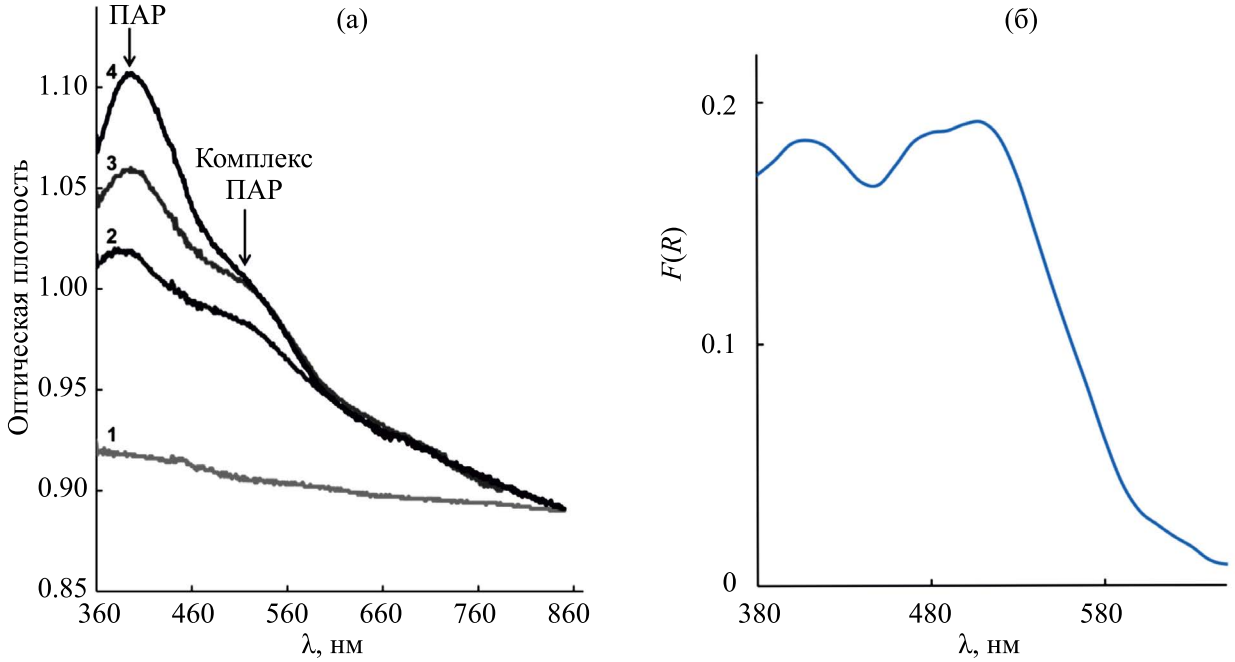


Рис. 5. Спектры поглощения суспензий LaF_3 в глицерине (а), соответствующие разным участкам изотермы сорбции 4-(2-пиридилазо)резорцина: 1 — до сорбции; 2 — первый (восходящий) участок, $\Gamma = 1.0 \cdot 10^{-3}$ ммоль/г; 3 — второй участок (плато), $\Gamma = 3.9 \cdot 10^{-3}$ ммоль/г; 4 — третий (восходящий) участок, $\Gamma = 8.1 \cdot 10^{-3}$ ммоль/г; и типичный спектр диффузного отражения образца LaF_3 после сорбции 4-(2-пиридилазо)резорцина (б).

поглощения гетерогенного комплекса при 515–530 нм сохраняется такой же, как и в спектре образца, соответствующего плато на изотерме сорбции. Это указывает на то, что все центры адсорбции на поверхности частиц LaF_3 заняты (сформированы гетерогенные комплексы ПАР с ионами лантана) и наблюдаемая сорбция связана только с взаимодействием молекул ПАР с лигандами этих гетерогенных комплексов. То есть на поверхности частиц происходит рост молекулярных агрегатов ПАР, что в терминах теории адсорбции можно назвать формированием полислоев.

Полосы поглощения некоординированного ПАР и ПАР в составе гетерогенных комплексов зарегистрированы и в спектрах диффузного отражения сухих порошков LaF_3 после сорбции (рис. 5б). В спектре также можно выделить полосу поглощения в области 470 нм. Она может быть обусловлена гетерогенными комплексами ПАР с искаженной структурой [22]. Искажения структур комплексов на поверхности частиц (рис. 6) могут происходить в связи тем, что комплексы, исследуемые спектроскопией диффузного отражения, находятся на границе раздела фаз твердое тело — газ, а не на границе раздела фаз твердое тело — жидкость, что имеет место в случае регистрации спектров поглощения в видимой области. Поскольку полоса поглощения в области 520 нм в спектрах диффузного отражения LaF_3 после сорбции сохраняется, это свидетельствует о том, что не все гетерогенные комплексы ПАР, формирующиеся со структурой, аналогичной гомогенному комплексу ПАР с ионом лантана, подвергаются искажению при высушивании порошков LaF_3. Это указывает на неравноценность адсорбционных центров на поверхности LaF_3. Очевидно, что ионы La(III), расположенные на вершинах, ребрах и поверхностных дефектах кристаллитов, энергетически и стерически более доступны для комплексообразования, чем ионы La(III) на поверхности граней. В последнем случае у ионов металла может не быть достаточного количества свободных координационных мест, чтобы ПАР участвовал в формировании комплекса как тридентатный лиганд.

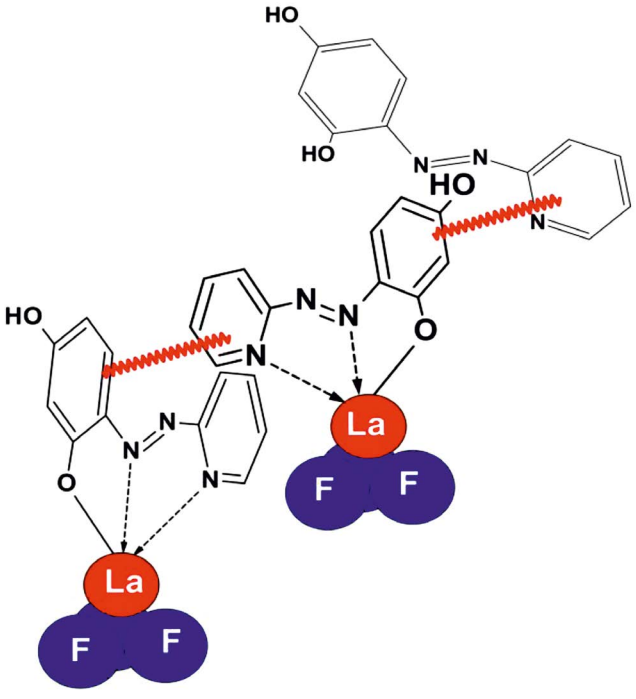


Рис. 6. Схема латеральных взаимодействий несвязанных и связанных с поверхностью LaF_3 молекул 4-(2-пиридилазо)резорцина.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что молекулы 4-(2-пиридилазо) резорцина (ПАР) сорбируются на поверхности наночастиц LaF_3 с образованием гетерогенного комплекса, структура которого близка к структуре гомогенного комплекса ПАР с ионом La(III). Зависимость сорбции от концентрации ПАР хорошо описывается адсорбционной моделью Фрумкина — Фаулера — Гугенгейма. Анализ изотермы сорбции ПАР приводит к выводу о наличии между лигандами близко расположенных друг к другу гетерогенных комплексов латерального взаимодействия с энергией 2.4 кДж/моль, которое вызывает взаимное притяжение этих лигандов. Такие латеральные взаимодействия могут быть причиной более высокой стабильности гетерогенных комплексов La(III) с ПАР по сравнению с их гомогенными аналогами. Совокупность результатов сорбционных экспериментов и спектральных методов анализа указывает на то, что сорбция ПАР на поверхности частиц LaF_3 происходит двумя способами: образование гетерогенных комплексов с ионами La(III) и формирование агрегатов за счет взаимодействия молекул ПАР из раствора с лигандами гетерогенных комплексов. Это свидетельствует о кластерном (островковом) механизме роста слоя модификатора на поверхности частиц. Полученные сведения могут быть использованы при разработке подходов к модифицированию поверхности частиц солей металлов органическими соединениями.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Weilin Du, Lei Liao, Li Yang et al.* // Sci. Rep. 2017. № 7. P. 11451.
2. *Zhezhe Wang, Xinxin Xing, Yue Yang et al.* // Sci. Rep. 2018. № 8. P. 8953.
3. *Cao C., Hong C., Li Y. et al.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 2020. V. 646. P. 1607.
4. *Carniato F., Thangavel K., Tei L., Botta M.* // J. Mater. Chem. B. 2013. № 1. P. 2442.
5. *Evanics F., Diamente P.R., van Veggel F.C.J.M. et al.* // Chem. Mater. 2006. V. 18. № 10. P. 2499.
6. *Gee A., Xu X.* // Surface. 2018. V. 1. № 1. P. 96.
7. *Yin W., Tian G., Ren W. et al.* // Dalton Trans. 2014. V. 43. № 10. P. 3861.
8. *Ivanchenko P., Delgado-López J.M., Iafisco M. et al.* // Sci. Rep. 2017. № 7. P. 8901.
9. *Safronikhin A., Ehrlich H., Lisichkin G.* // J. Alloys Compd. 2017. V. 694. P. 1182.
10. *Martínez-Esaín J., Faraudo J., Puig T. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2018. V. 140. P. 2127.
11. *Wang L., Gao Y., Li Z. et al.* // Lubrication Sci. 2015. V. 27. P. 241.
12. *Safronikhin A., Ehrlich H., Kuzmina N., Lisichkin G.* //Appl. Surf. Sci. V. 307. P. 482.
13. *Khudoleeva V.Yu., Utochnikova V.V., Goloveshkin A.S. et al.* // Dyes Pigm. 2019. V. 160. P. 890.
14. *Safronikhin A.V., Ehrlich H.V., Lisichkin G.V.* // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2014. V. 50. № 5. P. 578.
15. *Safronikhin A.V., Ehrlich H.V., Shcherba T.N., Lisichkin G.V.* // Russ. Chem. Bull. 2011. V. 60. P. 1576.
16. *Safronikhin A., Ehrlich H., Shcherba T. et al.* // Colloid. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspect. 2011. V. 377. P. 367.
17. *Frumkin A.* // Z. Phys. Chem. 1925. V. 116. P. 466.
18. *Afonso R., Gales L., Mendes A.* // Adsorption. 2016. V. 22. № 7. P. 963.
19. *Frumkin A., Damaskin B.* // Pure and Applied Chemistry. V. 15. № 2. P. 263.
20. *de Keizer A., Lyklema J.* // J. Colloid Interface Sci. 1980. V. 75. № 1. P. 171.
21. *Sommer L., Novotna H.* // Talanta. 1967. V. 14. P. 457.
22. *Shi Y., Eyring E.M., van Eldik R.* // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1998. V. 21. P. 3565.
23. *Xiaojie X., Genpei L., Zeying Z., Shenyang T.* // Chem. J. Chinese Universities. 1982. V. 3. № 2. P. 229.
24. *Киселев В.Ф., Козлов С.Н., Зотеев А.В.* Основы физики поверхности твердого тела. М.: Изд-во Московского университета. Физический факультет МГУ, 1999. 284 с.

ФИЗИКОХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ЗАЩИТА МАТЕРИАЛОВ, 2024, том 60, № 3, с. 256–259

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 541.64: 532

ГАЗОПРОНИЦАЕМОСТЬ НАНОКОМПОЗИТОВ ПОЛИМЕР/2D-НАНОНАПОЛНИТЕЛЬ: СТРУКТУРНАЯ ТРАКТОВКА И НАНОЭФФЕКТЫ

© 2024 г. Г. В. Козлов [a], И. В. Долбин [a, *]

[a] ФГБОУ ВО "Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова", Нальчик, Россия
**e-mail: i_dolbin@mail.ru*

Поступила в редакцию 13.05.2024 г.
После доработки 30.06.2024 г.
Принята к публикации 24.08.2024 г.

Предложена структурная модель, позволяющая сделать точное описание газопроницаемости нанокомпозитов полимер/2D-нанонаполнитель. Обнаружена более высокая эффективность нанокомпозитов в снижении газопроницаемости по сравнению с микрокомпозитами. Этот эффект обусловлен сильными межфазными взаимодействиями в случае нанокомпозитов, что выражено в более высоком содержании непроницаемых для газа межфазных областей. Выполнена оценка максимального снижения газопроницаемости при фиксированном содержании нанонаполнителя.

Ключевые слова: нанокомпозит, 2D-нанонаполнитель, структура, газопроницаемость, межфазные эффекты

DOI: 10.31857/S0044185624030049, **EDN**: MEOQYU

ВВЕДЕНИЕ

Надежность и долговечность изделий из металлов являются критическими факторами во многих областях современной промышленности, особенно в авиа-, автомобиле- и судостроении, строительстве, энергетике и т.д. [1]. Поэтому защита металлов от коррозии жизненно необходима для гарантии долговечности деталей и систем, предотвращая этим экономические потери, обусловленные коррозией катастрофы и снижая отрицательное влияние на окружающую среду. Одним из наиболее распространенных методов защиты от коррозии является использование покрытий на металлических поверхностях, которые затрудняют доступ газов и жидкостей, способных активировать процесс коррозии. Очевидно, что такие покрытия должны обладать пониженной газопроницаемостью для активных сред. С этой целью могут применяться пленки полимерных нанокомпозитов, наполненных 2D-нанонаполнителями (графитом, графеном, органоглиной и т.п.) [2–5]. Применение нанонаполнителей обеспечивает извилистый путь диффузии для молекул корродирующего вещества, что повышает общий барьерный эффект таких покрытий [1]. Авторы [1] указали, что отрицательную роль в этом отношении может сыграть агрегация 2D-нанонаполнителей. Поэтому целью настоящей работы является разработка количественной структурной модели газопроницаемости нанокомпозитов, наполненных 2D-нанонаполнителем, на примере нанокомпозитов поликарбонат/графит [6], а также учет эффектов, обусловленных наноразмерной природой этих наполнителей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве матричного полимера использован поликарбонат на основе бисфенола А (ПК) марки Calibre 201–22 производства фирмы Dow Chemical

(США), имеющий показатель текучести расплава (ПТР) 22 г/10 мин при температуре 573 K и плотность 1200 кг/м^3. Среднечисловая и средневесовая молекулярные массы этого сорта ПК, определенные методом массовой газовой хроматографии с калибровкой по полистиролу, были равны 27.1 и 50.4 кг/моль, соответственно. Графит в виде хлопьев с улучшенной поверхностью марки 3775 получен от фирмы Asbury Carbons (США) и имел удельную поверхность 29 м^2/г [6].

Нанокомпозиты поликарбонат/графит (ПК/Гр) приготовлены смешиванием в расплаве на двухшнековом микроэкструдере DACA при температуре 503–523 K и скорости вращения шнека 110 об/мин. Содержание графита (Гр) в нанокомпозитах составляло 1–12 масс.%. Образцы для испытаний получены методом экструзии на этом же микроэкструдере при температуре 538 K и имели размеры 1 × 1 × 20 мм^3 [6].

Модуль упругости образцов измерен методом динамического механического анализа (ДМА) на приборе Rheometrics Solid Analyzer при скорости закручивания 1 радиан/с. Коэффициенты газопроницаемости рассматриваемых нанокомпозитов по азоту (N_2) $P_n^{N_2}$ и гелию (He) P_n^{He} определены на дисковых образцах диаметром 42 мм в камере с перепадом давления 1 атм. [6].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как известно [7], в полимерных материалах в процессе диффузии газа-пенетранта участвует не весь их объем, а только та его часть, которая содержит микрополости свободного объема диаметром, превышающим диаметр молекул газа-пенетранта. В случае полимерных композитов (нанокомпозитов) из полного объема исключается объем их плотноупакованных компонент: собственно нанонаполнителя и межфазных областей [8]. Тогда доступный для диффузии относительный объем полимерного материала α_{ac} определяется следующим образом [9]:

$$\alpha_{ac} = 1 - (\varphi_n + \varphi_{if}), \qquad (1)$$

где φ_n и φ_{if} – относительное объемное содержание нанонаполнителя и межфазных областей, соответственно.

Величину (φ_n+φ_{if}) можно определить с помощью следующего перколяционного соотношения [9–10]:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 11(\varphi_n + \varphi_{if})^{1.7}, \qquad (2)$$

где E_n и E_m – модули упругости нанокомпозита и матричного полимера, соответственно (отношение E_n/E_m принято называть степенью усиления нанокомпозита).

Далее величину коэффициента газопроницаемости нанокомпозитов P_n можно определить согласно уравнению [9]:

$$P_n = P_m(\alpha_{ac})^2, \qquad (3)$$

где P_m – коэффициент газопроницаемости исходного матричного полимера (для ПК P_m = 12.5 баррер для гелия и 0.36 баррер для азота [6]).

На рис. 1 приведено сравнение полученных экспериментально [6] и рассчитанных согласно предложенной модели (уравнения (1)–(3)) зависимостей коэффициентов газопроницаемости по азоту $P_n^{N_2}$ и гелию P_n^{He} от объемного содержания нанонаполнителя φ_n для нанокомпозитов ПК/Гр. Величину φ_n определяли согласно хорошо известной формуле [10]:

$$\varphi_n = \frac{W_n}{\rho_n}, \qquad (4)$$

где W_n и ρ_n – массовое содержание и плотность нанонаполнителя, соответственно. Величина ρ_n для графита принята равной 1760 кг/м^3 [6].

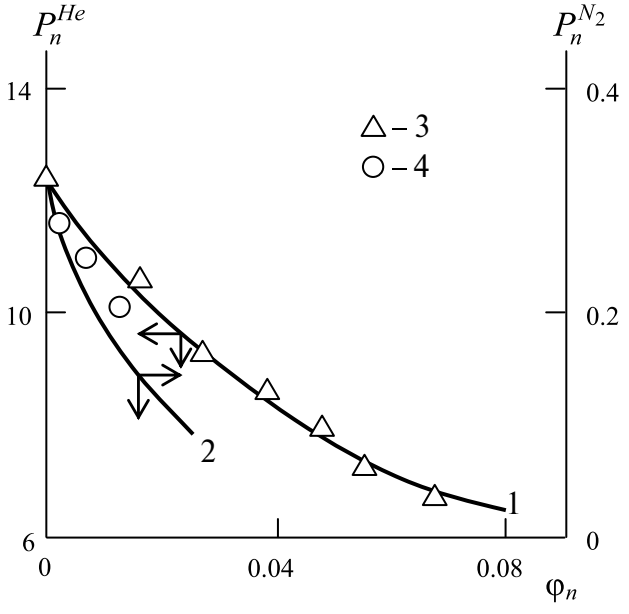


Рис. 1. Сравнение рассчитанных согласно уравнениям (1)–(3) (1, 2) и полученных экспериментально (3, 4) зависимостей коэффициента газопроницаемости по гелию P_n^{He} (1, 3) и азоту $P_n^{N_2}$ (2, 4) для нанокомпозитов ПК/Гр.

Как следует из данных рис. 1, получено хорошее соответствие теоретических и экспериментальных зависимостей $P_n^{N_2}(\varphi_n)$ и $P_n^{He}(\varphi_n)$ попарно (среднее расхождение между теорией и экспериментом составляет менее 6%). Такая точность позволяет использовать предложенную методику, а именно, уравнения (1)–(3), для прогнозирования коэффициента газопроницаемости нанокомпозитов полимер/2D-нанонаполнитель, поскольку погрешность эксперимента и расчета примерно одинакова [7].

Далее рассмотрим влияние нанонаполнителей на газопроницаемость полимерных нанокомпозитов по сравнению с наполнителями микронных размеров (микронаполнителями). Как хорошо известно [11], при расчете модуля упругости композитов в рамках микромеханических моделей часто получаются расчетные значения, которые существенно меньше экспериментальных. Поэтому в уравнение вводится эмпирический поправочный коэффициент, учитывающий объемную долю φ_n^{ef}, "эффективно" занимаемую наполнителем. Одним из методов расчета φ_n^{ef} для случая, когда на зависимость $E_n(\varphi_n)$ действительно влияет наличие на границе с твердым наполнителем слоя полимерной матрицы с измененной структурой, т.е. межфазных областей, является следующее уравнение [11]:

$$\varphi_n^{ef} = \varphi_n\left(1+\frac{3l_{if}}{L}\right), \qquad (5)$$

где l_{if} – толщина межфазного слоя, L – размер частиц наполнителя.

С другой стороны, предполагается [12], что доля поверхностей раздела $\varphi_{d.s.}$ в композитах приблизительно оценивается согласно следующему соотношению:

$$\varphi_{d.s.} = \frac{3l_{if}}{L}. \qquad (6)$$

Граничным значением для $\varphi_{d.s.}$ является величина 0.5 – если $\varphi_{d.s.} < 0.5$, то такие материалы являются микрокомпозитами, а если $\varphi_{d.s.} > 0.5$ – нанокомпозитами [12]. Таким образом, из уравнений (5) и (6) следует, что максимальное значение φ_n^{ef} для микрокомпозитов можно оценить как $1.50\varphi_n$. Для рассматриваемых нанокомпозитов ПК/Гр величина φ_n^{ef} изменяется в пределах (4.74–3.25) φ_n для φ_n = 0.016–0.067, т.е. они действительно являются нанокомпозитами. На рис. 2 приведено сравнение рассчитанной согласно уравнениям (1)–(3) при условии $(\varphi_n + \varphi_{if})$=1.5 φ_n справедливом для микрокомпозитов, и полученной

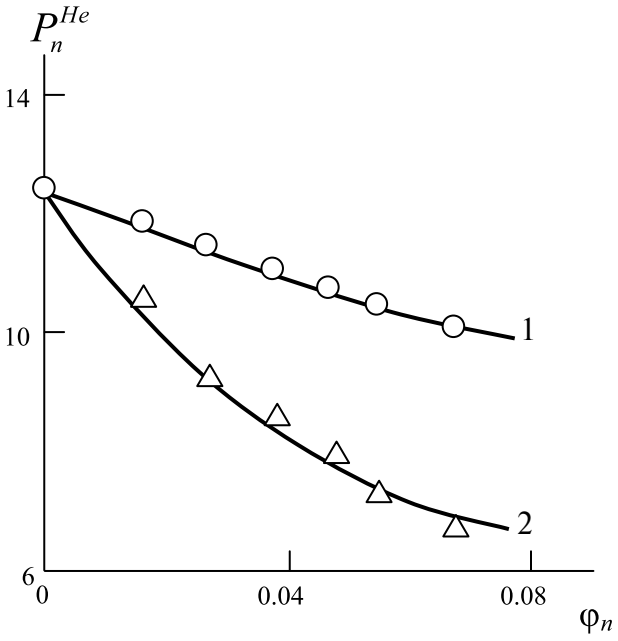


Рис. 2. Предельная теоретическая (1) и полученная экспериментально (2) зависимости коэффициента газопроницаемости по гелию P_n^{He} от объемного содержания наполнителя φ_n для микрокомпозитов (1) и нанокомпозитов ПК/Гр (2).

экспериментально для нанокомпозитов ПК/Гр зависимостей $P_n^{He}(\varphi_n)$. Как следует из данных этого рисунка, величины P_n^{He} для нанокомпозитов существенно ниже, чем для микрокомпозитов, что достигается за счет повышения φ_n^{ef} или доли плотноупакованных межфазных областей, непроницаемых для газов.

Кроме того, предложенная модель позволяет оценить минимальные возможные величины коэффициента газопроницаемости для полимерных нанокомпозитов. В работе [13] предложено следующее соотношение:

$$D_f = 1.5 + 2.1\varphi_{if}, \qquad (7)$$

где D_f – фрактальная размерность структуры агрегатов частиц нанонаполнителя в полимерной матрице нанокомпозита.

Для реальных твердых тел, включая агрегаты нанонаполнителя, максимальное значение D_f равно 2.95 [14], что согласно уравнению (7) дает φ_{if} = 0.69 и в случае максимального содержания графита в рассматриваемых нанокомпозитах φ_n = 0.067 величину $(\varphi_n + \varphi_{if}) = \varphi_n^{ef}$ = 0.757. Теоретическая оценка согласно уравнениям (1) и (3) дает величину P_n^{He} при данном φ_n^{ef}, равную

0.738 баррер или относительное снижение P_n^{He} в ~17 раз. Отметим, что достижение такого существенного снижения коэффициента газопроницаемости для нанокомпозитов полимер/2D-нанонаполнитель подтверждено как теоретически [15], так и экспериментально [16].

ВЫВОДЫ

Таким образом, в настоящей работе предложена структурная модель, позволяющая достаточно точное количественное описание газопроницаемости нанокомпозитов полимер/2D-нанонаполнитель. Показана гораздо более высокая эффективность нанокомпозитов в снижении коэффициента газопроницаемости по сравнению с микрокомпозитами. Эта эффективность обусловлена сильными межфазными эффектами в полимерных нанокомпозитах, а именно, большой объемной долей плотноупакованных межфазных областей, непроницаемых для газов. Выполнена оценка максимально возможного снижения коэффициента газопроницаемости при фиксированном номинальном содержании нанонаполнителя, т.е. максимальной степени защиты металлических изделий пленками полимерных нанокомпозитов.

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ПТР – показатель текучести расплава
α_{ac} – доступный для диффузии газа относительный объем полимерного материала
φ_n – относительное объемное содержание нанонаполнителя
φ_{if} – относительное объемное содержание межфазных областей
E_n – модуль упругости нанокомпозита
E_m – модуль упругости матричного полимера
E_n/E_m – степень усиления нанокомпозита
P_n – коэффициент газопроницаемости нанокомпозита
P_m – коэффициент газопроницаемости матричного полимера
W_n – массовое содержание нанонаполнителя
ρ_n – плотность нанонаполнителя
$P_n^{N_2}$ – газопроницаемость нанокомпозита по азоту
P_n^{He} – газопроницаемость нанокомпозита по гелию
φ_n^{ef} – объемная доля, “эффективно” занимаемая нанонаполнителем
l_{if} – толщина межфазного слоя
L – размер частицы нанонаполнителя
$\varphi_{d.s.}$ – доля поверхностей раздела
D_f – фрактальная размерность структуры агрегатов частиц нанонаполнителя

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Yu F., Camilli L., Wang T. et. al.* // Carbon. 2018. V. 132. P. 78–84.
2. *Yu Y.-H., Lin Y.-Y., Lin C.-H. et. al.* // Polymer Chem. 2014. V. 5. № 2. P. 535–550.
3. *Aneja K.S., Bohm S., Khanna H.M.* // Nanoscale. 2015. V. 7. № 42. P. 17879–17888.
4. *Qi K., Sun Y., Duan H. et. al.* // Corrosion Sci. 2015. V. 98. № 5. P. 500–506.
5. *Li J., Cui J., Yang Y. et. al.* // Compos. Sci. Techn. 2016. V. 129. № 1. P. 30–37.
6. *Kim H., Macosko C.W.* // Polymer. 2009. V. 50. № 18. P. 3797–3809.
7. *Рейтлингер С.А.* Проницаемость полимерных материалов. М.: Химия, 1974. 272 с.
8. *Nielsen L.E.* // J. Macromol. Sci. A. 1967. V. 1. № 5. P. 929–942.
9. *Козлов Г.В., Заиков Г.Е., Микитаев А.К.* Фрактальный анализ процесса газопереноса в полимерах: теория и практические применения. М.: Наука, 2009. 199 с.
10. *Микитаев А.К., Козлов Г.В., Заиков Г.Е.* Полимерные нанокомпозиты: многообразие структурных форм и приложений. М.: Наука, 2009. 278 с.
11. *Дики Р.А.* В кн.: Промышленные полимерные композиционные материалы. Ред. Ричардсон М. М.: Химия, 1980. С. 147–179.
12. *Андриевский Р.А.* // Российский химический журнал. 2002. Т. 46. № 5. С. 50–56.
13. *Атлуханова Л.Б., Козлов Г.В.* Физикохимия нанокомпозитов полимер-углеродные нанотрубки. М.: “Спутник +”, 2020. 292 с.
14. *Баланкин А.С.* Синергетика деформируемого тела. М.: Изд-во Мин-ва Обороны СССР, 1991, 404 с.
15. *Bharadwaj R.K.* // Macromolecules. 2001. V. 34. № 26. P. 9189–9192.
16. *Compton O.C., Kim S., Pierre et. al.* // Adv. Mater. 2010. V. 22. № 11. P. 4759–4763.

ФИЗИКОХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ЗАЩИТА МАТЕРИАЛОВ, 2024, том 60, № 3, с. 260–269

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 541. (64+24):539.199

СОПОСТАВЛЕНИЕ ЭФФЕКТА ВОДОРАСТВОРИМОГО ФТАЛОЦИАНИНА НА РЕЛАКСАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ЛАТЕКСНОГО ПОЛИМЕРА В ПЛЕНКЕ И ПОКРЫТИИ

© 2024 г. Т. Р. Асламазова[a,*], В. А. Котенев[a], В. А. Ломовской[a], А. Ю. Цивадзе[a]

[a] *ФГБУН Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский пр., 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия*
**e-mail: t.aslamazova@yandex.ru*

Поступила в редакцию 26.11.2023 г.
После доработки 04.05.2024 г.
Принята к публикации 24.07.2024 г.

С применением метода динамической механической релаксационной спектроскопии исследовано релаксационное поведение эластичного латексного полимера в виде свободных пленок и при локализации на медной подложке до и после его модификации водорастворимой тетранатриевой солью медь – фталоцианин –тетрасульфониевой кислоты. Проведено сопоставление интенсивности α-релаксации и частоты колебательного процесса пленкообразующего сополимера с его термогравиметрическим поведением с учетом влияния на них модификатора, который может быть локализован в межчастичных областях латексных пленок и покрытий на медной поверхности.

Ключевые слова: фталоцианиновый модификатор, акриловый эластомер, межчастичные области полимерных пленок, диссипативные процессы, интенсивность релаксации, частота колебательного процесса

DOI: 10.31857/S0044185624030056, **EDN**: MELJZY

ВВЕДЕНИЕ

Латексные пленкообразователи находят широкое применение в различных областях жизни человека, что связано с их экологической безопасностью и уникальными физико-химическими и физико-механическими свойствами [1–4].

Среди латексных пленкообразователей особое место занимают акриловые водно-полимерные дисперсии [3–4], которым присущи ценные прикладные свойства, в частности, высокая адгезионная способность к подложкам различной химической природы.

На практике с целью получения латексных пленкообразователей с требуемыми свойствами используют композиции, состоящие из нескольких мономеров. Состав композиций определяет физико-химические, адгезионные, эксплуатационные, декоративные свойства пленок и покрытий. Используя своеобразие процесса образования макромолекул в латексных системах, регулируют структуру полимера и морфологию частиц и, таким образом, влияют на свойства латексных пленок.

Для выяснения структуры латексных полимерных частиц может быть привлечен метод динамической механической релаксационной спектроскопии (ДМРС), в основе которого лежит возможность анализа высокоэластичности и релаксационного поведения полимера [5–7].

Особенность строения полимера обусловлена наличием двух видов структурных элементов (звеньев цепей и самих цепей), значительно различающихся подвижностью. В случае высокоэластичного полимера это проявляется

в перегруппировке звеньев, т.е. изменении конформации цепей при изменении температуры. Отсюда следует, что анализ релаксационной подвижности звеньев цепей и/или самих цепей с привлечением метода релаксационной спектроскопии может дать представление о структуре образующихся частиц и полимера.

Для придания латексному полимеру тех или иных свойств в состав композиций вводят различные модификаторы, которые придают пленкообразователям требуемые свойства, с одной стороны, а с другой, изменяют их структуру. В этих случаях широко используется метод ДМРС для описания особенностей структуры полимера, изменяющейся в присутствии модификаторов различной химической природы [3, 4, 8–11].

В настоящей работе с привлечением метода ДМРС изучены физико-химические характеристики диссипативных процессов в области температуры стеклования в латексном акриловом эластомере при его формировании в виде свободных пленок и покрытий на металлической поверхности и влияние на них водорастворимой тетранатриевой соли медь-фталоцианин-тетрасульфониевой кислоты, вводимой в систему в качестве модификатора на стадии ее приготовления. Сопоставляются особенности протекания диссипативных процессов α-релаксации и температурной зависимости частоты затухающего колебательного процесса в области температуры стеклования немодифицированного и модифицированного полимеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве латексного пленкообразователя использовали сополимер: стирол-бутилакрилат-метакриловая кислота с температурой стеклования 16°С, далее именуемый как полимер А.

В качестве водорастворимого фталоцианина использовали тетранатриевую соль медь (II)-фталоцианин-тетрасульфониевой кислоты.

Свободные латексные пленки готовили отливом латексов на тефлоновой подложке и высушиванием образца до постоянного веса.

При приготовлении покрытий латексы наносили на медную фольгу с дальнейшим высушиванием образца до постоянного веса.

В качестве медной подложки использовали медную фольгу толщиной ~0.1 мм, представляющую собой сплав М1, содержащий в своем составе 99.9% основного металла и прочих примесей, количество которых не выходит за рамки ~0.5%. Поверхность фольги перед нанесением полимерного образца очищали обработкой спиртовым раствором.

Для выяснения особенностей протекания диссипативных процессов в данном полимере, не модифицированном и модифицированном фталоцианином, исследовались спектры внутреннего трения $\lambda = f(T,^oC)$ в интервале температур от −150°С до 250°С в режиме свободных затухающих крутильных колебаний при частоте $\nu \approx 1$ Гц.

Микрофотографии полимерных частиц получены с применением атомно-силового микроскопа Enviroscope (Bruker). Индентором служил кантилевер NSG-0301, имеющий согласно паспортным данным жесткость κ =1.5–15 Н/м, резонансную частоту 90 кГц, высоту зонда 16 мкм, соотношение высоты к диаметру основания 4:1, радиус кончика 10 нм [12].

В экспериментах по термографии полимер подвергался термообработке на воздухе в интервале температур от 20° до 160°С (со скоростью повышения 5° в минуту), что соответствует температурам выше температуры стеклования исследованных полимеров [5–8].

Кривые термограммы снимали на приборе СДТ Q600 (США), совмещающим методам ДСК и ТГА.

На кривых термограмм фиксировали тепловой эффект, характеризующий химическую структуру полимера, температурной интервал его проявления и потерю массы при термообработке [13].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Прежде чем перейти к сопоставлению эффекта водорастворимого фталоцианинового модификатора на диссипативные процессы в исследуемом латексном эластомере при формировании на его основе пленки и покрытия, представим данные об особенностях их протекания при формировании модифицированной полимерной пленки.

На рис. 1 представлены кривые α-релаксации и частоты колебательного процесса в пленке немодифицированного и модифицированного эластомера.

Как видно на рис. 1 (а), максимум интенсивности диссипативных процессов α-релаксации, соответствующего области температуры стеклования полимера и свидетельствующего

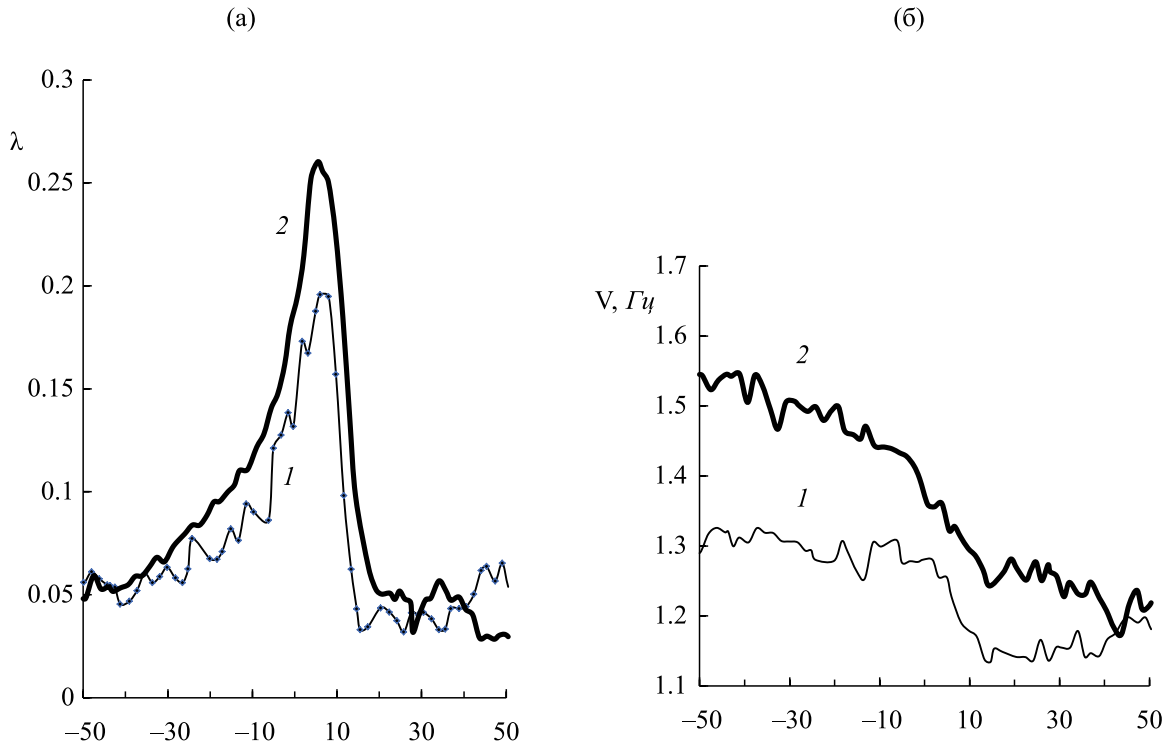


Рис. 1. Диссипативные процессы и частота колебаний в пленках (а, б): *кривые 1* – без модификатора; *кривые 2* – с модификатором.

о подвижности макроцепей, увеличивается в присутствии модификатора. При этом температура, при которой обнаруживается максимальное значение интенсивности α-релаксации, соответствует температуре стеклования полимера. Она практически не меняется, незначительно снижаясь от 6° до 5.5°С, что указывает на незначительный рост неупругости модифицированного полимера.

Основываясь на данных о влиянии модификатора на частоту колебательного процесса на рис. 1 (б), удается сопоставить механические свойства полимера до и после его модификации фталоцианинатом согласно работам [5–7]. Анализ эффекта модификатора на неупругие свойства полимера основывается на рассмотрении изменения частоты колебательного процесса в области температуры стеклования. Как видно из рис., он характеризуется резким спадом частоты колебательного процесса, что подтверждает релаксационный механизм диссипативного процесса внутреннего трения в полимере.

Согласно работе [14, 15] сопоставление непрерывных спектров времен релаксации основывается выборе феноменологической модели стандартного линейного тела для подтверждения экспериментальных данных по дефекту модуля, соответствующему проявлениям диссипативных потерь на спектрах их температурной зависимости и характеризующего неупругие свойства полимерного материала. Наличие дефекта модуля проявляется в виде резкого скачкообразного снижения модуля упругости при повышении температуры исследуемой латексной полимерной системы.

В температурной области спектра внутреннего трения при свободных затухающих колебаниях наблюдается пик потерь α-релаксации, а на соответствующей температурно-частотной зависимости наблюдается резкое снижение частоты свободных колебаний ν_i: от $\nu_{i\,max}$ до $\nu_{i\,min}$.

Для релаксационного процесса, описываемого с привлечением модельных представлений стандартного линейного тела, дефект модуля ΔG представляется в виде:

$$\Delta G = (G_{T1} - G_{T2}) / G_{T1}, \qquad (1)$$

где G_{T1} и G_{T2} – величина модуля сдвига при температуре, соответственно. Соблюдается неравенство $G_{T2} < G_{T1}$, так как $T_2 > T_1$.

Из литературы известно [5–7, 13], что в полимере, рассматриваемом как твердая конденсированная система, возможно распространение двух типов волн механического напряжения: продольная C_p и поперечная C_s, где $C_p > C_s$.

И тот и другой тип волны связаны с модулем сдвига. Их взаимосвязь с частотой колебательного процесса ν является одинаковой, что позволяет рассмотреть частотную зависимость дефекта модуля ΔG на примере поперечной сдвигаемой волны, где

$$C_s = \sqrt{G/\rho} \Rightarrow G = \rho C_s^2, \quad (2)$$

где G – модуль сдвига, ρ – плотность исследуемой системы.

Для линейных волн имеет место взаимосвязь:

$$\nu = C_s/l, \quad (3)$$

где l -длина волны и внутреннее $\lambda = \upsilon\Theta = \upsilon/f = 2\pi\,\upsilon/\omega$; Θ – период колебаний процесса, υ – линейная скорость, ω- угловая скорость.

Учитывая уравнения (1–3), получаем:

$$\nu\, l = \sqrt{G/\rho} \Rightarrow G = \rho\, \nu^2\, l^2. \quad (4)$$

Учитывая, что в интервале температур проявления процесса α-релаксации можно пренебречь незначительными изменениями ρ и λ, то из уравнения 4 следует:

$$\Delta G = (G_{T1} - G_{T2})/G_{T1} \approx \rho\, l^2(\nu_{T1} - \nu_{T2})/ \\ /\rho\, l^2\, \nu_{T1} = (\nu_{T1} - \nu_{T2})/\nu_{T1}. \quad (5)$$

Таким образом, дефект модуля, характеризующий релаксационные явления в полимере и его упругие свойства, может быть описан изменением частоты колебательного процесса, который экспериментально контролируется в методе динамической механической релаксационной спектроскопии (ДМРС).

С учетом соотношения между модулем упругости материала и частотой колебаний затухающего процесса возврата системы к равновесному положению [5–7, 14, 15] для теоретического анализа ширины непрерывного спектра времен релаксации используется корреляционная зависимость “модуль упругости – частота колебательного процесса”.

Теоретический дефект модуля внутреннего трения рассчитывается как разность частот в точках пересечения касательных к линейным участкам экспериментально установленных температурных зависимостей частоты колебательного процесса.

В данной работе оценка дефекта модуля, характеризующего неупругость полимерного материала, проведена на основе анализа температурно-частотной зависимости в температурном интервале от –100° до +100°С в режиме свободных затухающих крутильных колебаний при частоте ν на горизонтальном крутильном маятнике [14, 15].

Резкое снижение модуля сдвига в обоих случаях указывает на разрушение сшивки релаксационной структуры и существенное изменение дефекта модуля ΔG, который оценивается по отрезку, отсекаемому касательными к кривой температурной зависимости частоты колебательного процесса. Величина ΔG пропорциональна соотношению $(\nu_2 - \nu_1)/(T_2 - T_1) = \Delta\nu/\Delta T$, где ν_1, ν_2 – значения частоты колебательного процесса, соответствующие окончанию и началу спада кривых зависимости при температурах T_1 и T_2 [16, 17].

На основании теоретических представлений была проведена оценка дефекта модуля в свободных пленках немодифицированного и модифицированного полимера, значение ΔG которых равны 0.15 и 0.32 соответственно. Возрастание дефекта модуля для модифицированной полимерной пленки указывает на рост неупругости полимера.

Для понимания механизма влияния водорастворимого фталоцианина на физико-механические свойства исследованного латексного пленкообразующего полимера представляло интерес выяснить, прежде всего, как он локализуется в готовой пленке.

С этой целью проведено исследование термографического поведения немодифицированного и модифицированного полимеров в области температур от 25° до 150°С. Установлено наличие лишь одного теплового эффекта, обнаруживаемого в этом интервале температур, что может указывать на удаление остаточных следов воды, локализованных в межчастичных областях исследованного акрилатного полимера (рис. 2).

На представленных фото микроструктуры поверхности пленки видно наличие межчастотных областей, в которых происходит локализация фталоцианината. При этом данные Раман спектроскопии могут указывать на некоторую агрегацию молекул фталоцианина, характеризующих его люминесцентные свойства при определенной длине волны [12, 18, 19].

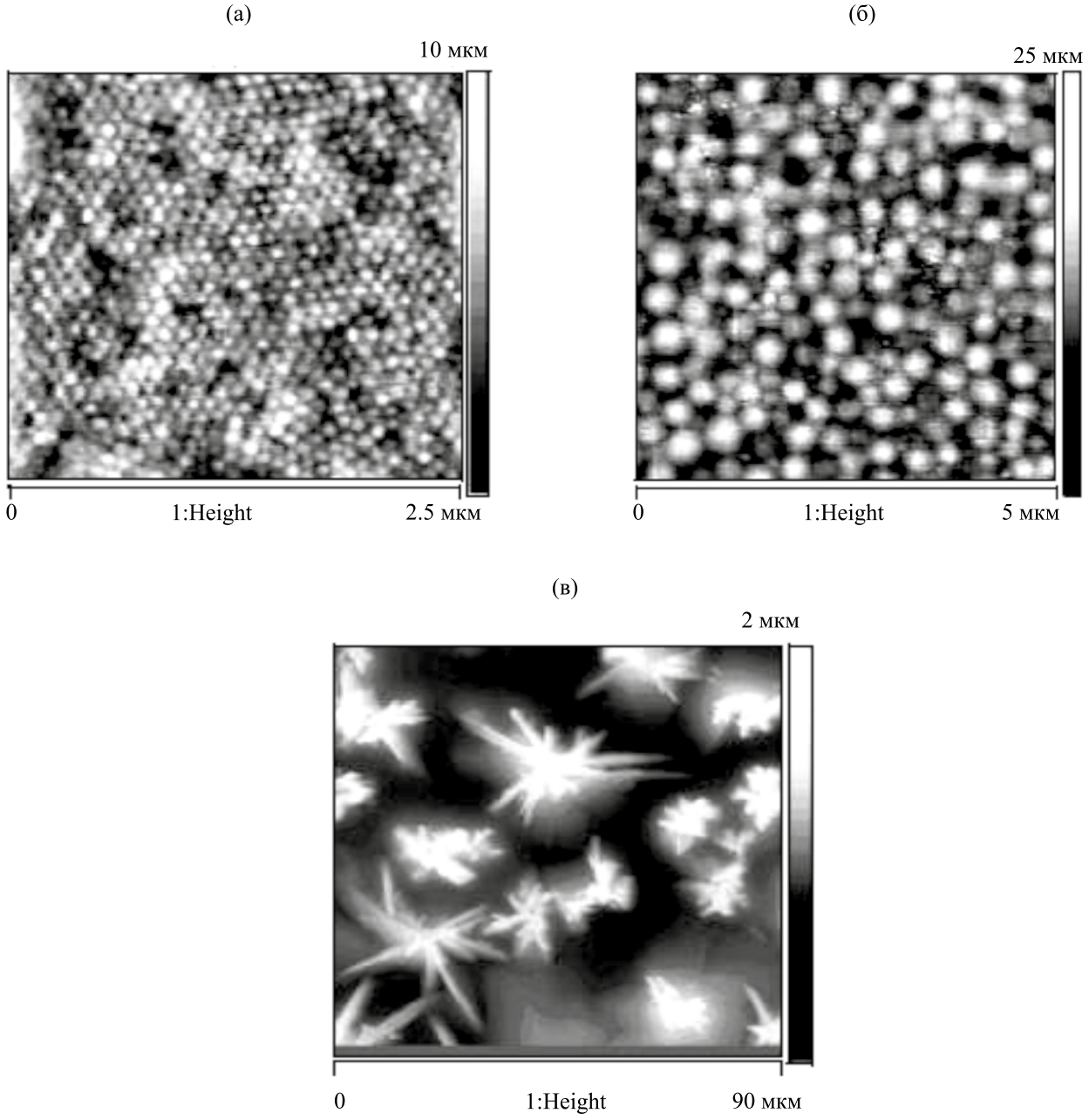


Рис. 2. Структура поверхности пленки латексного акрилатного полимера до (а) и после модификации ионным фталоцианином по данным АСМ (б) [12] и по данным Раман-спектроскопии (в) [18, 19].

Далее проведено исследование эффекта водорастворимого медь-содержащего фталоцианинатового модификатора на диссипативные процессы в эластомерном покрытия на медной подложке. С целью подтверждения влияния физико-химических и физико-механических свойств медной поверхности на адгезионные и релаксационные свойства полимера исследование протекания диссипативных процессов в композитной системе полимер-металл, в которой формообразующей подсистемой является металлическая подложка, а высокоэластичный полимер – исследуемым компонентом, продолжено с привлечением ДМРС [20].

На рис. 3 представлены кривые α-релаксации и частоты колебательного процесса в покрытии на медной подложке немодифицированного и модифицированного эластомера.

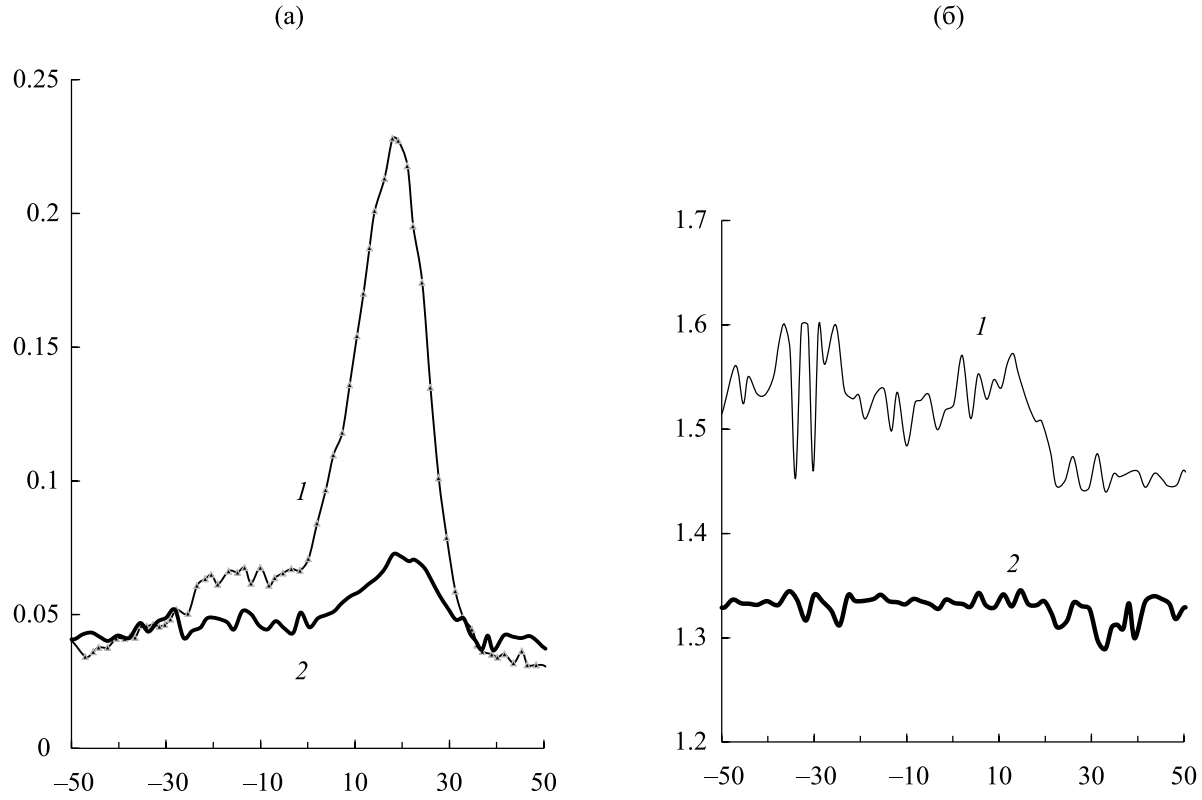


Рис. 3. Диссипативные процессы и частота колебаний в покрытиях (а, б): *кривые 1* – без модификатора; *кривые 2* – с модификатором.

Из сопоставления кривых α-релаксации на рис. 1 (а) и 3 (а), соответствующих эластомерной пленке и покрытию, видно существенное различие в эффекте модификатора на диссипативные процессы. В отличие от пленки их интенсивность не только не возрастает при модификации эластомера (как показано на рис. 1), локализованного на медной подложке, но и существенно снижается, указывая на эффект последней.

Учитывая содержание карбоксильных групп в полимерном составе эластомера, обеспечивающих высокие адгезионные свойства [18], можно говорить о некотором нивелировании роста подвижности макроцепей при их локализации на металлической подложке.

При этом обнаруживается рост температуры, соответствующей максимуму интенсивности α-релаксации и характеризующей температуру стеклования полимера, от 18° до 22°С, что подтверждает эффект металлической подложки на его адгезионные и релаксационные свойства.

На рис. 3 (б) представлена температурная зависимость частоты колебательного процесса в эластомере, не модифицированном и модифицированном фталоцианином, при его локализации на медной подложке. Видно, что диссипативный процесс внутреннего трения в полимере, локализованном на металлической подложке, сохраняет релаксационный механизм, о чем свидетельствует падение модуля сдвига G в области его температуры стеклования композитной системы. Из сопоставления рис. 1 (б) и 3 (б) следует, что падение модуля сдвига менее выражено в покрытии.

Рассмотрение исследуемой системы как композита основано на том, что она может быть представлена как совокупность подсистем, различающихся по своему отклику на механическое воздействие, и следовательно, по физико-механическим характеристикам. Формообразующая несущая подсистема (металлическая фольга) отвечает за появление фона диссипативных потерь на спектре внутреннего трения. Поэтому потери в этой подсистеме должны быть постоянными во всей области температур исследования и по интенсивности проявления значительно меньшими, чем диссипативные потери в полимере.

Пики диссипативных потерь, наблюдаемые в различных температурных областях спектра,

отражают локальную подвижность определенных структурно-кинетических единиц той или иной подсистемы в переходном процессе от неравновесного термодинамического и механического состояния в равновесное. Наиболее четкое представление об изменении интенсивности пиков диссипативных потерь в области температуры стеклования спектра внутреннего трения актуально, так как это отражает локальную подвижность основных структурно-кинетических единиц подсистемы в переходном процессе от стеклообразного в высокоэластичное состояние.

Учитывая, что подвижность одних структурных элементов системы относительно других является диссипативным процессом, т.е. сопровождается рассеянием части энергии внешнего воздействия в данной системе, степень этой подвижности можно использовать как характеристику диссипативного процесса. Отсюда следует, что диссипативные процессы (или внутреннее трение) присущи всем агрегатным и фазовым состояниям исследуемой системы.

Наглядное сравнение протекания диссипативных процессов и температурных зависимостей затухающего колебательного процесса в пленке и покрытии немодифицированного полимера представлено на рис. 4. Отчетливо прослеживается снижение интенсивности α-релаксации и ощутимое повышение температуры, соответствующей максимуму диссипативных процессов и температуры стеклования полимера при переходе от свободной пленки к полимерному покрытию (от 7° до 12°C), что свидетельствует о роли поверхности металлической подложки.

Для исключения вклада медной подложки на рис. 5 представлена температурно-частотная зависимость, наблюдаемая для формообразующей подсистемы. Из ее сопоставления с рис. 4 (б) следует, что подложка не влияет на характер температурно-частотной зависимости в композитной системе с участием высокоэластичного полимера во всей температурной области от –100 до +50°C и по интенсивности значительно слабее по сравнению с процессами, протекающими в исследуемом полимере. Создаваемый ими фон отражается только на расположении зависимостей в рамках частотной ординаты.

Косвенным подтверждением отсутствия вклада формообразующей подсистемы в температурно-частотную зависимость композита может явиться сопоставление упругих свойств медной подложки и исследуемого латексного полимера, в состав которого входит полиметилметакрилат, по эластичности наиболее близкий к натуральному каучуку. Понятно, что медная фольга имеет модуль упругости гораздо выше, чем полимеры. При этом надо отметить, что о равнозначности понятий упругости

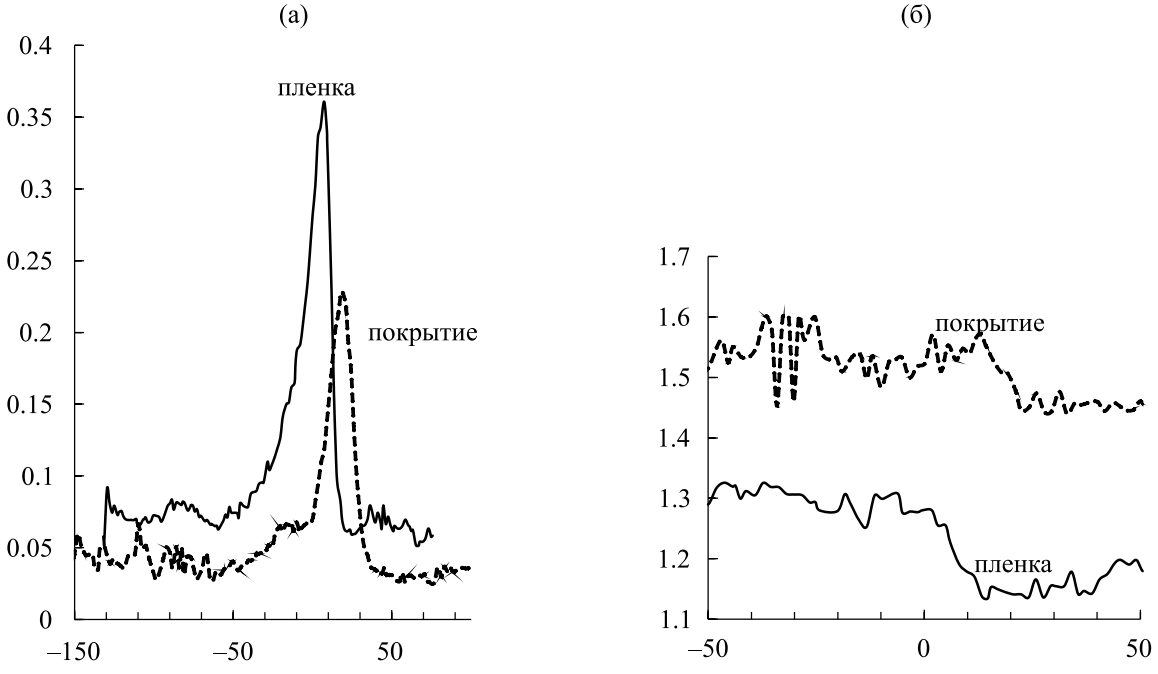


Рис. 4. Влияние подложки на диссипативные процессы и частоту затухающего колебательного процесса в эластомере в отсутствии модификатора (а) и в его присутствии (б).

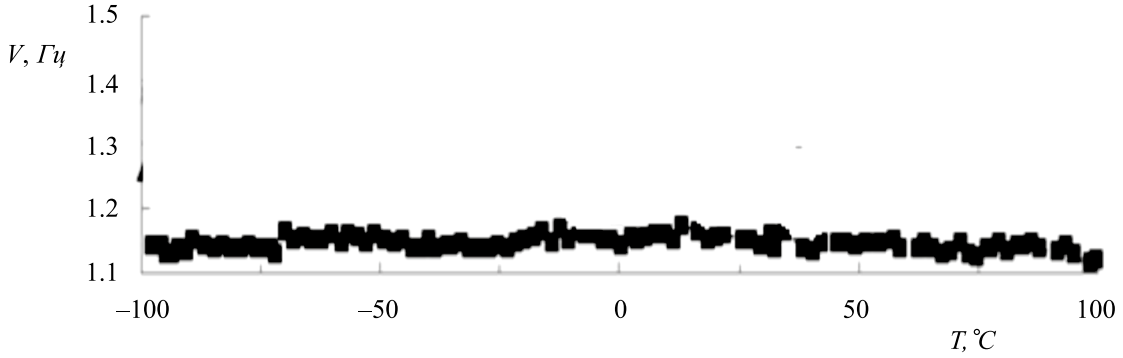


Рис. 5. Температурно-частотная зависимость формообразующей (медной) подсистемы.

и высокоэластичности говорить не приходится, так как упругость развивается в материале мгновенно, а высокоэластичная деформация – во времени.

На основании теоретических представлений была проведена оценка дефекта модуля для покрытий немодифицированного и модифицированного полимера на медной подложке, значение ΔG которых равны 0.10 и 0.06 соответственно. Такое снижение дефекта модуля для модифицированной полимерной пленки указывает на значительное снижение неупругости полимера, локализованного на поверхности металла. Кроме того, при сопоставлении значения ΔG для покрытий и пленок, для которых оно рано 0.15 и 0.32 соответственно, очевидно, что металлическая поверхность изменяет неупругие свойства немодифицированного полимера.

Дефект модуля снижается при модификации полимера, что соответствует снижению его неупругости. Как следует из сопоставления значений дефекта модуля, неупругость модифицированной полимерной пленки выше неупругости модифицированного покрытия на медной подложке, что является следствием преимущественного влияния металлической поверхности по сравнению с влиянием фталоцианиновой модификации, каждый из которых может вызывать нарушение релаксационной структуры эластомера.

Как показано в работе [13], термообработка свободных пленок и покрытий сопровождается удалением остаточных следов воды. При этом тепловой эффект возрастает с увеличением концентрации фталоцианината в пленках и покрытиях. Его величина выше в случае свободных пленок, коррелирует с общей потери массы и протекает в меньшем температурном интервале. Обнаруживаемое различие для свободных пленок и покрытий является следствием адгезии полимеров на металлической поверхности.

Здесь следует отметить: при сравнении интенсивности α-релаксации полимерной пленки и покрытия обнаруживается ее снижение в последнем случае. При сопоставлении интенсивности α-релаксации модифицированной пленки и покрытия происходит значительное снижение интенсивности диссипативного процесса в полимере, локализованном на медной подложке. Это может означать то, что эффект нарушения релаксационной структуры с введением фталоцианинатого модификатора в состав полимерного покрытия, который мог бы способствовать росту подвижности макроцепей (как это имеет место в случае свободной пленки), нивелируется адгезией полимера к металлической поверхности. Этот факт требует дальнейшего более детального изучения.

Активность медной поверхности к карбоксилсодержащих полиакрилатным покрытиям анализировалась в работе [21, 22], в которых с привлечением метода РФЭС показано наличие поверхностных оксидных и гиидроксидных групп меди.

Увеличение теплового эффекта при термообработке свободных пленок и покрытий на медной поверхности с ростом концентрации фталоцианинового модикатора указывает на то, что чем выше концентрация последнего, тем больше воды удерживается в межчастичных пустотах, и в связи с этим требуется большее тепловое воздействие для ее удаления. Это в некоторой степени нивелируется на металлической поверхности из-за локализации полимера и частичного снижения межчастотных областей.

Таким образом на основании полученных данных можно прийти к следующим выводам.

Установлено различие в протекании диссипатиных процессов в латексном эластомерных пленках и покрытиях, как в отсутствии, так и присутствии водорастворимого фталоцианинатового модификатора, вводимого в пленкообрающее на стадии приготовления пленок и покрытий.

В случае свободных пленок модификатор вызывает увеличение интенсивности α-релаксации, свидетельстующее о росте релаксационной подвижности макроцепей полимера. Температура, при которой наблюдается максимум интенсивности диссипативного процесса, и которая соответствует температуре стеклования полимера, практически не изменяется.

Анализ темпертурной зависимости частоты затухающего колебательного процесса в свободных пленках позволяет оценить значение дефекта модуля, характеризующего неупругость полимера. На основании анализа показано снижение упругости полимера при его модификации.

Картина протекания диссипативных процессов в латексном покрытии эластомер существенно меняется.

При сопоставлении протекания диссипативных процессов в латексном эластомере установлено, что их интенсивность в свободной пленке выше, чем в покрытии, что указывает на нарушение релаксационной подвижности макроцепей, адгезированных на активных (оксидных и гидроксидных) центрах медной подложки.

В случае модифицированных покрытий интенсивность α-релаксации снижается и указывает на значительное уменьшение релаксационной подвижности макроцепей, локализованных на металлической поверхности. Температура, при которой наблюдается максимум интенсивности диссипативного процесса, и которая соответствует температуре стеклования полимера, ощутимо увеличивается, что подтверждает эффект металлической подложки на его адгезионные свойства.

Перед тем, как сопоставить эффект модификатора на температурную зависимость частоты затухающего релаксационной процесса в покрытиях, был проведен анализ температурно-частотной зависимости медной подложки как формообразующей подсистемы. Анализ показал, что подложка не влияет на ее характер в композитной системе (полимер-медь) во всей температурной области от −100° до +50°С и по интенсивности значительно слабее по сравнению с процессами, протекающими в исследуемом эластомере.

Сопоставление температурной зависимости частоты затухающего релаксационной процесса в покрытиях, не модифицированных и модифицированных фталоцианинатом, показало то, что в отличие от свободных пленок в случае покрытий модификатор вызывает снижение значения дефекта модуля, и следовательно, увеличивает упругость полимера. Последнее коррелирует с ростом температуры стеклования полимера в покрытии.

С учетом данных ранее проведенного термографического анализа модифицированных и немодифицированных полимеров, а также данных атомно-силовой микроскопии можно заключить, что модификация латексного эластомера сопровождается локализацией фталоцианината в межчастичных областях формирующихся на его основе пленок и покрытий. Это вызывает нарушение релаксационной структуры системы, которое увеличивается с ростом концентрации модификатора. Металлическая поверхность, на которой локализуется модифицрованный полимер, несколько нивелирует эффект нарушения релаксационной структуры.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН при финансовой поддержке Минобрнауки России.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Крылов А.В., Толмачев И.А., Васильев В.К.* // Лакокрасочные материалы и их применение. 2011. № 11. С. 14.
2. *Андруцкая О.М.* // Лакокрасочные материалы и их применение. 2011. № 12. С. 34.
3. *Елисеева В.И.* Полимерные дисперсии. М.: Химия, 1980, 296 с.
4. *Еркова Л.Н., Чечик О.С.* Латексы. Л.: Химия, 1983, 224 с.
5. *Бартенев Г.М., Ломовской В.А., Ломовская Н.Ю.* // Высокомол. соед. 1994. Т. 36. № 9. С.1529.
6. *Тагер А.А.* Физикохимия полимеров (Физическая химия полимеров). М.: Научный мир, 2007, 545 с.
7. *Валишин А.А., Горшков А.А., Ломовской В.А.* // Известия РАН. 2011. Т. 46. № 2. С. 299.
8. *Мэнсон Дж., Сперлинг Л.* Полимерные смеси и композиты. Пер. с англ. М.: Химия, 1979, 439 с.
9. *Липатов Ю.С.* Физико-химические процессы на границе раздела в полимерных композициях. // Физическая химия полимерных композиций. К.: Наукова Думка. 1974. С. 3–17.

10. *Морозова Е.М., Елисеева В.И., Коршак В.В. и др.* О структуре и свойствах полимерных покрытий на основе наполненных амино(алкил)метакрилатов. // Физическая химия полимерных композиций. К.: Наукова Думка. 1974. с. 36–41.
11. *Ходырев Б.С., Шут Н.И., Зеленев Ю.В.* Влияние наполнения на релаксационные свойства полиформальдегида в широком интервале температур. // Физическая химия полимерных композиций. К.: Н.Д. 1974. С. 67–74.
12. *Асламазова Т.Р., Котенев В.А., Золотаревский В.И., Цивадзе А.Ю.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2011. Т. 47. № 5. С. 468–473.
13. *Aslamazova T.R., Kotenev V.A., Tsivadze A.Yu.* // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2023. V. 59. № 6. P. 1230.
14. *Асламазова Т.Р., Ломовской В.А., Котенев В.А., Цивадзе А.Ю.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55. № 1. С. 65–71.
15. *Асламазова Т.Р., Котенев В.А., Ломовская Н.Ю., Ломовской В.А., Цивадзе А.Ю.* // Журнал физической химии. 2022. Т. 96. № 5. С. 707.
16. *Асламазова Т.Р., Ломовской В.А., Котенев В.А., Цивадзе А.Ю.* // Теор. основы хим. технологии. 2019. Т. 52. № 3. С. 246.
17. *Асламазова Т.Р., Высоцкий В.В., Золотаревский В.И. и др.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55. № 6. С. 1093.
18. *J. Aggregates* // Ed. by N. Kobayashi. Singapore: World Scientific. 1996.
19. *McKeown N.B.* Phthalocyanine Materials-Synthesis, Structure and Function, Cambridge University Press, Cambridge. 1998.
20. *Асламазова Т.Р., Ломовская Н.Ю., Котенев В.А.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2022. Т. 58. № 2. С. 207.
22. *Aslamazova T.R., Grafov O.D., Kotenev V.A.* // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2022. V. 58. № 6. P. 1141.

ФИЗИКОХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ЗАЩИТА МАТЕРИАЛОВ, 2024, том 60, № 3, с. 270–275

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 541.182; 621.357.7

ОБ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ ОСАЖДЕНИИ И СВОЙСТВАХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НИКЕЛЬ–ОКСИД ГРАФЕНА

© 2024 г. В. Н. Целуйкин[a,*], А. С. Джумиева[a], А. В. Яковлев[a], Д. А. Тихонов[a], А. И. Трибис[a], О. Г. Неверная[a], А. А. Стрилец[a]

[a]Энгельсский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВО "Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю.А." пл. Свободы, 17, Саратовская обл., Энгельс, 413100 Россия
**e-mail: tseluikin@mail.ru*

Поступила в редакцию 31.01.2024
После доработки 16.04.2024
Принята к публикации 24.08.2024

В стационарном режиме электролиза из сульфатно-хлоридного электролита получены композиционные электрохимические покрытия (КЭП) на основе никеля, модифицированные многослойным оксидом графена (ОГ). Исследована микроструктура данных КЭП методами рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии. Установлено, что микротвердость КЭП никель–ОГ возрастает приблизительно в 1.20 раза по сравнению с никелем без дисперсной фазы. Изучено коррозионно-электрохимическое поведение композиционных покрытий никель–ОГ в 0.5 М растворе H_2SO_4. Испытания в 3% растворе NaCl показали, что включение частиц ОГ в состав электролитических осадков никеля приводит к увеличению их коррозионной стойкости в 1.45–1.50 раза.

Ключевые слова: композиционные электрохимические покрытия, никель, оксид графена, микротвердость, коррозионная стойкость

DOI: 10.31857/S0044185624030061, **EDN**: MEHWSC

ВВЕДЕНИЕ

Электрохимическое осаждение никелевых покрытий является одним из методов защиты от коррозии и износа стальных изделий. Никель и сплавы на его основе превосходят многие металлические материалы по таким свойствам, как коррозионная устойчивость, износостойкость и твердость, что обусловливает широкое их применение (машиностроение, химическая и нефтегазовые отрасли промышленности, медицинское оборудование и др.) [1, 2]. При совместном осаждении металлов с дисперсными частицами различной природы формируются композиционные электрохимические покрытия (КЭП), обладающие лучшими эксплуатационными характеристиками по сравнению с классическими гальванопокрытиями [3–5]. Среди многообразия дисперсных материалов, которые могут быть использованы в качестве дисперсной фазы для осаждения никелевых КЭП, большой интерес представляют углеродные соединения. Никелевые покрытия, в частности, могут быть модифицированы углеродными нанотрубками [6–8], графитом [9], наноалмазами [10, 11], фуллереном C_{60} [12–14] и др.

Графен и его производные занимают особое место среди углеродных соединений. Графен представляет собой двумерный углеродный материал, имеющий одинарную атомную структуру. Благодаря высокой удельной площади поверхности, графен придает металлической

матрице отличные физико-механические свойства по сравнению со многими другими дисперсными материалами [15–17]. Однако покрытия, модифицированные графеном, чувствительны к поверхностным дефектам, особенно, в коррозионных средах [18]. Устранение этого и других недостатков стало возможным благодаря появлению оксида графена (ОГ), в структуре которого углеродные атомы связаны с поверхностными кислородсодержащими функциональными группами (карбонильными, эпоксидными, гидроксидными и др.). ОГ является гидрофильным, формирует стабильные водные дисперсии и проявляет высокую химическую активность [19]. Известно, что данное соединение инертно в агрессивной среде, что обусловливает возможность его использования для антикоррозионной защиты [20].

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

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Композиционные покрытия никель–ОГ осаждали на стальную основу (сталь 45) из электролита состава, г/л: $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ 220; $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 40; $C._3COONa$ 30; оксид графена 10. Процесс осаждения проводили при температуре 45°C с постоянным перемешиванием электролита. Электрохимические осадки чистого никеля получали из приведенного выше раствора без дисперсной фазы ОГ.

Многослойный оксид графена синтезировали электрохимическим способом в гальваностатическом режиме путем анодного окисления порошка природного графита GB/T 3518–95 (Китай) при сообщении емкости 700 А·ч/кг. Электролитом служила 83% H_2SO_4 (о.с.ч.). Детальное описание методики синтеза ОГ и состава формирующихся продуктов представлены в работе [21].

Удельную площадь поверхности оксида графена определяли методом Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) с использованием анализатора NOVA 2000e (Quantachrome Instruments, США).

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

Электрохимические измерения выполняли на потенциостате P. 30J (Элинс, Россия). Потенциалы задавали относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода сравнения и пересчитывали по водородной шкале.

Микротвердость осадков по Виккерсу (HV) измеряли с помощью прибора ПМТ-3 (АО "ЛОМО", Россия), путем статического вдавливания в электролитические осадки четырехгранной алмазной пирамиды под нагрузкой 100 г. Расстояние между отпечатками составляло не менее двух диагоналей (форма отпечатка – квадрат). На основании проведенных испытаний определялись величины обеих диагоналей отпечатка. Расчет HV проводился по данным семи параллельных опытов. Погрешность измерений составляла 3%.

Коррозионно-электрохимическое поведение никелевых покрытий исследовали потенциодинамическим методом в 0.5 М раствор H_2SO_4 (скорость развертки потенциала $V_р$ = 8 мВ/с). Коррозионные испытания проводились путем снятия анодных потенциодинамических кривых в 3% раствор NaCl при скорости развертки потенциала $V_р$ = 10 мВ/с. Кривые снимали до резкого подъема тока. Коррозионную стойкость покрытий оценивали по протяженности области потенциалов пассивного состояния.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Свойства композиционных покрытий во многом определяются свойствами и структурой дисперсной фазы. Исследование методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) позволило установить, что оксид графена обладает развитой поверхностью (рис. 1а, б). Морфологический анализ ОГ показал, что данное соединение имеет слоистую упорядоченную структуру, причем толщина отдельных слоев составляет менее 0,1 мкм (рис. 1б). Удельная площадь поверхности ОГ, определенная методом БЭТ, составляет 46.78 $м^2/г$.

Оксид графена влияет на кинетику процесса осаждения никелевых покрытий. При электроосаждении никеля в присутствии ОГ происходит смещение потенциалов в область положительных значений по сравнению с чистым никелем, следовательно, скорость катодного процесса для КЭП никель–ОГ возрастает (рис. 2). На поверхности оксида графена может

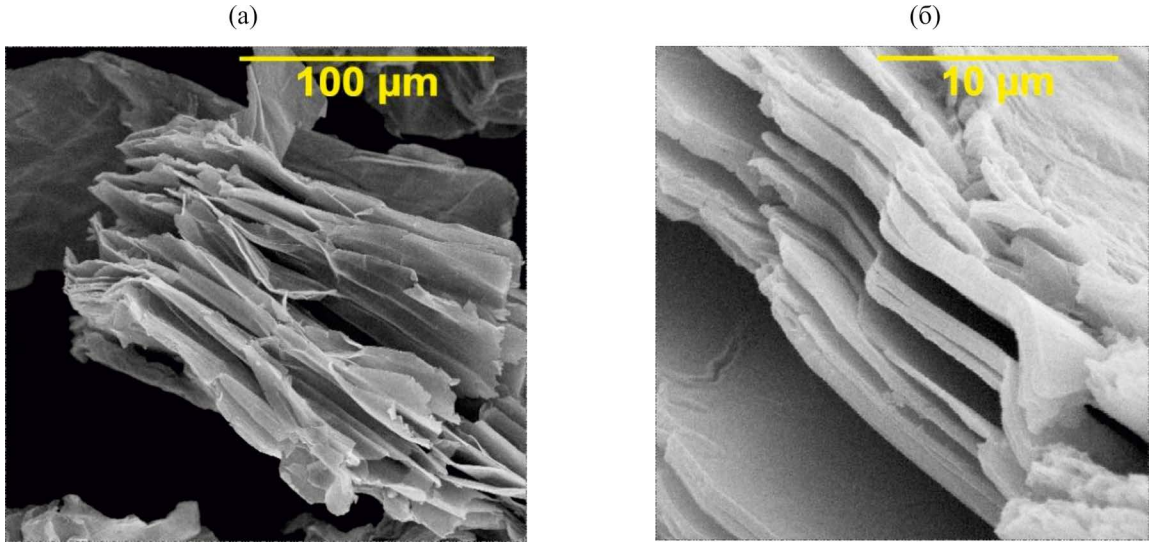


Рис. 1. СЭМ-изображения структуры оксида графена. Увеличение ×1000 (а), ×10000 (б).

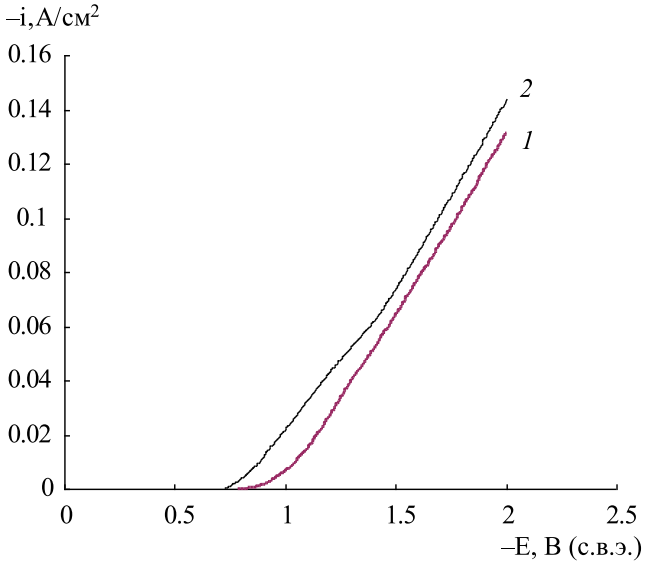


Рис. 2. Потенциодинамические поляризационные кривые электроосаждения никеля (а) и КЭП никель–ОГ (б) (скорость развертки потенциала V_p = 8 мВ/с).

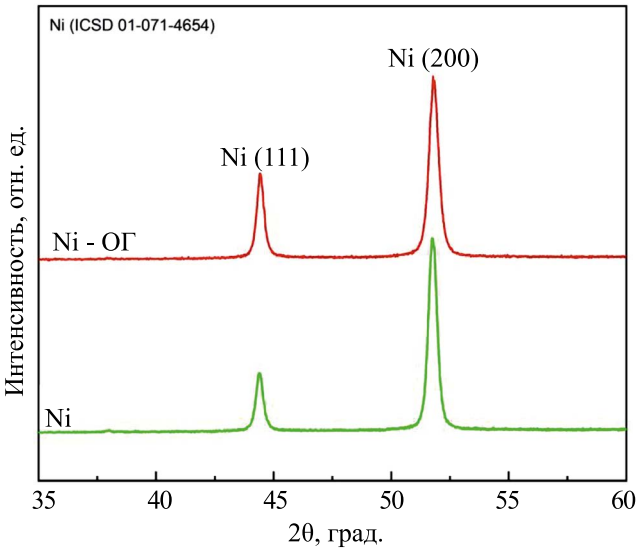


Рис. 3. Рентгенограммы образцов никеля и КЭП никель–ОГ, полученных при катодной плотности тока i_k = 10 А/дм².

происходить адсорбция катионов из раствора, что приводит к формированию положительного заряда частиц дисперсной фазы. Поэтому перенос ОГ к катоду осуществляется не только вследствие конвекции, но и под действием электрофоретических сил. Вероятно, адсорбированные ионы участвуют в “мостиковом” связывании дисперсной фазы с электродной поверхностью. Это связывание ослабляет расклинивающее давление жидкостной прослойки между частицами оксида графена и катодом, усиливая адгезию.

Анализ полученных покрытий методом РФА показал изменение в кристаллической структуре никеля под воздействием углеродного материала (рис. 3). Пики на дифрактограмме при 44.5° и 52.2° отвечают за кристаллические плоскости никеля (111) и (200) соответственно [8]. Как видно из дифрактограммы, преимущественной кристаллической ориентацией

для никеля является направление (200), однако в присутствии ОГ происходит увеличение интенсивности пика при 44.5°, что указывает на рост кристалла никеля также в сторону плоскости (111). Очевидно, дисперсная фаза влияет на кристаллическую структуру никелевой матрицы. Слои оксида графена могут служить вакантными местами для роста зародышей металлического осадка, ограничивая рост зерен и делая их более компактными. Стоит отметить, что дифракционный пик, характерный для ОГ, не наблюдается на дифрактограмме вследствие ограниченной способности прибора фиксировать данное соединение при малых концентрациях.

Исследование морфологии поверхности полученных покрытий показало, что дисперсная фаза оказывает влияние на строение осадков. Чистое никелевое покрытие (рис. 4а) характеризуется разупорядоченной, крупнозернистой структурой, близкой к рентгеноаморфной. В то же время, в присутствии ОГ никелевый осадок становится упорядоченным, равномерным и мелкозернистым (рис. 4б). Очевидно, частицы оксида графена выступают в качестве центров кристаллизации и способствуют распределению металлического никеля по катодной поверхности.

Изменение микротопологии покрытий и уменьшение размера зерна осадка должно сказываться на физико-механических свойствах. Микротвердость КЭП никель–ОГ возрастает приблизительно в 1.20 раза по сравнению с чистым никелем (табл. 1). Слои оксида графена в никелевой матрице служат вакантными местами для зародышеобразования и препятствуют излишнему увеличению в размере зерен металла, что приводит к росту скорости зародышеобразования. Как следствие, число зерен осадка существенно увеличивается, как и протяженность границ этих зерен, препятствующих движению дислокаций и пластической деформации кристаллической решетки [22]. Кроме того, оксид графена обладает отличными механическими свойствами и большой удельной площадью поверхности. Когда композиционные покрытия подвергаются внешнему воздействию, слои ОГ могут принять на себя часть этой нагрузки благодаря смещению напряжения сдвига. Движение дислокаций в металлической матрице ограничено слоями ОГ, что приводит к приросту энергии искажения решетки и сопротивлению

Таблица 1. Микротвердость HV_{100}, МПа покрытий на основе никеля

Катодная плотность тока i_k, А/дм^2	HV_{100}, МПа	
	Никель	Никель–ОГ
7	1938	2200
8	2150	2520
9	2350	2938
10	2459	3076

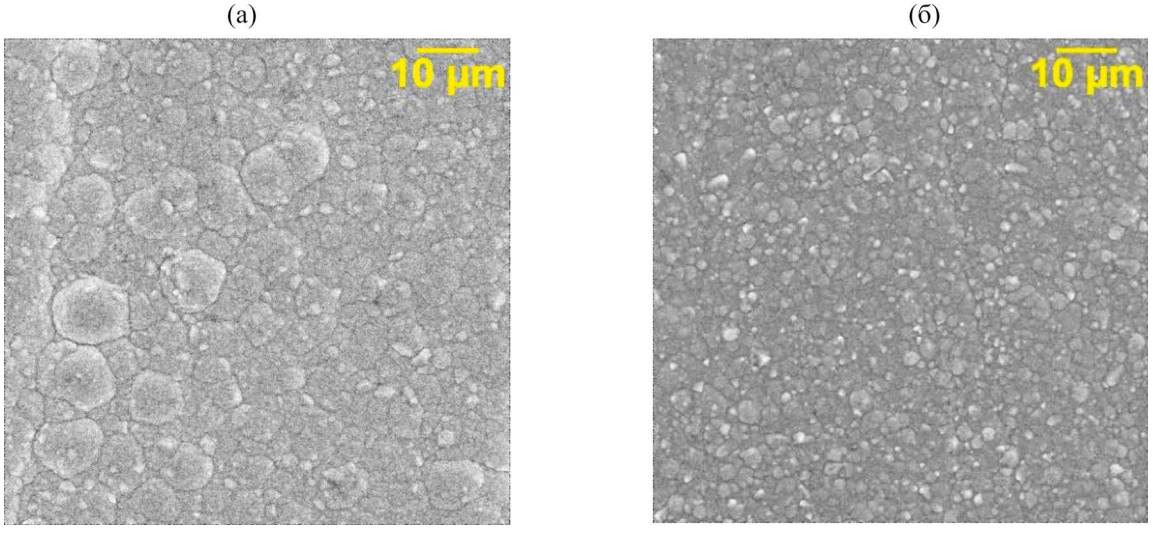


Рис. 4. СЭМ–изображения поверхности никеля (а) и КЭП никель–ОГ (б), полученных при катодной плотности тока i_k = 10 А/дм^2. Увеличение ×2500.

деформации [23]. В совокупности данные факторы обусловливают возрастание микротвердости композиционных покрытий сравнению с никелем без дисперсной фазы.

Важным эксплуатационным свойством КЭП является коррозионная стойкость. Исследование коррозионно-электрохимического поведения никелевых осадков потенциодинамическим методом в 0,5 М растворе H_2SO_4 показало, что частицы дисперсной фазы повышают потенциал и уменьшают ток активного анодного растворения (рис. 5). Коррозионное поведение композиционных покрытий в значительной мере обусловлено свойствами металлической матрицы, поэтому потенциалы начала пассивации никеля и КЭП никель–ОГ близки. Характерной особенностью анодных потенциодинамических кривых (ПДК) КЭП никель–ОГ является выраженная пассивная область, в то время как для чистого никелевого осадка она значительно сглажена. В дальней анодной области потенциалов частицы ОГ в объеме никелевой матрицы также оказывают значительное влияние на ход ПДК (потенциалы перепассивации изученных покрытий различаются). Потенциодинамические исследования позволили предположить, что стойкость к коррозии КЭП никель–ОГ будет выше, чем у чистого никеля.

Коррозионные испытания в 3% растворе NaCl показали, что область потенциалов пассивного состояния никелевых осадков без дисперсной фазы в 1.45–1.50 раза превышает значения данной величины для композиционных

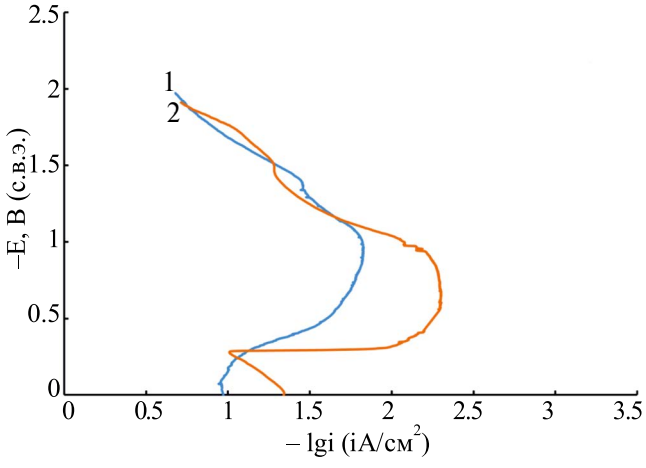


Рис. 5. Потенциодинамические поляризационные кривые никеля (1) и КЭП никель–ОГ (2) в 0,5 М H_2SO_4 (покрытия получены при катодной плотности тока i_k = 10 А/дм^2).

Таблица 2. Ширина области потенциалов пассивного состояния $E_П$, В покрытий на основе никеля

Катодная плотность тока i_k, А/дм^2	$E_П$, В	
	Никель	Никель–ОГ
7	0,35	0,52
8	0,38	0,55
9	0,41	0,60
10	0,43	0,64

покрытий никель–ОГ (табл. 2). Выявленный эффект может быть обусловлен несколькими факторами. При осаждении никеля из сульфатно-хлоридных электролитов формируются матовые пористые покрытия [3]. В процессе включения в никелевую матрицу частиц оксида графена происходит перекрытие пор. Композиционные покрытия являются тем более стойкими к коррозионному воздействию, чем выше площадь перекрытия (укрывистости) поверхности частицами дисперсной фазы, т.к. при этом обеспечивается равномерное распределение коррозионного тока между центрами, препятствующими его распространению. Кроме того, влияние дисперсной фазы в структуре КЭП на коррозию проявляется лишь в случае образования частицами на границах фаз или по всему объему соединений, более коррозионностойких, чем металлическая матрица. В противном случае развитие коррозионного процесса не прекратится, а пойдет в обход частицы. Очевидно, в случае композиционных покрытий никель–ОГ имеет место образование подобных соединений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных исследований можно заключить, что при введении дисперсии многослойного оксида графена в сульфатно-хлоридный электролит никелирования формируются КЭП. Включение частиц ОГ в состав никелевых осадков приводит к изменению микроструктуры их поверхности. Оксид графена оказывает определяющее влияние на физико-механические и коррозионные свойства изученных композиционных покрытий. Внедрение ОГ в матрицу электролитического никеля приводит к возрастанию микротвердости приблизительно в 1.20 раза и уменьшению скорости коррозии в 1.45–1.50 раза.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Dordsheikh Torkamani A., Velashjerdi M., Abbas A. et.al.* // Journal of Composites and Compounds. 2021. № 3. P. 106–113.
2. *Tseluikin V.N., Dzhumieva A.S., Tikhonov D.A. et.al.* // Coatings. 2022. № 12. 656.
3. *Целуйкин В.Н.* // Российские нанотехнологии. 2014. Т. 9, № 1–2. С. 25–35.
4. *Walsh F.C., Wang S., Zhou N.* // Current Opinion in Electrochemistry. 2020. V. 20. P. 8–19.
5. *Tseluikin V.N., Dzhumieva A.S., Tribis A.I. et.al.* // Coatings. 2023. V. 13. 1042.
6. *Giannopoulos F., Chronopoulou N., Bai J. et. al.* // Electrochimica Acta. 2016. V. 207. P. 76–86.
7. *Целуйкин В.Н., Корешкова А.А.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2018. Т. 54. № 3. С. 293–296.
8. *Jyotheender K.S., Gupta A., Srivastava Ch.* // Materialia. 2020. V. 9. 100617.
9. *Rai, P.K., Gupta, A.* // Materials Today Proceedings. 2021. V. 44. P. 1079–1085.
10. *Chayeuski V.V., Zhylinski V.V., Rudak P.V. et al.* // Applied Surface Science. 2018. V. 446. P. 18–26.
11. *Makarova I., Dobryden I., Kharitonov D., Kasach A. et al.* // Surface & Coatings Technology. 2019. V. 380. 125063.
12. *Целуйкин В.Н., Толстова И.В., Гунькин И.Ф., Панкстьянов А.Ю.* // Коллоидный журнал. 2005. Т. 67. № 4. С. 575–576.
13. *Antihovich, I.V.; Ablazhey, N.M.; Chernik, A.A.; Zharsky, I.M.* // Procedia Chemistry. 2014. V. 10. P. 373–377.
14. *Целуйкин В.Н.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53. № 3. С. 278–281.
15. *Algul H., Tokur M., Ozcan S. et al.* // Applied Surface Science. 2015. V. 359. P. 340–348.
16. *Li W., Wang S., Wang Q., Xing M.* // Composites Part B: Engineering. 2018. V. 133. P. 35–41.
17. *Yasin G., Arif M., Nizam N.M., Shakeel M. et al.* // RSC Advances. 2018. V. 8. P. 20039–20047.
18. *Ambrosi A., Pumera M.* // Chemistry: A European Journal. 2015. V. 21. P. 7896–7901.
19. *Lee M., Paek S.-M.* // Nanomaterials. 2022. V. 12. P. 1507.
20. *Gupta A., Srivastava C.* // Thin Solid Films. 2019. V. 669. P. 85–95.
21. *Яковлев А.В., Яковлева Е.В., Целуйкин В.Н. и др.* // Журнал прикладной химии. 2020. Т. 93. № 2. С. 222–228.
22. *Hong Q., Wang D., Yin S.* // Materials Today Communications. 2023. V. 34. 105476.
23. *Lai R., Shi P., Yi Z., Li H., Yi Y.* // Micromachines. 2023. V. 14. 953.

ФИЗИКОХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ЗАЩИТА МАТЕРИАЛОВ, 2024, том 60, № 3, с. 276–287

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 677.4

УГЛЕРОДНЫЕ НАНОВОЛОКНИСТЫЕ ГАЗОДИФФУЗИОННЫЕ АНОДЫ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРА АКРИЛОНИТРИЛА С МЕТИЛАКРИЛАТОМ ДЛЯ СРЕДНЕТЕМПЕРАТУРНОГО ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА

© 2024 г. Е. С. Втюрина[a], К .М. Скупов[a,*], И. И. Пономарев[a], А. Г. Буяновская[a], Ив. И. Пономарев[a], О. М. Жигалина[b], Е. Н. Черковский[b], Д. Н. Хмеленин[b]

[a] Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1, Москва, 119334 Россия
[b] Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, Ленинский проспект, д. 59, Москва,119333, Россия
**e-mail: kskupov@ineos.ac.ru*

Поступила в редакцию 22.06.2023 г.
После доработки 10.03.2024 г.
Принята к публикации 20.05.24 г.

Топливные элементы на полибензимидазольной (ПБИ) мембране относятся к типу высокотемпературных топливных элементов на полимерно-электролитной мембране (ВТ-ПОМТЭ от англ. HT-PEMFC) или среднетемпературных топливных элементов по более общей классификации. При использовании полимерно-электролитного комплекса полибензимидазолов (ПБИ) с о-фосфорной кислотой (ФК) в качестве протонпроводящей мембраны, протонная проводимость обеспечивается без увлажнения при температурах выше 120°С. Водородно-воздушные ВТ-ПОМТЭ способны эффективно работать при 150°–200°С, что в качестве топлива позволяет использовать конверсионный водород, загрязненный CO. Однако следует отметить, что традиционные "тонкопленочные" Pt/C электроды на основе электропроводящей сажи с наночастицами платины в агрессивной среде ФК подвергаются электрохимической коррозии, что приводит к потере частиц Pt электрокатализатора и их агрегации (оствальдовское созревание). Очевидно, что существует необходимость замены сажи на более устойчивые наноструктурированные углеродные материалы. Ранее было показано, что самонесущие маты (по сути, "войлоки"), на основе углеродных нановолокон (УНВ) потенциально могут использоваться в качестве анодов ВТ-ПОМТЭ. УНВ-маты получали в три стадии. На первом этапе из раствора сополимера акрилонитрила с метилакрилатом с добавкой $ZrCl_4$ получали нановолокнистый материал-прекурсор методом электроспининга. Затем проводилась термо-окислительная стабилизация матов (350°С, воздух). После чего УНВ выдерживались в растворе $Zn(NO_3)_2$ (порообразователь), и проводился пиролиз (1000°С, вакуум). Для улучшения протонной проводимости, на поверхность полученных УНВ матов наносили N-этилфосфонированный кардовый ПБИ (PBI-OPhT-P), который приводит к улучшению рабочих характеристикик ВТ-ПОМТЭ. Полученные материалы были исследованы методами электронной микроскопии. Методом адсорбции N_2 и CO_2 проанализированы их удельные площадь поверхности и объем (достигают 597 $м^2/г$ и 0.170 $см^3/г$). После платинирования изученные УНВ были успешно протестированы в качестве анодов (до 0.4 $мА/см^2$ при 625 мВ) водородо-воздушного ВТ-ПОМТЭ.

Ключевые слова: полиакрилонитрил, адсорбция, пиролиз, электроспиннинг, углеродные нановолокна, HT-PEMFC

DOI: 10.31857/S0044185624030079, **EDN**: MDULRK

ВВЕДЕНИЕ

Среднетемпературные топливные элементы (СТЭ) на протонообменной полибензимидазольной (ПБИ) мембране (также известны как высокотемпературные топливные элементы на полимерно-электролитной мембране, ВТ-ПОМТЭ, от *англ.* HT-PEMFC) представляют собой большой интерес в качестве замены традиционных источников тока (нефть, природный газ) в рамках развития водородной энергетики. ВТ-ПОМТЭ обладают рядом преимуществ, например, они способны работать с загрязненным CO водородом, получаемого с помощью газового риформинга, и не требуют увлажнения за счет высоких температур эксплуатации (150°–200°C) [1–5] (в отличие от низкотемпературных топливных элементов, работающих при 60°–80°C). При сравнении ВТ-ПОМТЭ с востребованными твердооксидными ТЭ (рабочая температура 500°—1000 °C), ВТ-ПОМТЭ имеют меньшую стоимость эксплуатации (т.к. при работе твердооксидного ТЭ высокие затраты связаны с затратами на систему изоляции и дорогостоящие материалы, а также с затратами, связанными с запуском и деградацией). Для мембранно-электродного блока (МЭБ) ВТ-ПОМТЭ обычно используются тонкопленочные газодиффузионные электроды на основе смеси платинированной сажи (Pt–катализатор окислительно-восстановительной реакции) с тефлоновой суспензией, нанесенной распылением или трафаретной печатью на поверхность углеродной бумаги или ткани. В качестве протонобменной мембраны используются полимерно-электролитный комплексы на основе полибензимидазолов (ПБИ), допированных ФК [6,7]. В этом случае протонный перенос в МЭБ протекает в соответствии с механизмом Гротгуса без увлажнения [8], и мембраны на основе комплексов ПБИ/H_3PO_4 работают при температурах 150°–200°C [9–11].

Одним из серьезных недостатков ТЭ на основе тонкопленочных, сажевых электрокатализаторов является электрохимическая коррозия сажи при высоких потенциалах (и при высоких температурах) в кислотной среде ФК, что приводит к разрушению сажи, потере и агрегации наночастиц Pt и, соответственно, снижению рабочих характеристик ТЭ. Поэтому для повышения эффективности работы ВТ-ПОМТЭ требуется совершенствование электродов, например, использование более устойчивых к агрессивной температурно-кислотной среде материалов. В качестве замены электропроводящей сажи могут быть использованы различные наноструктурированные углеродные материалы, в т.ч., например, углеродные нановолокна (УНВ) [3, 4, 12–26].

Недавно нами было показано, что маты УНВ на основе коммерчески доступных полимеров, например, таких как полиакрилонитрил (ПАН) или полигетероарилены (хорошо перерабатываемых методом электроспиннинга в нановолокнистые материалы) после температурной стабилизации [27–30,31] и последующего пиролиза [32,33] в вакууме при 900°–1200°C могут быть использованы в качестве носителя платинового электрокатализатора и применены в качестве газодиффузионных электродов (ГДЭ) для МЭБ ВТ-ПОМТЭ [34–50]. Для улучшения электрохимических характеристик таких ГДЭ в электроспиннинговые растворы ПАН могут быть добавлены соли переходных металлов или лантаноидов [27–29].

Следует отметить, что коммерчески доступные и дешевые ПАН являются сополимерами с небольшим содержанием других, чаще всего акриловых сомономеров (1–10 масс. %) наряду с акрилонитрилом [51–55]. Поэтому в рамках настоящей работы было решено использовать сополимер акрилонитрила с метилакрилатом в качестве предшественника УНВ. В данном случае, мы ожидали улучшение процесса электроспиннинга с образованием полимерных волокон за счет повышенной концентрации и увеличения полярности исходного полимерного раствора. При этом, предполагалась возможность увеличения удельной площади поверхности нановолокон, которая может развиваться за счет разрушения метилакрилатного звена при температурной обработке полимерного волокна выше 200°C. Это является желательным результатом, т.к. развитая пористость необходима для газотранспортного баланса, а именно потоков газов (H_2 и воздуха) и паров воды по всей толще активного слоя электродов. Как было показано, удельную поверхность УНВ можно также развить методом нанесения 0.5% раствора $Zn(NO_3)_2$ (используемого в качестве порообразователя) на термостабилизированные маты. В результате последующего пиролиза при 1000°C в нановолокнах происходит формирование мезопор за счет образования паров Zn ($T_{кип}$ 906°C) [56].

Ранее нами было показано [39, 40, 56] увеличение эффективности работы ВТ-ПОМТЭ и формирование трехфазной границы платины с тонким слоем ФК и сетью газовых каналов достигается на твердой фазе платинированного

УНВ (электрода), за счет большого свободного объема мата (достигает 90% общего объема), обеспечивающего эффективный газовый перенос, и создания тонкого слоя ФК на поверхности электрода за счет его допирования ФК. Более активный перенос протонов от тройной точки Pt/C к мембране ПБИ на аноде достигается за счет наличия в нановолокнах протонпроводящих компонентов. Введение $ZrCl_4$ в электроспиннинговый полимерный раствор на начальном этапе приводит к образованию композиционных полимерных нановолокнистых матов, которые после пиролиза образуют углеродные нановолокна с равномерно распределенными частицами ZrO_x, при этом протонная проводимость способна повышаться за счет образования кислых фосфатов Zr в процессе работы ВТ-ПОМТЭ [39, 40]. Преимущество тонкослойного покрытия платинированных УНВ матов полимером PBI-O-PhT-P, показаное нами ранее, также приводит к заметному улучшению работоспособности за счет введения дополнительных фосфорсодержащих функциональных протонпроводящих групп [56] и лучшего контакта электрода с протонобменной мембраной.

В данном исследовании, композитные Zr-содержащие УНВ-маты на основе сополимера акрилонитрила с метилакрилатом были изготовлены впервые для их применения в качестве анодов ВТ-ПОМТЭ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электроспининг

Композитные нановолокна на основе сополимера акрилонитрила с метилакрилатом были получены методом электроспининга (со струны) по разработанной технологии Nanospider™. Процесс электроспининга проводился на установке NS Lab Nanospider™ (Elmarco, Чехия) при относительной влажности 8% и напряжении 50 кВ, с расстоянием между электродами 180 мм из раствора с содержанием 5.4 г сополимера акрилонитрил-метилакрилат (ПАН-МА; $M_w = 85 \cdot 10^3$ Da, (Goodfellow, Великобритания) содержание метилакрилата (МА) 5.8 масс.%), 0.3 г сажи УМ-76 (5.5 масс.% относительно сополимера) и 0.029 г хлорида циркония (IV) (~0.5 масс.% относительно сополимера), диспергированных в 50 мл ДМФА в ультразвуковой бане в течение 3 ч (ПАН-МА/УМ/Zr). Также, были изготовлены образцы без содержания Zr (ПАН-МА/УМ).

Стабилизация, нанесение цинка и пиролиз

Полученные методом электроспиннинга ПАН-МА/УМ и ПАН-МА/УМ/Zr маты были температурно-стабилизированы при 250 и 350°C на воздухе в течение 2 ч используя печь Binder MDL 115 (Тутлинген, Германия) с получением, устойчивых к пиролизу, матов: ПАН-МА/УМ-250, ПАН-МА/УМ/Zr-350 и ПАН-МА/УМ-350. Полученные маты ПАН-МА/УМ-250 и ПАН-МА/УМ/Zr-350 погружали в раствор вода-изопропанол (1:3 v/v) нитрата цинка в количестве 0.5 масс.% на 24 ч, а затем высушивали при 100 °C в течение 2 ч. Пиролиз матов проводили при 1000°C в течение 2 ч под вакуумом (скорость нагрева 3°C/мин) с использованием вакуумной печи Carbolite CTF 12/80/700 (Хоп Вэлли, Великобритания) оснащенной контроллером серии Eurotherm 3216 (Watlow Electric Manufacturing Company, США). В результате были получены следующие УНВ маты: ПАН-МА/УМ-250–1000 **(1)**, ПАН-МА/УМ-250/Zn-1000 **(2)**, ПАН-МА/УМ-350–1000 **(3)** и ПАН-МА/УМ/Zr-350/Zn-1000 **(4)** и сохранена их форма.

Элементный анализ и электропроводность

Данные элементного анализа были получены с использованием анализатора Elementar vario MICRO cube C, H, N, S-analyzer (Германия), оснащенного колонкой термодесорбции.

Удельную электропроводность матов УНВ определяли с помощью измерителя иммитанса RLC E7–8 (Беларусь), оснащенным четырехточечным зондом. Толщину образца, необходимую для измерения электропроводности, определяли с помощью толщиномера ElektroPhysik eXacto (Германия).

Исследование адсорбции N_2(77 K) и CO_2(273 K) для полученных УНВ

Изотермы низкотемпературной адсорбции N_2 были получены на анализаторе удельной площади поверхности и пористой структуры 3P Micro 200 (3P Instruments, Германия) при температуре 77 K и давлении 10^{-3} – 1 бар. Уравнение Брунауера-Эммета-Тейлора (БЭТ) было применено для полученных изотерм адсорбции N_2, согласно с критерием Рукерола [57]. Площадь поперечного сечения N_2 и плотность адсорбированного N_2 приняты равными 0.162 нм^2 и 0.808 г/мл соответственно.

Изотермы адсорбции CO_2 были получены на анализаторе удельной площади поверхности и пористой структуры 3P Micro 200 (3P Instruments, Германия) при температуре 273 K и давлении 10^{-3} – 1 бар. Теория Дубинина-Радушкевича и нелокальная теория функционала плотности (NL-DFT) были применены для полученных изотерм адсорбции CO_2 с использованием программного обеспечения NovaWin, version 11.04, Quantachrome Instruments (площадь поперечного сечения для молекулы CO_2 была принята равной 0.210 нм^2, плотность адсорбируемого CO_2 1.044 г/мл, давление насыщенных паров адсорбата p_0 3.485 МПа при 273 K, коэффициент аффинности β 0.35 [58]). Распределение пор по размерам было получено в соответствии с методом NL-DFT.

Нанесение платины

Осаждение платины на маты УНВ с площадью поверхности 6.76 см^2 проводили отдельно для каждого мата, в данном случае для образца **(4)** ПАН-МА/УМ/Zr-350/Zn-1000, в 10 мл воды, содержащей расчетное количество $H_2[PtCl_6]\cdot 6H_2O$, как источника платины, для получения матов Pt/УНВ с концентрацией Р. 1.2 мг/см^2 и 0.5 г муравьиной кислоты в качестве восстановителя в течение 3 дней. Полученные маты с нанесенной Pt тщательно промывали дистиллированной водой и сушили при 100°C (2 ч, вакуум). В результате были получены платинированные маты УНВ: Pt/ПАН-МА/УМ/Zr-350/Zn-1000 (в дальнейшем обозначены как Pt/УНВ).

Электронная микроскопия

Структуру композиционного электроспиннингого УНВ на основе сополимера акрилонитрил-метилакрилат исследовали методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) с использованием микроскопа FEI Quanta 3D (США) и микроскопа Hitachi TM4000Plus (Токио, Япония), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ВРЭМ) с помощью микроскопа Thermo Fisher Scientific Osiris (США), сканирующей просвечивающей электронной микроскопии с широкоугловым детектором темного поля (HAADF STEM), энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (EDX) для получения карт распределения химических элементов, оснащенной системой детекторов Super-X, основанной на технологии Silicon Drift Detector (SDD). Изображения, полученные в электронном микроскопе, анализировали с использованием встроенного программного обеспечения Digital Micrograph (GMS 3, Gatan, США), TIA (TIA 16, Siemens AG, Мюнхен, Германия), Esprit (Esprit 2, Bruker, США) и программного обеспечения JEMS (P. Stadelmann JEMS—EMS Java версии 2004 EPFL, Швейцария). Для электронно-микроскопических исследований образцы УНВ (4) ПАН-GF/УМ/Zr-350/Zn-1000 и Pt/УНВ, диспергировали в ацетоне в ультразвуковой ванне в течение 20–30 мин, затем полученные суспензии наносили на медные сетки с тонкой дырчатой аморфной углеродной подложкой.

Осаждение полимера PBI-O-PhT-P

Протонпроводящий полимер PBI-O-PhT-P (или N-фосфонэтилированный кардовый полибензимидазол, PEPBI-O-PH) был синтезирован в соответствии с [59]. Его осаждение на поверхности Pt/УНВ проводилось путем добавления 200 мг раствора PBI-O-PhT-P в муравьиной кислоте (0.1 масс. %) в течение 30 мин под аргоном. В результате было получен образец Pt/УНВ/PBI-O-PhT-P для использования в качестве анода.

Тестирование электродов в ВТ-ПОМТЭ

Для тестирования анодов, были изготовлены МЭБ с рабочей площадью 5 см^2. МЭБ помещали в стандартные рабочие ячейки Arbin Instruments (Колледж Стейшен, Техас, США) с двумя графитовыми пластинами для ВТ-ПОМТЭ. Топливные элементы работали с катодом Celtec®-P 1000 MEA [60] и анодами Pt/УНВ/PBI-O-PhT-P и Pt/УНВ, разработанными в данном исследовании. В качестве мембраны использовали PBI-OPhT, сшитую с помощью $Zr(C_5H_5O_2)_4$ и допированную фосфорной кислотой (350–400%, до 25 молекул *о*-фосфорной кислоты на единицу полимера), которая была разработана ранее в нашей группе [61–63]. Работа топливного элемента осуществлялась при 160° и 180°C. На анод подавали водород, полученный электролизом с помощью генератора водорода ГВЧ-6 (Химэлектроника, Россия) со скоростью 200 мл/мин, а на катод подавали атмосферный воздух со скоростью 1000 мл/мин без дополнительного увлажнения. Поляризационные кривые были получены на потенциостате-гальваностате Р. 150X (Electrochemical Instruments, Россия). Для вольтамперометрических измерений напряжение

топливного элемента сканировалось со скоростью 10 мВ/с в диапазоне напряжений элемента 0.9–0.02 В. Измерение комплексного сопротивления для мембраны (мОм/см^2) проводилась методом спектроскопии электрохимического импеданса на потенциостате-гальваностате SmartStat PS-250 (Electrochemical Instruments, Россия) при 0.4 А см$^{-2}$ с подачей синусоидального тока амплитудой 50 мА в диапазоне частот 50 кГц – 0.1 Гц.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Элементный анализ, электропроводность и анализ пористости

Элементный анализ и электропроводность полученных образцов УНВ приведены в таблице 1.

Полученные УНВ образцы были исследованы методами адсорбции N_2 и CO_2 для определения удельной площади поверхности ($S_{уд}$, м^2/г) и удельного объема пор ($V_{уд}$, см^3/г). При этом, ожидается более высокое значение $S_{уд}$ для данных материалов (по сравнению с чистым ПАН) за счет разрушения метилакрилатного звена при температурной обработке полимерного волокна выше 200°С.

Применение расчетной теории Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) к изотерме адсорбции N_2 (при 77 K) показывают довольно низкие значения для образцов 1 и 3 и более высокие значения для образцов 2 и 4. Вероятнее всего, это связано с тем, что образцы 1 и 3 имеют большее число микропор, недоступных для молекул азота из-за кинетических затруднений при значительно пониженной температуре анализа (77 K). Нанесение $Zn(NO_3)_2$ на температурно-стабилизированные полимерные маты действительно развивает мезопористость образцов после пиролиза при температуре 1000°С, о чем свидетельствуют полученные расчетные данные по теории БЭТ для образцов 2 и 4 – (19 и 35 м^2/г соответственно). Корреляция значений $S_{уд}$ при помощи метода нелокальной теории функционала плотности NLDFT для изотерм адсорбции N_2 показала, что форма пор образцов 1–3 является цилиндрической. Образец 4 обладает как цилиндрическими, так и щелевидными порами. Полученные значения приведены в табл. 2 и на рис. 1.

Таблица 1. Удельная электропроводность и элементный анализ полученных УНВ образцов

Образец	σ, См/см	%C	%N	%H	%Zr
ПАН/УМ-250–1000 (**1**)	26.2	80.92	5.46	2.33	–
ПАН/УМ-250/Zn-1000 (**2**)	20.7	85.57	5.77	1.09	–
ПАН/УМ-350–1000 (**3**)	26.3	80.38	4.92	1.34	–
ПАН/УМ/Zr-350/Zn-1000 (**4**)	21.1	83.97	4.69	1.33	0.60

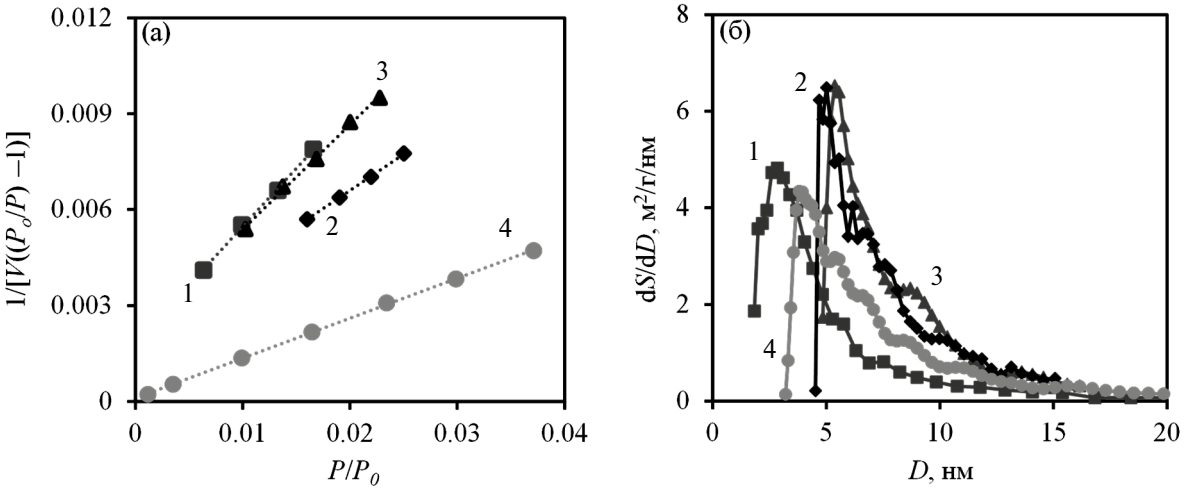


Рис. 1. Графики БЭТ (а) и NL-DFT (б) для образцов ПАН-МА/УМ-250–1000, (квадраты) (1); ПАН-МА/УМ-250/Zn-1000, (ромбы) (2); ПАН-МА/УМ-350–1000 (треугольники) (3); ПАН-МА/УМ/Zr-350/Zn-1000 (круги) (4).

Следует отметить, разность в значениях удельных порометрических характеристик связана с применением различных методов для расчета, а именно различных физических, математических подходов и допущений. Для преодоления кинетических затруднений ввиду низких температур адсорбции в случае N_2, для более глубокого анализа пористой структуры образцов был применен метод адсорбции CO_2 (273 K). Давление насыщенного пара CO_2 при такой температуре 273 K очень велико (P_0 3.49 МПа), поэтому относительное давление P/P_0 достигает значений не более ~0.03. Для расчета удельной площади поверхности по БЭТ такое относительно давление недостаточно. Поэтому, для анализа микропористой структуры была применена теория Дубинина-Радушкевича (ДР), где рассматривается объемное заполнение микропор. Таким образом, методом ДР были определены значения $V_{уд}$. Значения $S_{уд}$ и распределения пор по размерам было рассчитано с помощью NLDFT (рис. 2, табл. 2). Как видно из полученных значений, стабилизации при 250°C недостаточно для получения высоких значений удельных поверхностных характеристик ($V_{уд}$ по ДР и $S_{уд}$ по NLDFT 0.062 см^3/г и 88 Увеличение температуры стабилизации (350°C) приводит к резкому росту $V_{уд}$ по ДР и $S_{уд}$ м^2/г соответственно по NLDFT (0.248 см^3/г и 565 м^2/г соответственно). Добавление соли цинка на температурно-стабилизированные маты несколько увеличивает $S_{уд}$ по NLDFT (597 м^2/г соответственно), однако уменьшает $V_{уд}$ по ДР и NLDFT (0.206 см^3/г и 0.170 см^3/г). Таким образом, микропористость образцов начинает развивается благодаря более повышенным температурам в процессе стабилизации.

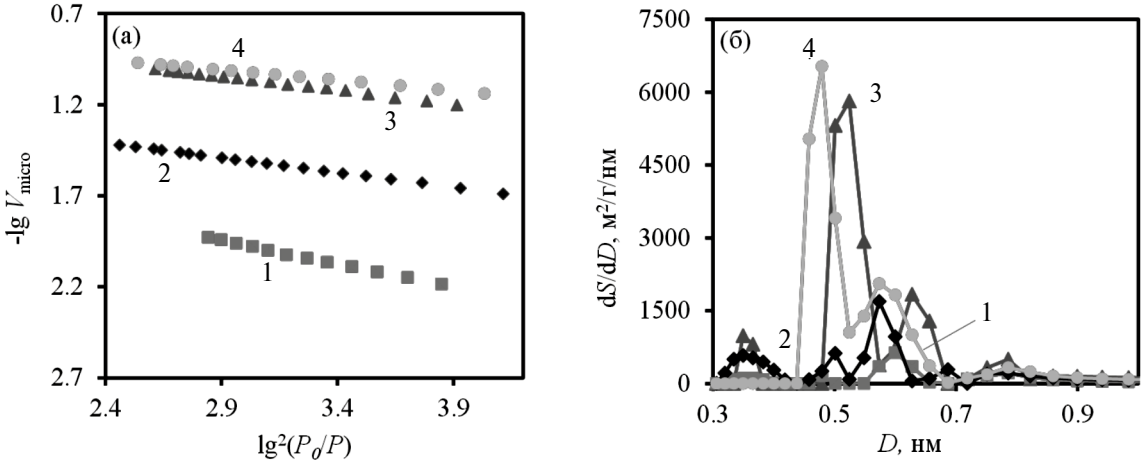


Рис. 2. Графики ДР (а) и NL-DFT (б) для образцов ПАН-МА/УМ-250–1000 (1), (оранжевый, квадраты); ПАН-МА/УМ-250/Zn-1000 (2), (ромбы); ПАН-МА/УМ-350–1000 (3) (треугольники); ПАН-МА/УМ/Zr-350/Zn-1000 (4), (круги).

Таблица 2. Удельная площадь поверхности ($S_{уд}$), удельный объем пор ($V_{уд}$), энергия адсорбции ($E_{адс}$) и средний размер пор (D) для образцов УНВ

Образец	БЭТ (N_2, 77 K)	NLDFT (N_2, 77 K)	ДР (CO_2, 273 K)			NLDFT (CO_2, 273 K)	
	$S_{уд}$, м^2/г	$S_{уд}$, м^2/г	$V_{уд}$, см^3/г	$E_{адс}$, кДж/моль	D, нм	$S_{уд}$, м^2/г	$V_{уд}$, см^3/г
1	12	17	0.062	19.5	1.3	84	0.030
2	19	24	0.095	24.5	1.1	214	0.069
3	13	24	0.248	25.3	1.0	565	0.175
4	35	34	0.206	29.5	0.9	597	0.170

Электронная микроскопия

Композитный УНВ мат ПАН-МА/УМ/Zr-350/Zn-1000 (4), используемый в дальнейшем в качестве анода (Pt/УНВ) для МЭБ ВТ-ПОМТЭ, был изучен методом электронной микроскопии (рис. 3, 4).

Из рис. 3 видно, что волокна скреплены полимером и представляют собой “сетку”, которая не распадается на отдельные волокна даже при воздействии ультразвука. Увеличенные изображения фрагментов волокон (рис. 4) свидетельствуют о том, что они не имеют ярко выраженной кристаллической структуры.

Как было сказано ранее, улучшенный перенос протонов достигается за счет наличия в нановолокнах равномерно распределенных частиц ZrO_x. На рис. 5 приведены HAADF-изображение волокна

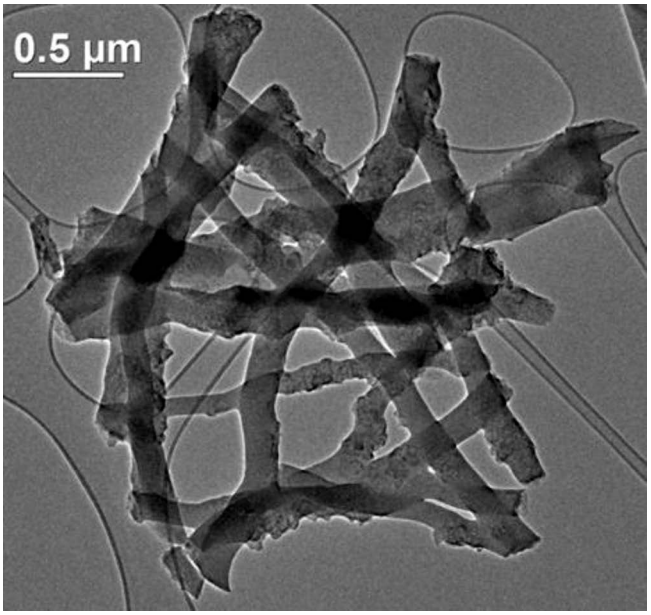


Рис. 3. ПЭМ-изображение УНВ образца 4: “сетка” УНВ неплатинированного образца.

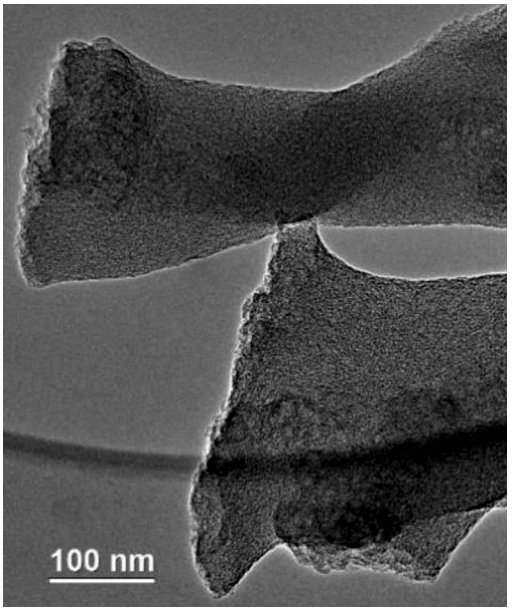


Рис. 4. ПЭМ-изображение УНВ образца 4: фрагменты аморфных волокон.

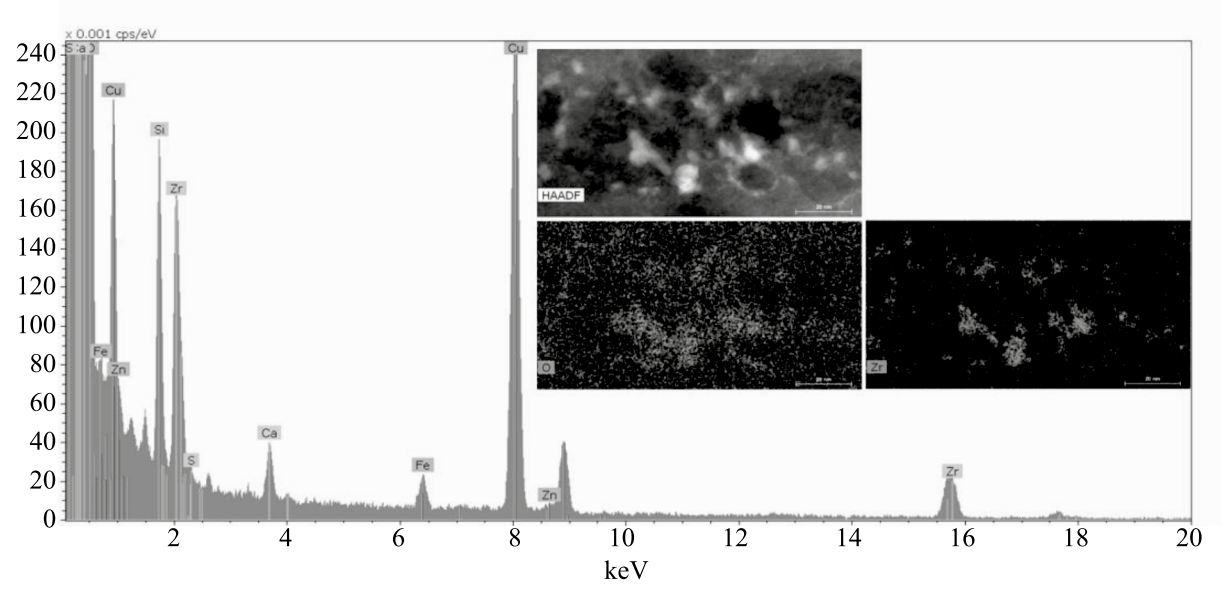


Рис. 5. HAADF-изображение фрагмента волокна образца 4 с картами распределения циркония, кислорода, а также ЭДС-спектром, полученным от этого участка.

с картами распределения циркония и кислорода в нем и соответствующий участку ЭДС-спектр.

Карты распределения указывают на наличие оксидов циркония, образующихся после пиролиза полимерного волокна. Осаждение платины на поверхность образца произошло неравномерно. При этом, платиновое покрытие образует шаровидные скопления (3–5 нм), о чем свидетельствует изображение РЭМ (рис. 6), а на некоторых участках длинные (до 25–30 нм) иголки (рис. 7) с близкой ориентировкой (о чем свидетельствует Фурье-дифрактограмма, полученная от кристаллов с игольчатой морфологией).

Видно, что УНВ образец (4) ПАН-МА/УМ/Zr-350/Zn-1000 (рис. 8) имеет высокую плотность спутывания углеродных волокон.

Таким образом, в композиционных нановолокнистых матах протонная проводимость по поверхности нановолокон, пропитанных фосфорной кислотой, предположительно увеличивается

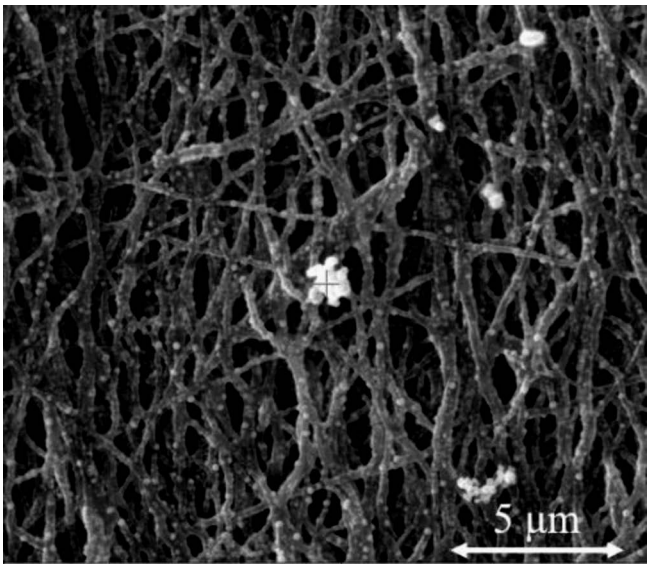


Рис. 6. РЭМ-изображение РЭМ УНВ образца ПАН-МА/УМ/Zr-350/Zn-1000 (4) после платинирования.

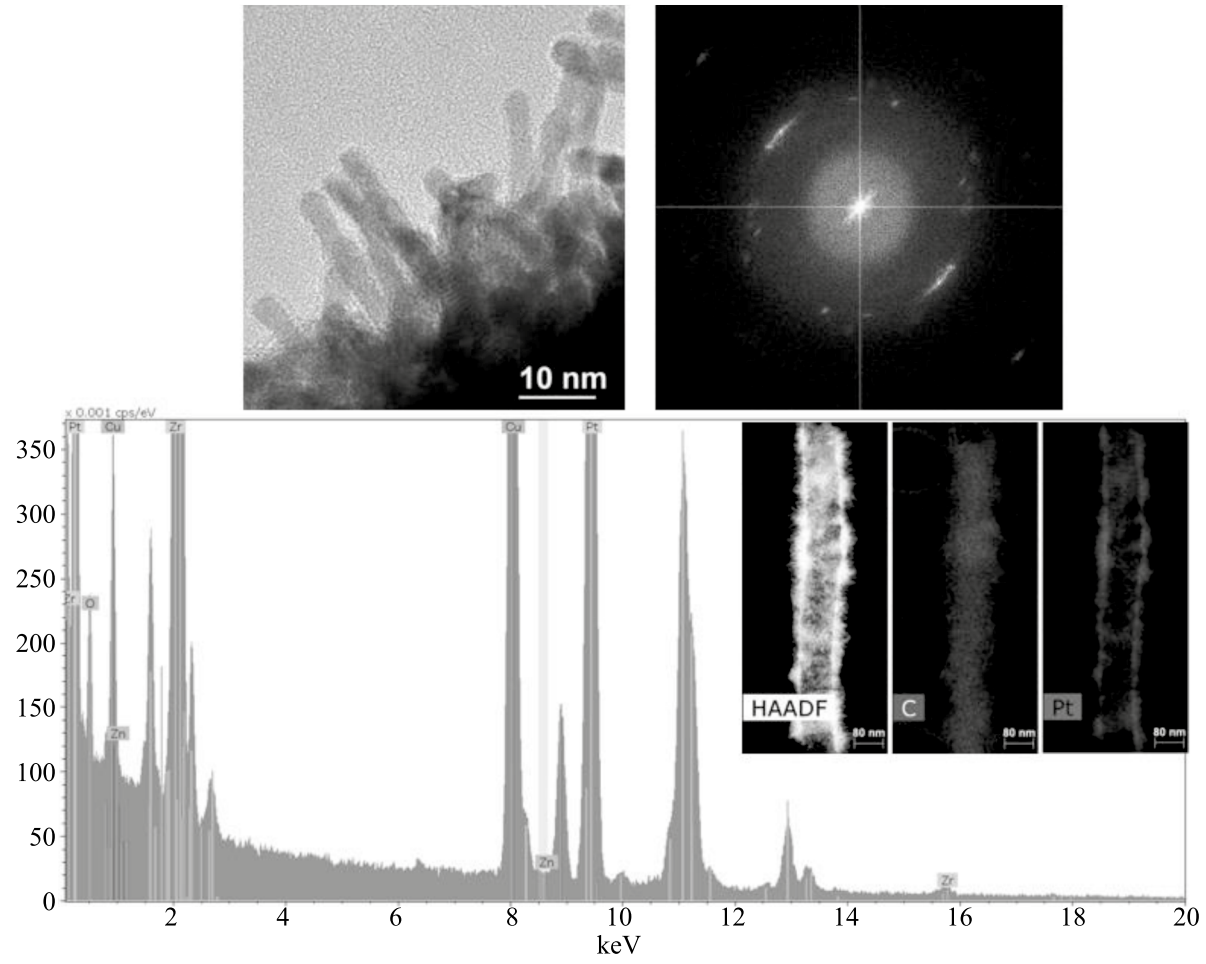


Рис. 7. ВРЭМ-изображение платиновых частиц на поверхности волокна и Фурье-дифрактограмма (сверху) от игольчатых кристаллов; HAADF-изображение волокна, карты распределения углерода и платины в нем, ЭДС-спектр, полученный от данного участка (снизу) для образца 4 после платинирования.

за счет образования кислых фосфатов циркония во время работы ВТ-ПОМТЭ [38].

Тестирование анодов в МЭБ ВТ-ПОМТЭ

После нанесения протонпроводящего полимера PBI-O-PhT-P на поверхность Pt/УНВ, полученный мат использовался в качестве анода для МЭБ ВТ-ПОМТЭ. Для сравнения эффективности применения нанесения PBI-O-PhT-P на углеродный мат, в качестве анода также использовали Pt/УНВ без нанесения полимера на поверхность. Поляризационные кривые и зависимость плотности мощности от плотности тока для МЭБ ВТ-ПОМТЭ с анодами на основе УНВ при 180°C показаны на рис. 9.

Как видно из рисунка, нанесение PBI-O-PhT-P на анод Pt/УНВ демонстрирует более высокие мощностные характеристики, что согласуется с результатами, полученные в [56]. При плотности тока 0.4 А/см^2 рабочий потенциал единичной ячейки (анод Pt/УНВ) составлял 581 мВ. При использовании в качестве анода Pt/УНВ/PBI-O-PhT-P при плотности тока 0.4 А/см^2 потенциал достигал 625 мВ (244 мВт/см^2). При этом максимальная мощность достигала 534 мВт/см^2 (при 1.4 А/см^2). Все характеристики МЭБ не изменялись на протяжении 240 ч непрерывных испытаний.

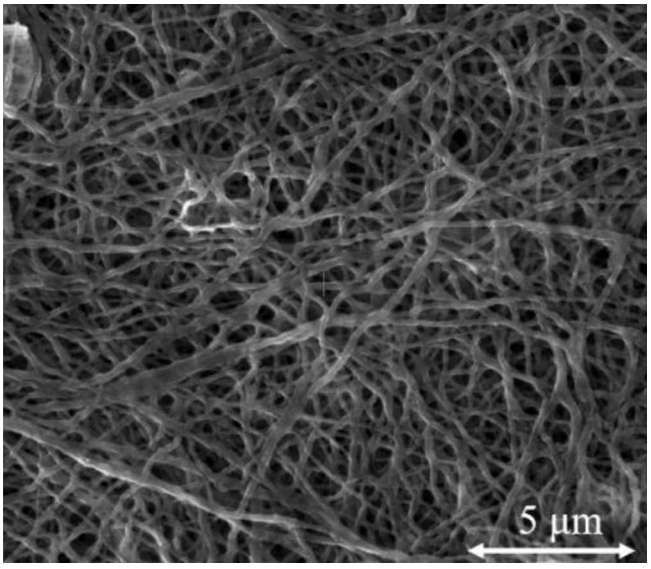


Рис. 8. РЭМ-изображение УНВ образца ПАН-МА/УМ/Zr-350/Zn-1000 (4) до платинирования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе впервые показана возможность успешного использования платинированных УНВ на основе сополимера акрилонитрила с метилакрилатом для анодов ВТ-ПОМТЭ. Показана возможность увеличения производительности МЭБ при поверхностной обработке Pt-анода раствором N-фосфонэтилированного кардового полибензимидазола. Полученные образцы УНВ до платинирования были исследованы методами адсорбции N_2 и CO_2 для определения удельной площади поверхности и удельного объема пор. Метилакрилатное звено в сополимере акрилонитрила с метилакрилатом разрушается при окислительной термостабилизации на воздухе (350°C) и участвует

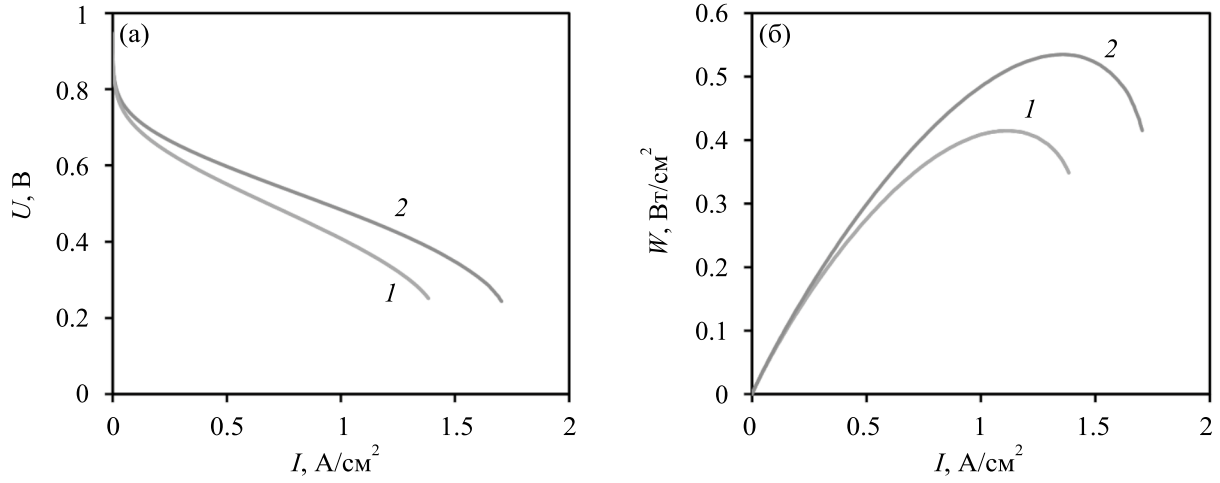


Рис. 9. Поляризационные (а) и мощностные (б) кривые и данные плотности мощности для МЭБ ВТ-ПОМТЭ с анодами на основе УНВ при 180°C для Pt/УНВ (*1*) и Pt/УНВ/PBI-O-PhT-P (*2*).

в развивитии микропористости образца, однако, мезо- и макропористость УНВ снижается за счет высокой плотности спутывания волокон в образце. Композитный УНВ мат ПАН-МА/УМ/Zr-350/Zn-1000 (4), используемый в дальнейшем в качестве анода (Pt/УНВ) для МЭБ ВТ-ПОМТЭ, был охарактеризован методом электронной микроскопии, а также протестирован в работе МЭБ ВТ-ПОМТЭ. Нанесение протонпроводящего полимера PBI-O-PhT-P на анод Pt/УНВ позволяет улучшить протонпроводящие свойства поверхности нановолокон и получить более высокие мощностные характеристики МЭБ. Плотность тока достигала 0.40 А/см^2 при стабильном рабочем потенциале 625 мВ на протяжении 240 ч при непрерывной работе МЭБ при 180°С.

БЛАГОДАРНОСТИ

Элементный анализ проводился при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, используя оборудование Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН и ЦКП ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 22–13–00065).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Escorihuela J., Olvera-Mancilla J., Alexandrova L. et al.* // Polymers. 2020. V. 12. P. 1861. https://doi.org/10.3390/polym12091861
2. *Kalathil A., Raghavan A., Kandasubramanian B.* // Polym.-Plast. Tech. Mat. 2019. V. 58. P. 465. https://doi.org/10.1080/03602559.2018.1482919
3. *Chandan A., Hattenberger M., El-kharouf A. et al.* // J. Power Sources. 2013. V. 231. P. 264. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.11.126
4. *Araya S.S., Zhou F., Liso V. et al.* // Int. J. Hydrog. Energy. 2016. V. 41. P. 21310. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.09.024
5. *Myles T., Bonville L., Maric R.* // Catalysts. 2017. V. 7. P. 16. https://doi.org/10.3390/catal7010016
6. *Lipman T. Weber A.* Fuel Cells and Hydrogen Production. Encyclopedia of Sustainability Science and Technology Series / New York: Springer, 2019. P. 477. https://doi.org/10.1007/978-1-4939-7789-5_143
7. *Zeis R.* // Beilstein. J. Nanotechnol. 2015. V. 6. P. 68. https://doi.org/10.3762/bjnano.6.8
8. *Agmon N.* // Chem. Phys. Lett. 1995. V. 244. P. 456. https://doi:10.1016/0009-2614(95)00905-J
9. *Authayanum S., Im-orb K., Arpornwichnop A.* // Chin. J. Catal. 2015. V. 36. P. 473. https://doi.org/10.1016/S1872-2067(14)60272-2
10. *Quartarone E., Angioni S., Mustarelli P. et al.* // Materials. 2017. V. 10. P. 687. https://doi.org/10.3390/ma10070687
11. *Rosli R.E., Sulong A.B., Daud W.R.W. et al.* // Int. J. Hydrog. Energy. 2017. V. 42. P. 9293. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.06.211.
12. *Zhang J.* PEM Fuel Cell Electrocatalyst and Catalyst Layers / London: Springer, 2008. P. 1137. https://doi.org/10.1007/978-1-84800-936-3
13. *Rosli R.E., Sulong A.B., Daud W.R.W. et al.* // Int. J. Hydrogen Energ. 2017. V. 42. P. 9293. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.06.211
14. *Ren X., Wang Y., Liu A. et al.* // J. Mater. Chem. A. 2020. V. 8. P. 24284. https://doi.org/10.1039/d0ta08312g
15. *Pasupathi S., Gomez J.C.C., Su H. et al.* Recent Advances in High-Temperature PEM Fuel Cells / Amsterdam: Elsevier, 2016. P. 86. https://doi.org/10.1016/C2015-0-06917-9
16. *Delikaya O., Bevilacqua N., Eifert L. et al.* // Electrochim. Acta. 2020. V. 345. P. 136192. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136192
17. *Borup R., Meyers J., Pivovar B. et al.* // Chem. Rev. 2007. V. 107. P. 3904. https://doi.org/10.1021/cr0501821
18. *Debe M.K.* // Nature. 2012. V. 486. P. 43. https://doi.org/10.1038/nature11115
19. *Steele B.C.H., Heinzel A.* // Nature. 2001. V. 414. P. 345. https://doi.org/10.1038/35104620
20. *Arsalis A.* // Renew. Sust. Energ. Rev. 2019. V. 105. P. 391. https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.02.013
21. *Wang Y., Chen K.S., Mishler J. et al.* // Appl. Energ. 2011. V. 88. P. 981. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2010.09.030
22. *Zamora H., Canizares P., Rodrigo M. A., Lobato J.* // Fuel Cells. 2015. V. 15. P. 375. https://doi.org/10.1002/fuce.201400139
23. *Zamora H., Plaza J., Canizares P. et al.* // ChemSusChem. 2016. V. 9. P. 1187. https://doi.org/10.1002/cssc.201600050
24. *Jeon Y., Park J.-I., Ok J. et al.* // Int. J. Hydrog. Energy. 2016. V. 41. P. 6864. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.03.021

25. *Wang X.X., Tan Z.H., Zeng M. et al.* // Sci. Rep. 2014. V. 4. P. 4437. https://doi.org/10.1038/srep04437
26. *Chan S., Jankovic J., Susac D. et al.* // J. Mater. Sci. 2018. V. 53. P. 11633. https://doi.org/10.1007/s10853-018-2411-4
27. *Inagaki M., Yang Y., Kang F.* // Adv. Mater. 2012. V. 24. P. 2547. https://doi.org/10.1002/adma.201104940
28. *Tenchurin T.Kh., Krasheninnikov S.N., Orekhov, A.S. et al.* // Fibre Chem. 2014. V. 46. P. 151. https://doi.org/10.1007/s10692-014-9580-y
29. *Dong Z., Kennedy S.J., Wu Y. et al.* // J. Power Sources. 2011. V. 196. P. 4886-4904. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.01.090
30. *Zhang W., Wang Y., Sun C.* // J. Polym. Res. 2007. V. 14. P. 467. https://doi.org/10.1007/s10965-007-9130-x
31. *Dubal S., Chavan S., Jadhav P.* // J. Inst. Eng. India Ser. C. 2022. V. 103. P. 1415. https://doi.org/10.1007/s40032-022-00874-0
32. *Yusof N., Ismail A.F.* // J. Anal. Appl. Pyrol. 2012. V. 93. P. 1. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.10.001
33. *Zhang L., Aboagye A., Kelkar A. et al.* // J. Mater. Sci. 2014. V. 49. P. 463. https://doi.org/10.1007/s10853-013-7705-y
34. *Skupov K.M., Vtyurina E.S., Ponomarev I.I. et al.* // Polymer. 2023. V. 264. P. 125546. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2022.125546
35. *Ponomarev I.I., Razorenov D.Y., Ponomarev I.I. et al.* // Eur. Polym. J. 2021. V. 156. P. 110613. https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2021.110613
36. *Ponomarev I.I., Skupov K.M., Zhigalina O.M. et al.* // Polymers. 2020. V. 12. P. 1340. https://doi.org/10.3390/polym12061340
37. *Zhigalina V.G., Zhigalina O.M., Ponomarev I.I. et al.* // CrystEngComm. 2017. V. 19. P. 3792. https://doi.org/10.1039/C7CE00599G
38. *Ponomarev I.I., Skupov K.M., Naumkin A.N. et al.* // RSC Adv. 2019. V. 9. P. 257. https://doi.org/10.1039/C8RA07177B
39. *Ponomarev I.I., Zhigalina O.M., Skupov K.M. et al.* // RSC Adv. 2019. V. 9. P. 27406. https://doi.org/10.1039/C9RA05910E
40. *Ponomarev I.I., Skupov K.M., Zhigalina O.M. et al.* // Catalysts. 2022. V. 12. P. 891. https://doi.org/10.3390/catal12080891
41. *Пономарев И.И., Пономарев Ив.И., Филатов И.Ю. и др.* // Доклады Академии наук. 2013. Т. 448. С. 670. [*Ponomarev I.I., Ponomarev Iv.I., Filatov I.Y. et al.* // Dokl. Phys. Chem. 2013. V. 448. P. 23. https://doi.org/10.1134/S0012501613020036]
42. *Вольфкович Ю.М., Пономарев Ив.И., Сосенкин В.Е. и др.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55. С. 100. [*Vol'fkovich Y.M., Ponomarev Iv.I., Sosenkin V.E. et al.* // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2019. V. 55. P. 195. https://doi.org/10.1134/S2070205119010258]
43. *Пономарев И.И., Скупов К.М., Разоренов Д.Ю. и др.* // Электрохимия. 2016. Т. 52. С. 823. [*Ponomarev I.I., Skupov K.M., Razorenov D.Y. et al.* // Russ. J. Electrochem. 2016. V. 52. P. 735. https://doi.org/10.1134/S1023193516080097]
44. *Пономарев И.И., Филатов Ю.Н., Пономарев Ив.И. и др.* // Химические волокна. 2017. Т. 49. С. 47. [*Ponomarev I.I., Filatov Y.N., Ponomarev Iv.I. et al.* // Fibre Chem. 2017. V. 49. P. 183. https://doi.org/10.1007/s10692-017-9866-y]
45. *Скупов К.М., Пономарев И.И., Разоренов Д.Ю. и др.* // Электрохимия. 2017. V. 53. С. 820. [*Skupov K.M., Ponomarev I.I., Razorenov D.Y. et al.* // Russ. J. Electrochem. 2017. V. 53. P. 728. https://doi.org/10.1134/S1023193517070114]
46. *Пономарев И.И., Скупов К.М., Пономарев Ив.И. и др.* // Электрохимия. 2019. Т. 55. С. 727. [*Ponomarev I.I., Skupov K.M., Ponomarev Iv.I. et al.* // Russ. J. Electrochem. 2019. V. 55. P. 552. https://doi.org/10.1134/S1023193519060156]
47. *Скупов К.М., Пономарев И.И., Вольфкович Ю.В. и др.* // Высокомолекулярные соединения. Серия С. 2020. V. 62. С. 237. [*Skupov K.M., Ponomarev I.I., Vol'fkovich Y.M. et al.* // Polym. Sci. Ser. C. 2020. V. 62. P. 231. https://doi.org/10.1134/S1811238220020149]
48. *Skupov K.M., Ponomarev I.I., Razorenov D.Y. et al.* // Macromol. Symp. 2017. V. 375. P. 1600188. https://doi.org/10.1002/masy.201600188
49. *Скупов К.М., Пономарев И.И., Вольфкович Ю.М. и др.* // Известия Академии наук. Серия химическая. 2020. №6. С.1106. [*Skupov K.M., Ponomarev I.I., Volfkovich Y.M. et al.* // Russ. Chem Bull. 2020. V. 69. P. 1106. https://doi.org/10.1007/s11172-020-2875-7]
50. *Vtyurina E.S., Ponomarev Ig I., Buyanovskaya A.G., et al.* // Her. Bauman Mosc. State Tech. Univ. Ser. Nat. Sci. 2023. V. 107. P. 160. https://doi.org/10.18698/1812-3368-2023-2-160-172
51. *Choi D., Kil H.-S., Lee S.* // Carbon. 2019. V. 142. P. 610. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.10.028
52. *Yoo S.H., Park S., Park Y. et al.* // Carbon. 2017. V. 118. P. 106. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.03.039
53. *Frank E., Hermanutz F., Buchmeiser M.R.* // Macromol. Mater. Eng. 2012. V. 297. P. 493. https://doi.org/10.1002/mame.201100406
54. *C.D. Warren*. Lightweighting Composites and Lower Cost Carbon Fiber / Oak Ridge: US Department of Energy, Oak Ridge National Laboratory, 2013.
55. *Khan H., Kaur J., Naebe M. et al.* // Mater. Today Commun. 2022. V. 31. P. 103231. https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.103231

56. *Skupov K.M., Ponomarev I.I., Vtyurina E.S. et al.* // Membranes. 2023. V. 13. P. 479. https://doi.org/10.3390/membranes13050479
57. *Rouquerol J., Rouquerol F., Sing K.S.W. et al.* Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications, 2nd ed. / Amsterdam: Academic Press, 2012. https://doi.org/10.1016/C2010-0-66232-8
58. *Linares-Solano A., Stoeckli F.* // Carbon. 2005. V. 43. P. 658. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.10.007
59. *Пономарев Ив.И., Пономарев И.И., Петровский П.В. и др.* // Доклады Академии наук. 2010. Т. 432. С. 632. [*Ponomarev Iv.I., Ponomarev I.I., Petrovskii P.V. et al.* // Dokl. Chem. 2010. V. 432. P. 168. https://doi.org/10.1134/S0012500810060042_]
60. *Schmidt T.J., Baurmeister J.* // J. Power Sources. 2008. V. 176. P. 428. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.08.055
61. *Kondratenko M.S., Ponomarev I.I., Gallyamov M.O. et al.* // Beilstein J. Nanotechnol. 2013. V. 4. P. 481. .10.3762/bjnano.4.57
62. *Ponomarev I.I., Skupov K.M., Modestov A.D. et al.* // Membranes. 2022. V. 12. P. 956. https://doi.org/10.3390/membranes12100956
63. *Lysova A.A., Ponomarev I.I., Skupov K.M. et al.* // Membranes. 2022. V. 12. P. 1078. https://doi.org/10.3390/membranes12111078

ФИЗИКОХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ЗАЩИТА МАТЕРИАЛОВ, 2024, том 60, № 3, с. 288–297

НОВЫЕ ВЕЩЕСТВА, МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 621.762:539.121.8.04

МОРФОЛОГИЯ, СОСТАВ И СВОЙСТВА БЕЗВОЛЬФРАМОВЫХ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ “TiC-TiNi”, ОБЛУЧЕННЫХ МОЩНЫМ ИОННЫМ ПУЧКОМ

© 2024 г. А. М. Бадамшин [a, *], С. Н. Несов [a, c], В. С. Ковивчак [b, c], Е. В. Князев [a, c], Е. А. Рогачев [a]

[a] Омский государственный технический университет, Проспект Мира, 11, Омск, 644050 Россия
[b] Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, Проспект Мира, 55-А, Омск, 644077 Россия
[c] Омский научный центр Сибирского отделения РАН, пр-кт Карла Маркса, 15, Омск, 644024, Россия
**e-mail: Artembadamschin@mail.ru*

Поступила в редакцию 26.02.2024 г.
После доработки 10.07.2024 г.
Принята к публикации 25.08.2024 г.

Исследовано изменение морфологии, фазового и химического состава поверхностных слоев безвольфрамового твердого сплава TiC–TiNi при воздействии мощного ионного пучка наносекундной длительности. С помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии установлено, что ионное облучение приводит к формированию дополнительных карбидных соединений на поверхности интерметаллидной связки TiNi. С использованием рентгеноструктурного анализа экспериментально показано, что воздействие импульсного ионного пучка приводит к снижению в поверхностном слое концентрации хрупких интерметаллидных фаз с избыточным содержанием никеля. Установлено, что однократное облучение импульсным ионным пучком существенно снижает скорость изнашивания твердого сплава при абразивном трении, что, предположительно, связано с изменением химического и фазового состава поверхностных слоев облучаемых образцов.

Ключевые слова: безвольфрамовые твердые сплавы, карбид титана, никелид титана, мощный ионный пучок

DOI: 10.31857/S0044185624030082, **EDN**: MDUDYZ

ВВЕДЕНИЕ

Металлокерамические твердые сплавы представляют собой композиционные материалы на основе твердых частиц (карбидов и карбонитридов переходных металлов) и более “мягкой” связующей фазы, в качестве которой применяются, различные металлы и интерметаллидные соединения [1]. Наиболее широкое распространение получили твердые сплавы, где в роли упрочняющей фазы выступает карбид вольфрама WC, а роль связки выполняет кобальт. Это обусловлено сочетанием высокого значения предела прочности, твердости и теплопроводности WC с достаточной тугоплавкостью кобальта. Вместе с тем, дефицит WC и Co актуализирует исследования в области разработки новых составов, а также совершенствования технологии изготовления имеющихся твердых сплавов на безвольфрамовой основе. Наиболее распространенными в промышленности безвольфрамовыми твердыми сплавами (БВТС) являются сплавы на основе карбида (TiC) или карбонитрида титана (TiCN) с никель-молибденовой связкой. Данные БВТС

обладают, соизмеримым значением твердости со сплавами на основе WC, но уступают последним по пределу прочности и ударной вязкости, что ограничивает их область их применения [2]. Данная проблема привела к разработке сплавов системы “TiC-TiNi”, особенностью которых является протекание обратимого термоупругого мартенситного превращения в связке, что обеспечивает большее значение пластичности, чем у других БВТС, а также проявление демпфирующих и релаксационных свойств [3]. В целом, по механическим свойствам сплавы системы “TiC-TiNi” занимают промежуточное положение между традиционными вольфрамокобальтовыми твердыми сплавами и промышленно применяемыми БВТС на основе TiC. Главным недостатком БВТС является низкое значение твердости, что связано с высокой концентрацией TiNi в их составе (от ~20 до 70 об.%)

Группой перспективных методов улучшения свойств твердосплавных материалов является модификация их поверхностных слоев с использованием пучков заряженных частиц (протонов, ионов [4] и электронов [5]) а также лазерного излучения [6] с различной энергией, дозой и интенсивностью облучения. Основным преимуществом данных методов перед технологией нанесения износостойких покрытий является отсутствие ярко выраженной границы раздела “покрытие-основа”, приводящей к отслаиванию покрытия при работе изделия и более низкая стоимость процесса модификации. Наиболее распространенной является технология низко- и среднеэнергетического (E < 100 кэВ) непрерывного ионного облучения (ионная имплантация) твердосплавных материалов. Это обусловлено, главным образом, большой площадью генерируемых пучков (~10–20 см^2), что позволяет проводить модифицирование одновременно нескольких образцов. Основным недостатком данного метода при модифицировании твердосплавных материалов является малая глубина пробега ионов <100 нм, что, как правило, не позволяет получить эффективный функциональный слой, обеспечивающий высокий ресурс в течение длительного времени работы инструмента.

Обработка материалов мощными ионными пучками (МИП) наносекундной длительности имеет существеннее преимущества перед непрерывными пучками и лазерным излучением. Данные пучки отличаются высокой энергией ионов (от сотен кэВ до единиц МэВ), высокой плотностью ионного тока ~ до 250 А/см^2, малой длительностью воздействия ~ 30–100 нс, и высокой дозой облучения за импульс до ~10^{14} ион/см^2. Подобные режимы облучения обеспечивают быстрый ввод энергии в тонкий поверхностный слой, его разогрев, плавление, частичное испарение и последующее сверхбыстрое охлаждение и затвердевание. Протекание этих процессов может приводить к существенным изменениям субмикроструктуры компонентов твердых сплавов, образованию новых химических связей и фаз [7]. Стоит отметить, что изменения, происходящие при воздействии МИП на БВТС, изучены недостаточно, но представляют большой научный и практический интерес.

В настоящей работе исследовано влияние воздействия мощного ионного пучка наносекундной длительности на морфологию, состав и эксплуатационные характеристики поверхностных слоев БВТС состава (50 TiC – 50 TiNi) об.%.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования являлись спеченные образцы БВТС состава 50 TiC – 50 TiNi об.%. Образцы спекались из смеси спрессованных порошков карбида и никелида титана. Размер частиц карбида титана составлял от 1 до 5 мкм, никелида титана — от 5 до 50 мкм. Спекание образцов проводилось в вакуумной печи при давлении остаточных газов не выше $5\cdot10^{-5}$ Торр и температуре 1350 ± 10°C. Поверхность полученных образцов подвергалась механической шлифовке и полировке с применением абразивной бумаги и пасты на основе оксида хрома. Для удаления остатков абразива и пасты образцы обрабатывались в ультразвуковой ванне с этиловым спиртом.

Облучение образцов мощным ионным пучком проводилось на импульсном ускорителе “ТЕМП” (ОмГУ им. Ф.М. Достоевского). Параметры пучка: 30% H^+ + 70% C^+, средняя энергия ионов E ~ 250 кэВ, плотность тока пучка j ~150 А/см^2. В экспериментах число импульсов облучения (n) составляло 1, 2 и 5.

Исследование морфологии и элементного состава поверхности БВТС проводилось с использованием растровой электронной микроскопии (РЭМ) на электронном микроскопе JEOL Jeol JCM-5700 (Омский государственный технический университет (ОмГТУ) г. Омск), оборудованном приставкой для проведения энергодисперсионного анализа (ЭДА). РЭМ и ЭДА исследования проводились при ускоряющем напряжении 20 кВ. Фазовый состав, параметры кристаллических решеток компонентов и внутренних напряжений БВТС исследовались на рентгеновском

дифрактометре Shimadzu XRD-7000 (ОмГТУ, г. Омск) с использованием Cu_{Ka} -излученя (λ = 1.5406 Å).

Для исследования изменения химического состояния поверхностных слоев образцов, происходящих при воздействии МИП, был использован метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Исследования были выполнены на аналитическом комплексе Las-3000 (Riber). Для генерации рентгеновского излучения использовался немонохроматический источник с Al-анодом (энергия линии Al = 1486.6 эВ.). Диаметр пучка рентгеновского излучения составлял ~5 мм, толщина анализируемого поверхностного слоя составляла до 5 нм. Разрешение по энергии при регистрации спектров составляло 0.2 эВ. Регистрация спектров проводилась в сверхвысоком вакууме (~10^{-9} Торр). Для удаления загрязнений, адсорбированных на поверхности образцов, проводилось их травление пучком ионов аргона с энергией 3 кэВ в течении 20 минут. Расчетная средняя скорость ионного травления не превышает 0.5 нм/мин.

Испытание образцов на износостойкость при трении об абразив проводилось на специальном стенде по схеме “палец-диск”. Давление на образец P было постоянным и составляло 0.4 МПа. Скорость движения образца V = 2.1 м/с. В качестве контртела был использован абразивный круг на основе карбида кремния, величина зернистости которого по ГОСТ 3647-80 составляла 40 ед. Для оценки величины массового износа использовались аналитические электронные весы Ohaus P. 2114C с чувствительностью 10^{-4} гр. Для построения кривых изнашивания взвешивание образцов проводилось при достижении: 120, 360, 900, 1320 и 2400 секунд испытания.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены РЭМ-изображения образцов БВТС 50% TiC – 50% TiNi в исходном состоянии (а) и после воздействия МИП с различным числом импульсов (б–г). Микроструктура поверхности образца в исходном состоянии (рис. 1а) является гетерофазной, что подтверждается наличием карбидных зерен TiC (темные округлые участки) и интерметаллидной связки TiNi (светлые участки). Идентификация компонентов твердого сплава производилась методом анализа карт распределения титана, углерода и никеля по поверхности

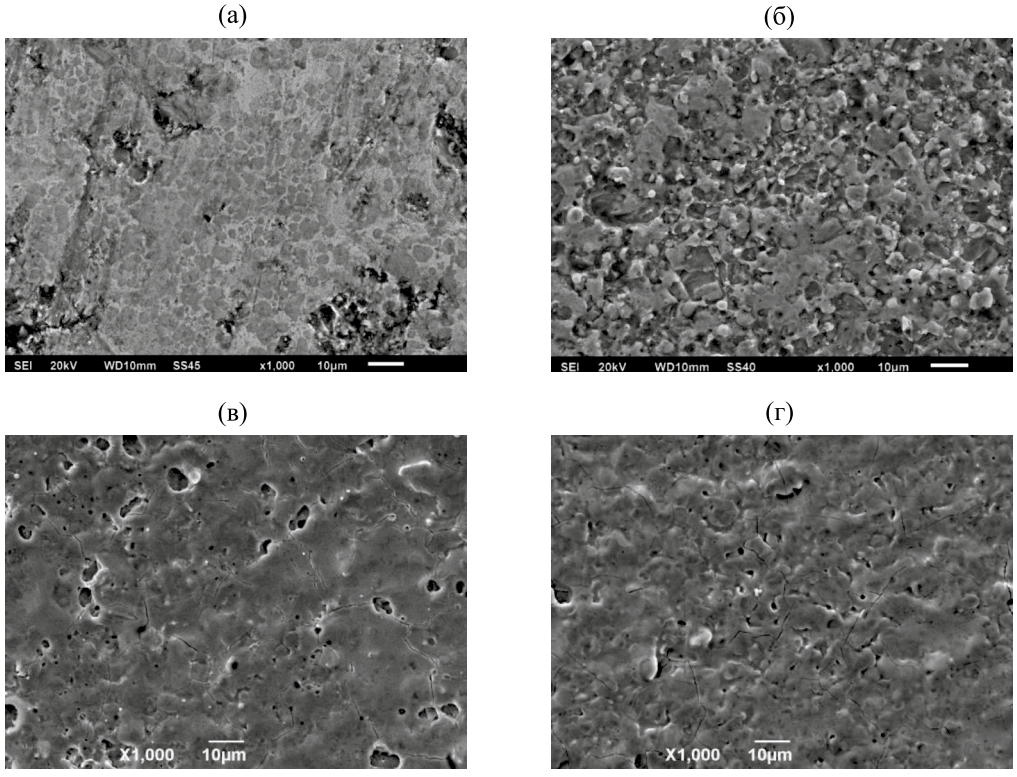


Рис. 1. РЭМ изображения поверхности БВТС (50% TiC–50% TiNi) в исходном состоянии (а), после одного (б), двух (в) и пяти (г) импульсов облучения МИП.

(рис. 2). Характерный размер карбидных зерен составляет ~1–5 мкм, а их распределение в связующей фазе является достаточно равномерным, что свидетельствует о качественном перемешивании порошковой смеси перед прессованием. Тем не менее на рис. 1а видны поры, образование которых происходит на этапе спекания. После однократного облучения МИП (рис. 1б) наблюдается оплавление поверхностного слоя БВТС, что сопровождается частичным размытием межфазных границ между карбидной и связующей составляющей БВТС. Увеличение числа импульсов облучения до 2 приводит к увеличению количества пор в поверхностном слое и возникновению микротрещин. Вероятно, поры образуются как в местах локализации приповерхностных пор, образовавшихся при перемешивании компонент сплава и спекании образцов, так и в местах неоднородного состава поверхностного слоя. Причиной образования микротрещин, вероятно, являются высокие значения растягивающих термомеханических напряжений, возникающих в поверхностном слое в условиях термоударного нагружения при воздействии ионного пучка и фазовая неоднородность твердого сплава. Пятикратное облучение МИП приводит к дальнейшему росту количества микротрещин и снижению размера образующихся пор, возможно из-за их частичного заполнения расплавом при многократном облучении.

Несмотря на отсутствие четких межфазных границ на поверхности однократно облученного образца (рис. 1б), анализ изображений, полученных методом ЭДА-картирования (рис. 3) позволяет проводить идентификацию компонентов БВТС. В данном случае участки обогощенные никелем являются связкой TiNi, титаном и углеродом – карбидными зернами TiC. Возможность явного различения участков, овтвечающих связке и карбидным зернам на ЭДА-картах облученного образца указывает на то, что толщина расплавленного слоя меньше глубины ЭДА- анализа, который составляет не более 1 мкм.

При этом на рис. 3 наблюдается увеличение размеров (площади) участков, отвечающих титану и углероду с отсутствием никеля (зерна TiC). Для выявления причин их увеличения проводился эксперимент по облучению МИП спрессованного и спеченного при 1400°C чистого TiC (рис. 4). В исходном состоянии (рис. 4а) поверхность TiC представляет собой спеченный спрессованный порошок с небольшим каличеством пор. Размер частиц соответствует исходному порошку и находится в диапазоне ~ от 1 до 5 мкм. После воздействия одного импульса МИП (рис. 4б) наблюдается оплавление значительной части зерен TiC. При этом, наиболее мелкие зерна порошка в результате плавления образуют конгломераты с более крупными, что и приводит к увеличению размера участков, отвечающих TiC

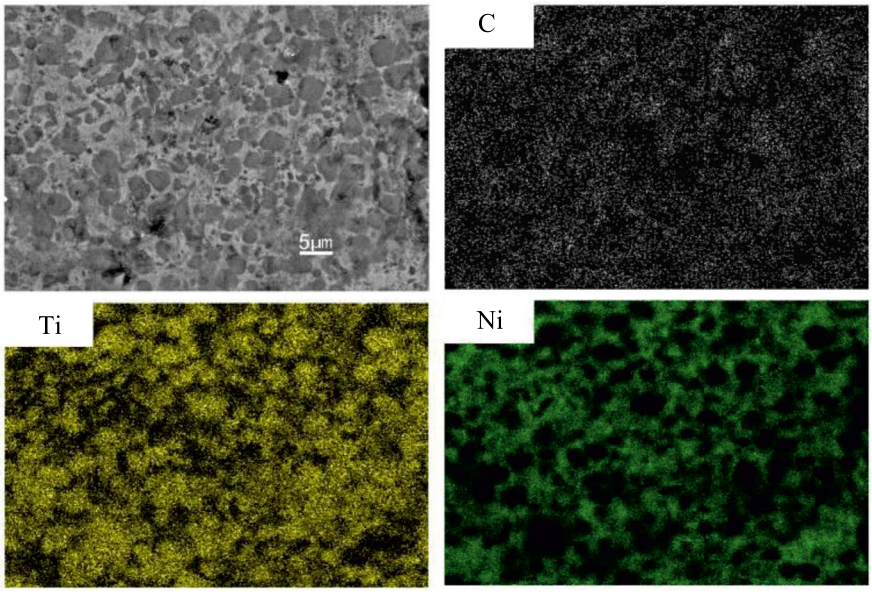


Рис. 2. ЭДА- карты распределения химических элементов по поверхности исходного БВТС.

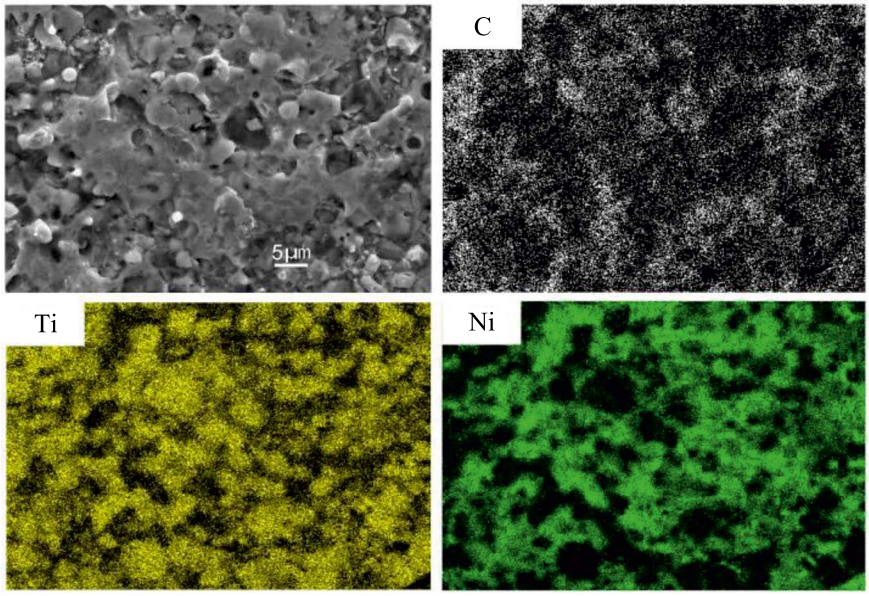


Рис. 3. ЭДА- карты распределения химических элементов по поверхности БВТС, облученного МИП с числом импульсов n = 1.

по данным ЭДА- анализа. Воздействие пяти импульсов МИП (рис. 4в) вызывает еще большее плавление поверхности образца: формируются локальные однородные оплавленные участки протяженностью ~ до 20–25 мкм. Полученные в данном эксперименте результаты позволяют говорить о том, что при воздействии МИП температура поверхности достигает температуры плавления карбида титана (~3260°C), что и является причиной перераспределения химических элементов на ЭДА-картах БВТС в результате облучения.

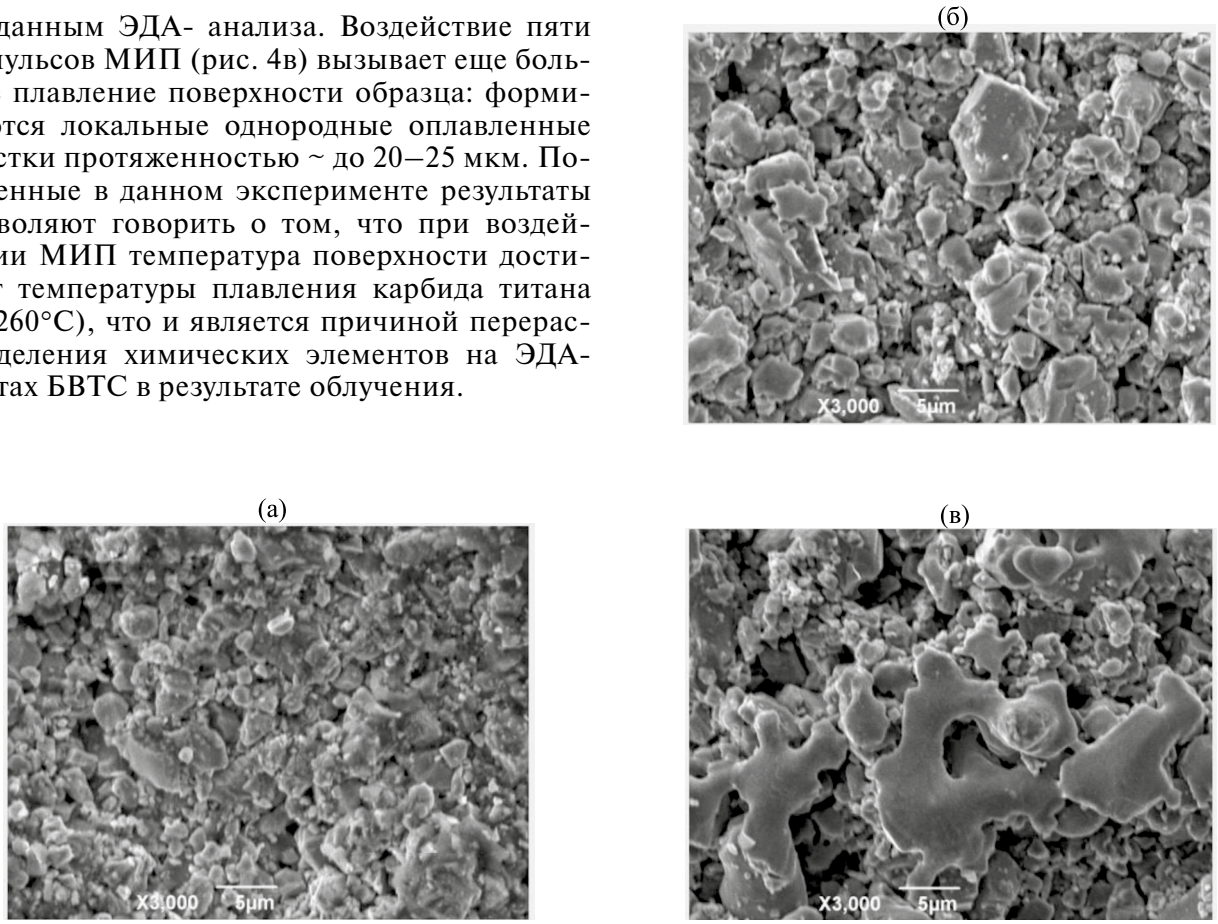


Рис. 4. РЭМ изображения поверхности спрессованного порошка TiC в исходном состоянии (а), после одного (б) и пяти (в) импульсов облучения МИП.

На рис. 5 представлены фрагменты дифрактограмм БВТС в исходном состоянии (а) и после однократного облучения МИП (б). На представленных дифрактограммах присутствуют рефлексы, отвечающие карбиду титана TiC, никелиду титана TiNi, и интерметаллидным фазам с избыточным содержанием никеля (Ti_3Ni_4, Ti_2Ni_3, $TiNi_3$). Наличие последних связано с перераспределением атомов титана из связки в карбидные зерна на этапе спекания образцов и является нежелательным, поскольку приводит к охрупчиванию БВТС [8]. На дифрактограмме облученного образца наблюдается значительное снижение интенсивности рефлекса, отвечающего фазе $TiNi_3$ (~ в 2.3 раза). Кроме того, на дифрактограмме исходного образца наблюдается рефлекс Ti_2Ni_3, а на дифрактограмме облученного – Ti_3Ni_4. Вероятнее всего, снижение количественного содержания $TiNi_3$ и отсутствие обогащенной никелем фазы Ti_2Ni_3 в поверхностных слоях модифицированного твердого сплава связано с процессом высокотемпературной сегрегации титана к поверхности БВТС при облучении. Подобный эффект при облучении интерметаллидных соединений никеля с титаном наблюдали в работе [9]. Удаление обогащенных никелем фаз может положительно сказаться на механических свойствах БВТС.

Рассчитанное значение параметра решетки a_{TiC} в результате модификации уменьшается с 4,287 Å до 4,281 Å, что может говорить о снижении концентрации углерода в зернах TiC [10]. Этот результат коррелирует с данными ЭДА-анализа (уменьшение содержания углерода в зернах TiC) и РЭМ-изображений (плавление TiC при воздействии МИП, приводящее к разрушению Ti-C связей и диффузии свободного углерода в TiNi).

Изменение химического состояния поверхностных слоев образцов после облучения МИП исследовалось методом РФЭС. На рис. 6 представлены РФЭС спектры углерода и титана, измеренные на исходном и однократно облученном образцах после проведения ионной очистки для удаления атмосферных загрязнений. В C_1s спектре исходного образца (рис. 6, кривая 1) углерод присутствует в нескольких химически неэквивалентных состояниях. Наиболее интенсивный компонент на энергии связи ~285 эВ отвечает свободному углероду в C=C/C–C связях [11]. Компонент на энергии связи ~282 эВ отвечает углероду, химически связанному с титаном в составе карбидных зерен [12]. Компоненты, расположенные на высоких энергиях связи (287.5 и 289 эВ), отвечают углероду в составе C–O и C=O связей [13]. В РФЭС C 1s спектре образца после однократного воздействия МИП (рис. 6, кривая 2) наблюдается перераспределение интенсивности компонентов: отмечается заметное увеличение относительной интенсивности компонента, отвечающего углероду в составе Ti-C связей.

Изменения в результате облучения также наблюдаются при анализе РФЭС Ti 2p спектров (рис. 6, кривые 3–4). Спектр Ti 2p является дублетом со спин-орбитальным расщеплением ~5.7 эВ. При обсуждении спектров использовалось положение наиболее интенсивной линии дублета ($Ti\ 2p_{3/2}$). Спектр исходного

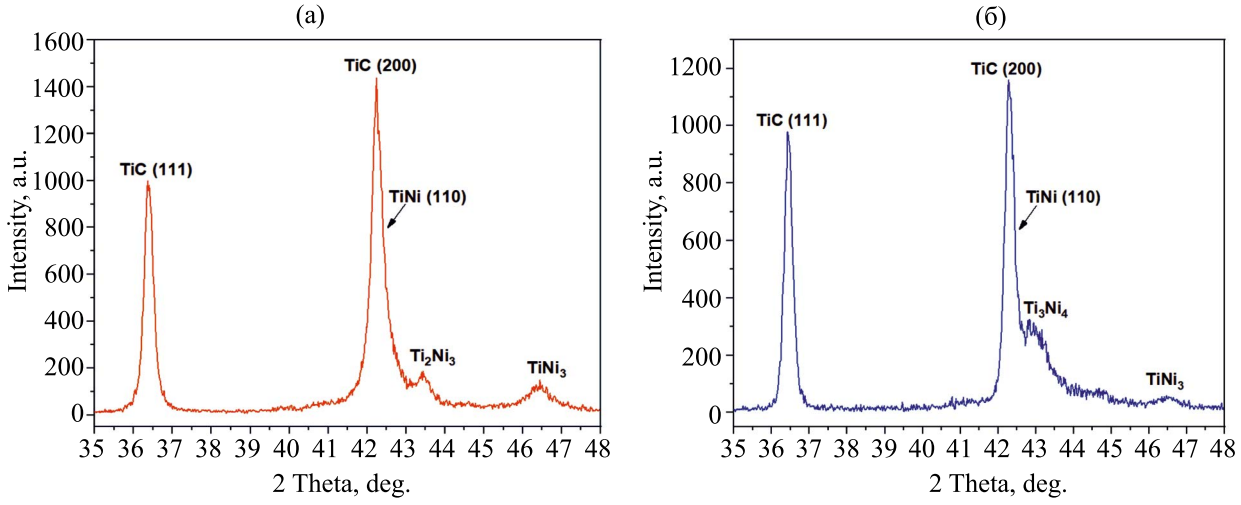


Рис. 5. Фрагменты дифрактограмм БВТС в исходном состоянии и после облучения МИП.

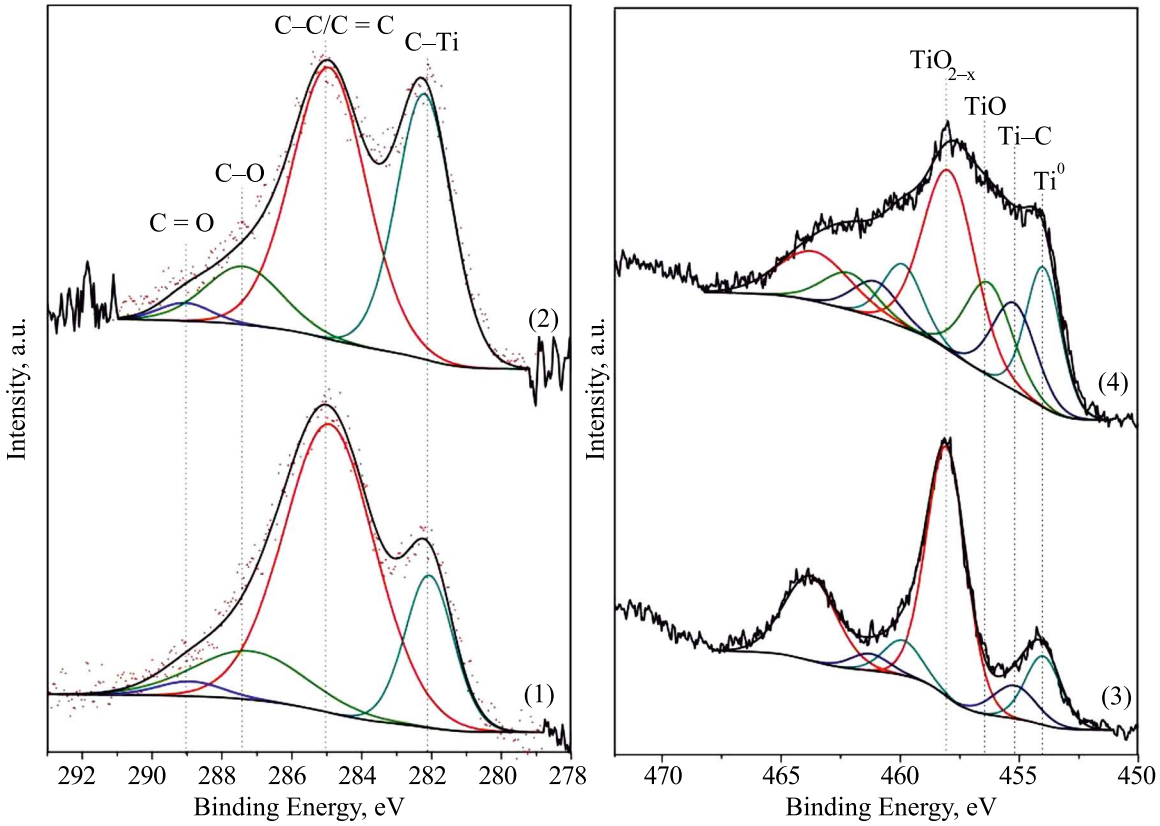


Рис. 6. C. 1s и Ti_2p РФЭС- спектры исходного и облученного МИП образцов.

образца аппроксимируется тремя дублетными компонентами. Максимум, расположенный на энергии связи ~458.2 эВ отвечает нестехиометрическому оксиду TiO_{2-x}, образование которого связано с частичным окислением титана в процессе спекания образцов и формированием естественного оксида на поверхности при дальнейшем их хранении при нормальных условиях. Компонент, пик которого локализован на энергиях связи ~454.9–455.1 эВ соответствует карбиду титана [14]. Максимум, энергия связи которого составляет 454.1 эВ отвечает металлическому титану [15], входящему в состав связующей фазы TiNi.

Воздействие мощного ионного пучка приводит к существенному изменению спектра Ti 2p. (рис. 6, кривая 4). Пик наиболее интенсивного максимума спектра локализован на энергии связи 458.1 эВ, что соответствует оксиду нестехиометрического состава TiO_{2-x}. Максимум на энергии связи 456.4 эВ, отвечает субоксиду титана TiO [16]. Помимо этого, спектр данного образца характеризуется значительным повышением интенсивности компонентов металлического титана (Ti°) и карбида титана (TiC). Это указывает на протекание процессов термической диссоциации оксидов титана и формирования дополнительных Ti-C связей в оплавленном поверхностном слое при обработке МИП.

Частичное восстановление оксидов титана на поверхности образца при воздействии пучка позволяет предположить, что одним из механизмов формирования дополнительных Ti-C связей в поверхностных слоях БВТС является карботермическое восстановление титана $TiO_2+3C \rightarrow TiC+2CO$ [17]. Источником протекания данной реакции могут являться поверхностно-адсорбированные углеродсодержащие загрязнения. Температура протекания данной реакции составляет ~1200°C и снижается при изменении стехиометрии оксида титана (в сторону уменьшения содержания кислорода).

Формирование карбида титана может происходить и по прямой реакции взаимодействия адсорбированного на поверхности углерода и титана входящего в TiNi. Учитывая результаты РЭМ- исследований, в которых показано плавление TiNi и TiC можно утверждать, что достигается необходимая температура (~1600°C) для протекания данной реакции.

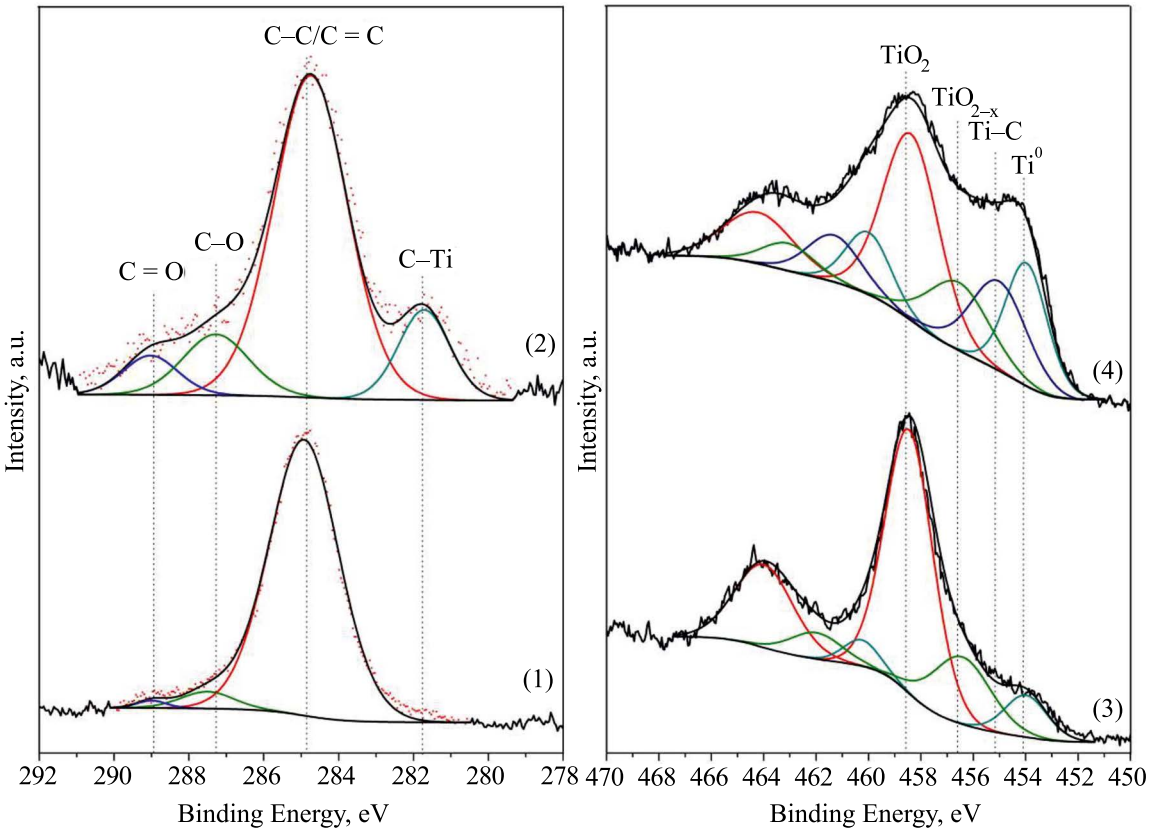


Рис. 7. C. 1s и Ti_2p РФЭС- спектры технически чистого титана марки ВТ1–0.

Помимо этого, формирование Ti-C связей может происходить при участии свободных атомов углерода, образовавшихся в результате диссоциации карбида титана в зернах с последующей их диффузией в связку. На возможность протекания данного процесса указывают результаты, полученные методом РСА (уменьшение концентрации углерода в TiC), а также РЭМ-изображения спрессованного порошка TiC (рис. 4) в которых подтверждается процесс плавление карбида титана при облучении МИП, при котором происходит разрушение Ti-C связей в карбидных зернах.

Для понимания возможных механизмов формирования карбида титана в процессе облучения БВТС был проведен анализ влияния мощного ионного пучка на поверхность технически чистого титана ВТ1–0 (Ti ~ 99.7% масс).

На рис. 7 (кривая 1) представлен XPS C. 1s спектр, измеренный на исходной поверхности титанового образца после хранения в условиях сверхвысокого вакуума (48 часов) и непродолжительного ионного травления для удаления поверхностных атмосферных загрязнений. Видно, что в спектре исходного образца, присутствует интенсивный компонент, отвечающий свободному углероду, а также слабоинтенсивные высокоэнергетические компоненты, связанные с углеродом в составе C-O/C=O связей. В C 1s спектре облученного титана (рис. 7 кривая 2) наблюдается наличие компонента на энергии связи ~282 эВ, отвечающего углероду в составе карбида титана.

В РФЭС Ti 2p спектре исходного образца наблюдаются дублетные компоненты, отвечающие оксиду титана TiO_2, металлическому титану, а также нестехиометрическому оксиду титана, который расположен в промежуточном слое между поверхностным оксидом и металлическим титаном. В Ti 2p спектре после облучения МИП наблюдается заметное снижение интенсивности компонента TiO_2 и увеличение интенсивности спектра со стороны низких энергий связи. Результат разложения (с учетом данных РФЭС анализа спектра углерода) показал, что кроме компонентов, отвечающих нестехиометрическому оксиду и металлическому титану в спектре присутствует компонент на энергии связи 455.1 отвечающий титану в составе карбида.

Протекание на поверхности БВТС и технически чистого титана идентичных процессов формирования Ti-C связей при воздействии МИП позволяет утверждать, что причиной их образования в твердом сплаве, главным образом, может служить взаимодействие поверхностно-адсорбированного на образцах углерода с металлическим титаном, либо карботермическое восстановление титана в результате высокотемпературного нагрева при воздействии МИП.

Для оценки износостойкости проводилось испытание образцов на трение об абразивный круг. Полученные кинетические кривые изнашивания представлены на рис. 8.

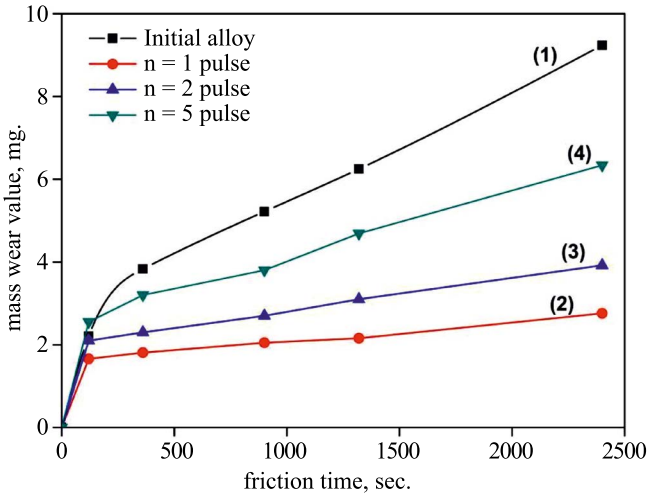


Рис. 8. Кинетические кривые изнашивания БВТС при трении об абразив: 1 – исходный образец; 2 – МИП – 1 импульс; 3 – МИП – 2 импульса; 4 – МИП – 5 импульсов.

Кинетическая кривая изнашивания исходного образца имеет вид, характерный для испытаний образцов твердых сплавов в подобный условиях [3]. На ней отмечается ярко выраженная стадия приработки в течении первых 200–350 секунд испытания, после чего наблюдается снижение скорости изнашивания, а сама кривая приобретает линейный вид. Общая потеря массы исходного образца после 2400 секунд трения составила 9,2 мг. Характер кривых изнашивания для образцов, модифицированных МИП, существенно отличается. Для всех облученных образцов наиболее интенсивный износ происходит в период приработки, который заканчивается после получения первой экспериментальной точки (120 секунд испытания) после чего наблюдается резкое снижение скорости изнашивания. Для этой точки общая потеря массы для образца однократно облученного МИП составила 2,7 мг, для образца, облученного двумя импульсами – 3,9 мг, пятью – 6,0 мг.

Примечательно, что наименьшей скоростью износа в начальный период времени (первая точка) характеризуется однократно облученный МИП образец. Это может быть связано с формированием TiC связей в поверхности образца при облучении, что подтверждается данными РФЭС. Величина массового износа образца, облученного МИП с числом импульсов (n) = 5 существенно выше, что может быть связано с увеличением количества микротрещин на его поверхности в результате модификации.

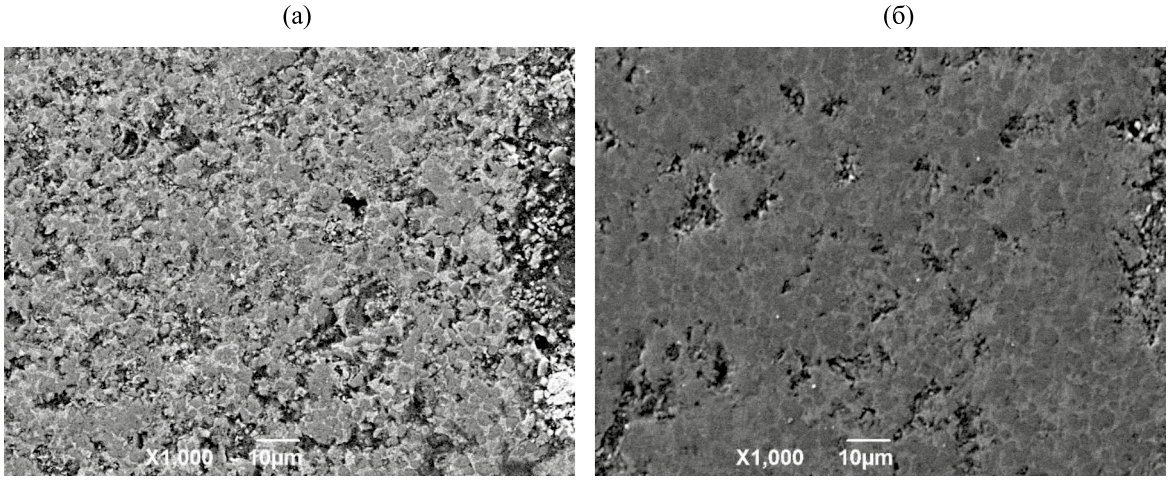


Рис. 9. РЭМ- изображения поверхности БВТС после испытания на абразивный износ: а – поверхность исходного образца, б – поверхность образца, облученного МИП (n = 1).

Представленные на рис. 9 изображения поверхности образцов после испытания на абразивное трение свидетельствуют о том, что на всей поверхности исходного образца присутствуют ярко выраженные очаги выкрашивания зерен TiC (рис. 9а). Поверхность облученного образца (рис. 9б) характеризуется значительно меньшим количеством очагов выкрашивания карбидных зерен.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлено комплексное исследование влияния воздействия мощного ионного пучка с энергией ионов E ~ 250 кэВ, плотностью тока пучка j ~ 150 А/см^2 и различной кратности импульсов облучения на морфологию, структуру, химическое состояние и износостойкость твердого сплава TiC–TiNi. Показано, что воздействие МИП приводит к плавлению поверхностного слоя твердого сплава. При этом увеличение кратности импульсов облучения приводит к формированию на поверхности образцов микротрещин, наличие которых может негативно сказываться на механических характеристиках материала. С применением метода РФЭС показано, что приповерхностная область облученных образцов содержит более высокое содержание карбида титана. С применением модельного эксперимента по облучению чистого титана на основе данных РФЭС были рассмотрены возможности реализации основных механизмов преобразования химического состояния твердого сплава при воздействии МИП: карботермическое восстановление оксидов титана, прямое взаимодействие адсорбированных на поверхности углеродных загрязнений на поверхности Ti, диффузия свободного углерода в процессе плавления карбидных зерен в связку TiNi. Результаты рентгенофазового анализа показали, что облучение МИП приводит к снижению в поверхностном слое интерметаллидных соединений $TiNi_3$, наличие которых, как правило, приводит к охрупчиванию твердых сплавов. Проведенные исследования показали повышение износостойкости облученного МИП твердого сплава, вследствие изменения его химического и фазового состава в поверхностном слое. Полученные в работе результаты могут быть использованы при разработке режимов поверхностного модифицирования твердосплавных инструментов на основе TiC.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственных заданий Омского научного центра СО РАН (номер госрегистрации проектов 121021600004-7 и 124022500291-6).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кульков С.Н.* // Физическая мезомеханика. 2005. Т. 8. № 6. С. 79.
2. *Бадамшин А.М., Поворознюк С.Н., Акимов В.В., Рогачев Е.А. и др.* // Омский научный вестник. 2023. № 1(185). С. 31.
3. *Акимов В.В.* // Трение и износ. 2005. Т. 26. № 2. С. 197.
4. *Полещенко К.Н., Худякова О.Д.* // Упрочняющие технологии и покрытия. 2016. № 8(140). С. 29.
5. *Овчаренко В.Е., Иванов Ю.Ф., Иванов К.В., Моховиков А.А. и др.* // 2016. № 5. С. 74
6. *Tyurin A., Nagavkin S., Malikov A., Orishich A.* // Surface Engineering. V. 31. № 1. P. 74
7. *Nesov S.N., Kovivchak V.S., Badamshin A.M.* // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B Beam Interactions with Materials and Atoms. 2022. V. 531. № 5. P. 74
8. *Акимов В.В., Калачевский Б.А., Пластинина М.В., Кузнецов А.И.* Омский научный вестник. 2002. № 19. С. 76.
9. *Мейснер Л.Л., Нейман А.А., Семин В.О., Гудимова Е.Ю. и др.* // Известия вузов. Физика. 2019. Т. 62. № 8(740). С. 112.
10. *Зуева Л.В., Гусев А.И.* // Физика твердого тела. 1999. Т. 41. № 7. С. 1134.
11. *Asim N., Amin M.H., Alghoul M.A., Sulaiman S.N.A., Razali H., et al.* // Journal of Natural Fibers. 2019. P. 1.
12. *Magnuson M., Lewin E., Hultman L., Jansson U.* // Physical Review B. 2009. V. 80. №. 23. P. 245435.
13. *Cai Z., Qiu Y.* // Journal of Applied Polymer Science. 2005. V. 99 № 5. P. 2233.
14. *Cao H., Qi F., Ouyang X., Zhao N., Zhou Y., et al.* // Materials. 2018. № 11. P. 1742.
15. *Li Y., Wei S., Cheng X., Zhang T., et al.* // Surface and Coating Technology. 2008. № 202, P. 3017.
16. *Limbu T.B., Chitara B., Orlando D.J., Garcia Cervantes M.Y., et al.* // Journal of Materials Chemistry C. 2020. № 8. P. 4722.
17. *Maitre A., Tetard D., Lefort P.* // Journal of the European Ceramic Society. 2000. V. 20. № 1. P. 1801.

ФИЗИКОХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ЗАЩИТА МАТЕРИАЛОВ, 2024, том 60, № 3, с. 298–313

НОВЫЕ ВЕЩЕСТВА, МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 544

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДИФИЛЬНЫХ СПИРОПИРАНОВ

© 2024 г. Ю. М. Селивантьев[a,b], А. Н. Морозов[a], Н. Л. Зайченко[c], А. В. Любимов[c], О. А. Райтман[a,b,*]

[a] РХТУ им. Д.И. Менделеева, Миусская пл. 9, Москва, Россия
[b] ИФХЭ РАН, Ленинский просп., 31, к. 4, Москва, Россия
[c] ФИЦ ХФ РАН, ул. Косыгина, 4, Москва, Россия
**e-mail: raitman.o.a@muctr.ru*

Поступила в редакцию 04.12.2023 г.
После доработки 20.03.2024 г.
Принята к публикации 24.07.2024 г.

Метод TD-DFT впервые применен для расчета электронных переходов дифильных спиросоединений. Показано, что он дает принципиально верное распределение электронной плотности, соответствующее результатам, полученным с помощью метода CASSCF, и позволяет предсказать природу электронного перехода мероцианиновой формы. Для отрицательных фотохромов обнаружена возможность существования конических пересечений поверхностей потенциальной энергии основного и возбужденного электронных состояний, что может являться причиной замедленного фотохромизма данных соединений. Показана принципиальная возможность использования TD-DFT для предсказания оптических характеристик длинноцепочечных спиропиранов при условии использования шкалирующих регрессий. Впервые разработаны линейные регрессии для таких соединений, учитывающие набор физических параметров растворителя в явном виде. Это позволило получить унифицированную эмпирическую корректировку, учитывающую сольватохромный эффект. Полученные результаты могут быть использованы в качестве основы для разработки базового концепта, учитывающего влияние растворителя на спектральные свойства спиросоединений, и построения единой регрессионной модели, охватывающей различные проявления сольвато- и фотохромизма.

Ключевые слова: дифильные спиросоединения, длинноцепочечные спиропираны

DOI: 10.31857/S0044185624030097, **EDN**: MDRRMS

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время одним из важных и перспективных направлений в науке и технике является разработка наноразмерных материалов для оптически перестраиваемых устройств [1–12]. Повышенный интерес к таким материалам обусловлен потребностью в создании миниатюрных фотопереключателей, оптических логических устройств, систем хранения данных, оптоэлектронных преобразователей и т.п. При этом в качестве рабочего элемента в таких устройствах могут выступать соответствующим образом организованные супрамолекулярные структуры. Одним из способов формирования ультратонких упорядоченных молекулярных ансамблей на твердой подложке является техника Ленгмюра–Блоджетт [13–23], позволяющая получать на различных поверхностях моно- и полимолекулярные слои, обладающие заданными характеристиками, а также высокой механической и термической стабильностью.

Одним из наиболее перспективных в этом отношении классов соединений являются фотохромные спиропираны [24–35], характеризующиеся узкой полосой поглощения и значительной термической стойкостью. Однако в большинстве случаев формирование монослоев Ленгмюра из таких соединений требует их структурной модификации. Ее осуществляют введением в молекулу протяженного алифатического заместителя, что может привести к изменению свойств таргетных соединений, в том числе и неблагоприятному с точки зрения их технологической и функциональной пригодности. В связи с этим актуальными задачами в настоящее время являются прогнозирование поведения молекул с учетом их структуры, сравнение смоделированных характеристик с экспериментально полученными данными и построение хемоинформационных моделей, позволяющих предсказывать физико-химические, фотофизические, оптические и др. свойства синтезируемых соединений. Один из способов изучения влияния заместителя на физико-химические и спектральные свойства таких соединений основан на применении методов квантовой химии.

В литературе имеются сведения об использовании различных вычислительных методов при моделировании оптических свойств сложных органических красителей различных классов [36–40]. Одним из распространенных подходов является применение такого инструмента, как время-разрешенная теория функционала плотности (TD-DFT) [36–40]. Известно, однако, что предсказание спектрального положения основной полосы поглощения органических красителей с помощью данного метода не всегда релевантно. Одним из способов решения данной проблемы является разработка новых регрессий линейного соответствия между расчетными и экспериментальными данными, либо модификация уже существующих регрессий такого типа путем построения оптимальных комбинаций базисов, функционалов, а также моделей растворителей [41–43]. В то же время, примеры квантово-химического моделирования спектральных и физико-химических свойств спиросоединений представлены в литературе в незначительном количестве [43–46] а для дифильных спиропиранов такие сведения практически отсутствуют. В связи с вышесказанным, настоящее исследование посвящено разработке комбинированных методик расчета спектральных характеристик для дифильных спиропиранов, оценке влияния длины алифатической цепи в молекуле фотохрома на его оптические свойства, сравнению полученных результатов с имеющимися экспериментальными данными, а также построению новой модели для предсказания свойств производных спиросоединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Дифильные спиропираны 1'-гексадецил-3',3'-диметил-6-нитроспиро[хромен-2,2'-индолин] (I), хлорид 1-((3',3'-диметил-6-нитро-1'-октадецилспиро-[хромен-2,2'-индолин]-8-ил] метил)-1-пиридиния (II) и 1'-гексадецил-3',3'-диметилспиро[бензо-[*f*]-хромен-3,2'-индолин]-5-карбоксикислота (III) синтезировали по известным методикам [47–49].

Запись электронных спектров поглощения растворов в диапазоне длин волн 200–800 нм осуществляли с помощью спектрофотометра JASCO V. 730 (Япония). Погрешность измерений составляет ±0.3 нм.

Исследования фотохромных свойств проводили в растворах ацетонитрила (осч), тетрахлорметана (осч), хлороформа (осч) и ацетона (осч) с концентрацией оптически активных соединений $1 \cdot 10^{-4}$ М в стандартных кварцевых кюветах (длина оптического пути 1 см). Облучение ультрафиолетовым светом с длиной волны 365 нм осуществляли с помощью УФ-лампы (Wilber-Lourmat, Франция, мощность 600 мкВт/см2 на расстоянии 15 см) и УФ-светодиода с той же длиной волны, обеспечивающего сфокусированный поток света (выходная мощность 1,7 мВт), в непосредственной близости от исследуемого раствора.

Оптимизацию структуры **I**, **II** и **III** проводили методом DFT; в качестве гибридного функционала использовали B3LYP [50] на базисном наборе def2–SVP [51] с дополнительным базисным набором def2/J [52]. Подтверждение равновесности геометрических параметров для каждой структуры выполняли на основании расчетов колебательных мод. Расчет вертикальных электронных переходов осуществляли методом TD-DFT без аппроксимации TDA, с использованием гибридного функционала B3LYP на базисном наборе def2-TZVP[51,52] и сольватационной модели CPCM [53]. Волновая функция модельного соединения получены с помощью метода Хартри-Фока (HF). Оптимизацию проводили методом теории возмущений Меллера–Плессета второго порядка (MP2) на базисном наборе def2-TZVP. Оптимизация многоконфигурационной волновой функции для модельного соединения

была выполнена с помощью метода CASSCF/NEVPT2/TZVP/14,14,5).

Все квантово-химические расчеты проводили с помощью программного пакета Orca 5.0.1 [54,55].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При облучении ультрафиолетом спиропираны могут переходить из закрытой бесцветной формы в окрашенную мероцианиновую [31, 32]. Схема внутренней перегруппировки, а также структурные формулы исследованных соединений приведены на рис. 1.

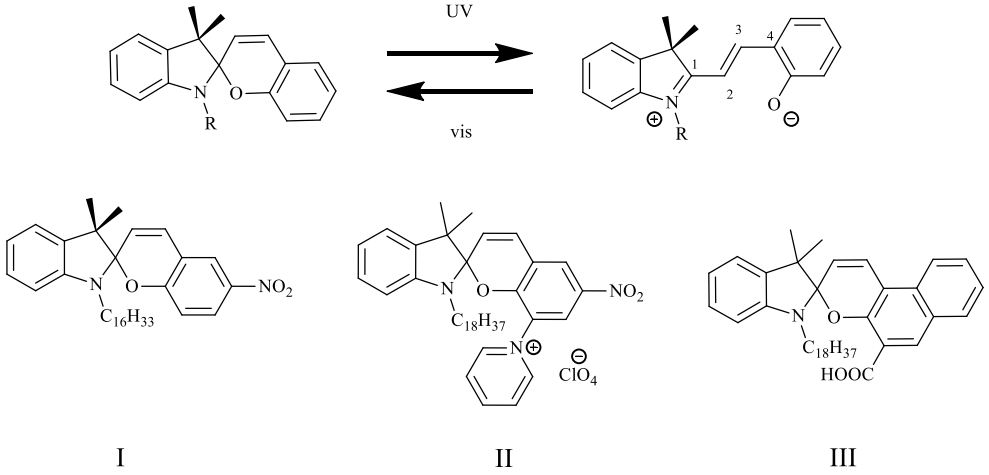
Известно, что в открытой мероцианиновой форме предполагается возможность существования как минимум восьми конформаций, образованных путем вращения индолинового и хроменового структурных элементов вокруг каждой из связей: $C_1 - C_2$; $C_2 - C_3$; $C_3 - C_4$. В растворах наиболее стабильными являются формы *TTC* и *TTT*, где "*T*" означает *транс*- конфигурацию, а "*C*" – *цис*-конфигурацию; направление вращения отсчитывается от атома спиро-углерода C_1. При этом наименее устойчивыми являются конформации, в которых индолиновый и бензопирановый фрагменты занимают *цис*-положения относительно двойной связи, а конформации *CCC* и *TCC* являются интермедиатами в реакции раскрытия пиранового цикла [45, 46].

Моделирование структурных, энергетических и оптических свойств 1'-гексадецил-3',3'-диметил-6-нитроспиро[хромен-2,2'-индолина]

Оптимизация геометрии мероцианиновой формы дифильного соединения **I** оказалась результативной лишь для семи конформеров: **Ic – Ii** (рис. 2), в то время как форма *TCC* не была обнаружена ни в виде локального минимума, ни в виде переходного состояния. Это свидетельствует о том, что введение в индолиновую часть молекулы протяженного алифатического заместителя существенно дестабилизирует форму *TCC* соединения **I** вследствие стерических затруднений, т.к. известно, что для незамещенного аналога она вполне устойчива [46].

Данные об энергии конформеров (относительно наиболее стабильной закрытой формы **Ia** *LC*) представлены в табл. 1. Для спироформы недифильного аналога соединения **I** устойчивыми оказались две его конформации, аналогичные формам **Ia** и **Ib (**рис. 2) и отличающиеся способом расположения пиранового кислорода относительно неподеленной электронной пары атома азота индолиновой части (обозначены *CL* и *CR*, где *L* – означает левостороннее расположение, в *R*– правостороннее). Такой результат вполне согласуется с литературными данными [44].

Полученные данные свидетельствуют о том, что относительная стабильность форм, содержащих длинноцепочечный алифатический радикал, несколько выше, чем для не содержащих такого радикала аналогов. Как следует из рентгеноструктурных данных, опубликованных для спиропиранов, не обладающих выраженным дифильным характером [56], атом азота, связанный со спироуглеродным атомом, находится в sp^3-гибридном состоянии и выходит из плоскости, образованной тремя соседними атомами углерода, на 0.24 – 0.34 Å. Тот же параметр для дифильного соединения **I** составляет лишь 0.15 Å, что в большей степени соответствует уже



I II III

Рис. 1. Схема раскрытия пиранового цикла и структуры исследованных соединений.

Таблица 1. Значения относительной энергии спиропирановой и мероцианиновых форм 1'-гексадецил-3',3'-диметил-6-нитроспиро[хромен-2,2'-индолина] **(I)** (кДж/моль) в вакууме и в органических растворителях

Конформер	Тип конформации	Относительная энергетическая устойчивость, кДж/моль					
		Среда (растворитель)					
		Вакуум	CH_3CN	$(CH_3)_2CO$	$CHCl_3$	Вакуум	$CHCl_3$
Ia	*LC*	0.0	0.0	0.0	0.0		
Ib	*RC*	11.7	13.8	13.8	13.4		
Ic	*TTC*	18.9	−27.8	−27.0	−20.8	11.80	−9.89
Id	*TTT*	26.3	−26.0	−25.0	−17.9	18.49	−5.11
Ie	*CTT*	29.4	−13.8	−12.9	−7.0	11.83	−9.86
If	*CTC*	30.2	−18.9	−18.0	−11.4	20.49	−2.52
Ig	*CCC*	51.8	12.8	13.5	18.4	39.74	21.30
–	*TCC*					39.63	21.59
Ih	*CCT*	77.8	34.1	35.0	41.1		
Ii	*TCT*	92.6	48.7	49.6	55.8		

его sp^2–гибридному состоянию, при котором соблюдаются условия сопряжения неподеленной электронной пары (НЭП) с π-системой ароматического кольца и некоторой общей делокализации электронной плотности в закрытой спиро-форме.

Кроме того, следует отметить пониженную стабильность формы *CTT* и повышенную – для *TTT*, что может быть обусловлено разной ориентацией атома водорода при двойной связи в мероцианиновом мостике по отношению к алифатическому радикалу, однако природа такого эффекта требует отдельного изучения.

Известно, что растворители влияют на физико-химические и фотофизические характеристики соединений, в частности, на интенсивность флуоресценции. Оптическое поглощение спиропирана **I** в закрытой и открытой формах исследовали в хлороформе, ацетоне и ацетонитриле (рис. 3). Очевидно, что при увеличении полярности растворителя полоса поглощения открытой формы фотохрома претерпевает гипсохромный сдвиг, что свидетельствует об отрицательном сольватохромизме. Предполагается, что в основном состоянии молекула находится в цвиттер-ионной мероцианинофой форме с полным разделением зарядов, которая при возбуждении трансформируется в нейтральную за счет внутримолекулярного зарядового переноса. Гипсохромный сдвиг обусловлен стабилизацией основного состояния соединения **I** за счет сильного ион-дипольного взаимодействия между молекулами спиропирана и высокополярного растворителя, сольватирующего заряд-донесущие центры цвиттер-иона.

Расчетные и наблюдаемые значения максимумов поглощения мероцианина в видимой области представлены в табл. 2; скорректированные длины волн (λ_{corr}) получены с помощью линейной регрессии [43].

Полученные данные (табл. 2) свидетельствуют, что спектральные свойства, определяющие окраску мероцианиновой формы спиропирана **I**, существенно зависят от ее конформации. Предполагается, что в растворах 1'-гексадецил-3',3'-диметил-6-нитроспиро[хромен-2,2'-индолина] **(I)** существует динамическое равновесие между его различными открытыми конформациями. Сравнение данных, представленных в таблицах 2 и 3, позволяет сделать вывод о том, что все формы, имеющие *цис*-конформацию в срединной мостиковой связи (***CCC, CCT, TCT***) не только обладают наименьшей устойчивостью, но и не дают удовлетворительного соответствия между экспериментальными и расчетными спектральными параметрами. Из всех форм наибольшее соответствие эксперименту наблюдается для форм *TTC* и *CTC*, первая из которых имеет наименьшую энергию в любом из рассмотренных растворителей.

Другим важным обстоятельством является тот факт, что применение разработанной ранее регрессии [43] дает удовлетворительный результат лишь при моделировании спектра в растворителе

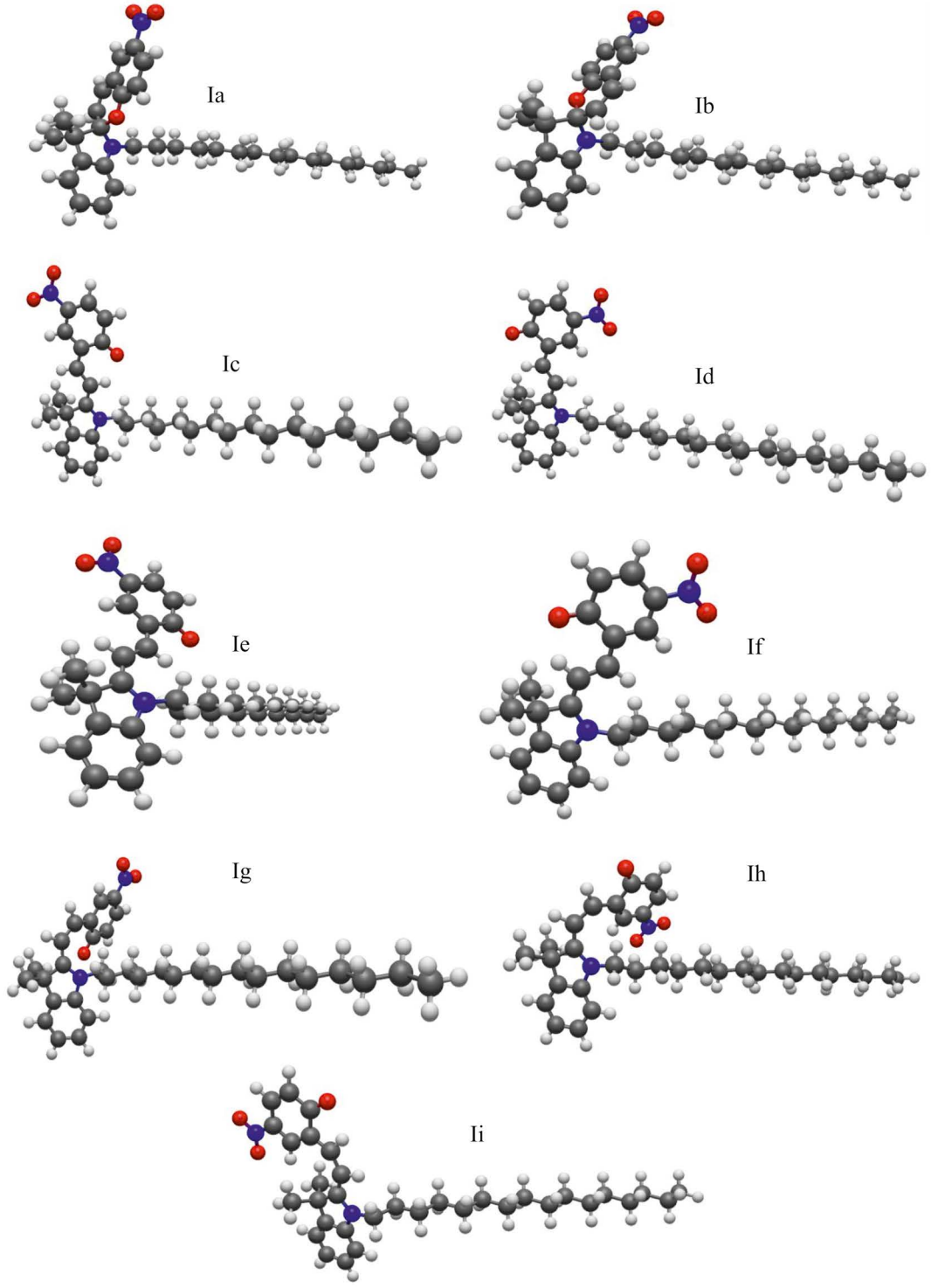


Рис. 2. Теоретически возможные конформационные изомеры 1'-гексадецил-3',3'-диметил-6-нитроспиро[хромен-2,2'-индолина] **I**.

наибольшей полярности (ацетонитрил). Ошибка составляет 1 нм, что для задач моделирования спектральных характеристик сложных органических красителей методом TD-DFT (на любых функционалах и с любым базисным набором) можно считать абсолютно несущественным. Для других растворителей (хлороформ, ацетон) модельные спектры, рассчитанные по той же

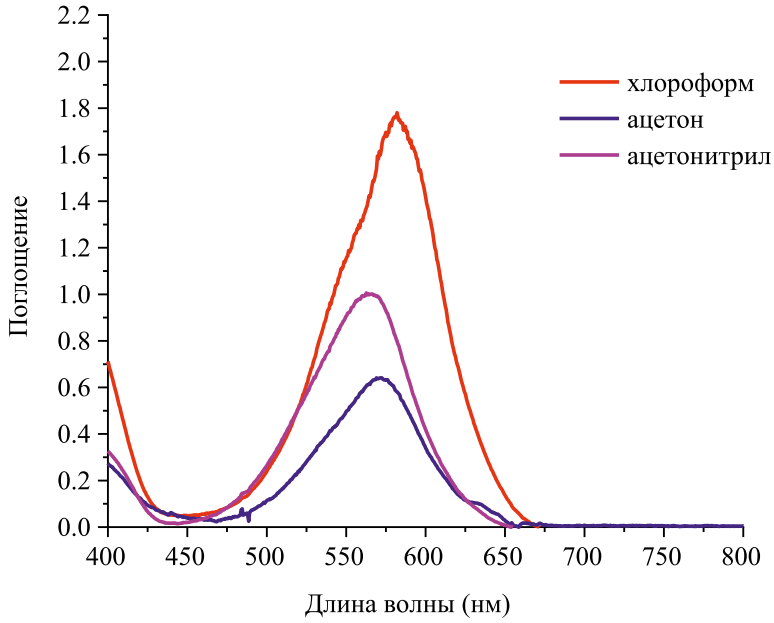


Рис. 3. Экспериментальные спектры поглощения 1'-гексадецил-3',3'-диметил-6-нитроспиро[хромен-2,2'-индолина] (**I**) в органических растворителях.

Таблица 2. Расчетные и экспериментально найденные длины волн полос поглощения мероцианиновой формы 1'-гексадецил-3',3'-диметил-6-нитроспиро[хромен-2,2'-индолина] (**I**)

Конформер	Тип конформации	Среда (растворитель)					
		CH_3CN		$(CH_3)_2CO$		$CHCl_3$	
		560 нм		570 нм		580 нм	
		$\lambda_{теор}$	$\lambda_{corr.}$	$\lambda_{теор}$	$\lambda_{corr.}$	$\lambda_{теор}$	$\lambda_{corr.}$
Ic	*TTC*	501	561	502	562	511	572
Id	*TTT*	527	591	528	592	534	600
Ie	*CTT*	528	593	529	594	536	602
If	*CTC*	503	563	504	564	512	574
Ig	*CCC*	483	540	485	542	494	553
Ih	*CCT*	559	628	560	630	567	638
Ii	*TCT*	549	617	550	619	557	627

методике, можно считать удовлетворительными лишь в умеренной степени.

С целью упрощения квантово-химической модели с сохранением точности конечного результата, а именно, прогнозируемости спектра открытой окрашенной формы, была проведена оценка влияния гидрофильно-липофильного баланса молекулы на ее спектральные характеристики, а также осуществлена оптимизация расчетной методики. В качестве объекта исследования был выбран наиболее энергетически стабильный конформер **Ic** (*TTC*), для которого применяемая регрессия дает наилучшую сходимость теории и эксперимента. При теоретическом рассмотрении длина неразветвленной алифатической цепи (n_{CH2}) при атоме азота индолинового фрагмента ($N{-}R_2$) последовательно увеличивалась на одну гомологическую единицу (CH_2), а в качестве стартового соединения выступил 3',3'-диметил-6-нитроспиро[хромен-2,2'-индолин],

не имеющий алифатического заместителя при атоме азота ($n_{CH2} = 0$). Для каждой из структур была проведена оптимизация геометрии и рассчитана энергия электронного перехода с тем же уровнем теории, что и для дифильного спиропирана **I**. В качестве критерия влияния была выбрана расчетная энергия электронного перехода (табл. 3).

Анализ полученных результатов показывает, что для описания оптических свойств дифильных спиропиранов в качестве модельного соединения вполне достаточно использовать *н*-бутильное производное фотохрома.

Для проведения сравнительного анализа молекулярных орбиталей (МО), задействованных в электронных переходах, было изучено распределение электронной плотности в мероцианиновой форме модельной молекулы дифильного спиропирана **I**, в котором алицатическая цепь была заменена на *н*-бутильный фрагмент. Молекулярные орбитали моделировали методом TD-DFT и методом многоконфигурационного взаимодействия MP2/CASSCF(*N,O,R*)-/NEVPT2/cc-pVTZ/SMD, где *N* – количество электронов; *O* – количество орбиталей; *R* – количество микросостояний, для которых проводилось согласование.

На этапе подготовки выбирали наиболее перспективную конформацию мероцианина (*TTC*), геометрия которой была оптимизирована методом DFT/B3LYP/def2-TZVP с использованием сольватационной модели SMD (для ацетонитрила) . Для полученной равновесной структуры был проведен расчет электронной энергии RI-MP2 на базисном наборе cc-pVTZ с дополнительным базисным набором cc-pVTZ/C для приближения RI. С помощью полученной волновой функции были получены и построены модельные орбитали MP2, которые впоследствии использовались как начальное приближение в методе CASSCF.

Как следует из общих физико-химических соображений, идеализованная модель активного пространства должна включать восемь связывающих π-орбиталей при двойных связях в молекуле, одну орбиталь НЭП атома азота при спироуглеродном атоме, а также орбитали нитрогруппы. Визуальный анализ формы МО показал сильную делокализацию электронной плотности мероцианиновой формы молекулы, вследствие чего отделить молекулярные орбитали индолиновой группы, NO_2 группы, а также бензольного кольца от орбиталей хроменовой части не представляется возможным. Для идентификации НЭП азота использовалась утилита Orca_loc. Теоретический анализ показал, что на данном атоме локализована только одна орбиталь, соответствующая 1*s*-АО азота, из чего следует, что его НЭП участвует в общем π-сопряжении и связывает индолиновую и хроменовую части молекулы. В связи с этим для корректного расчета электронных состояний спиро-соединений необходимо учитывать орбитали индолина. Проведенный расчет дал 11 связывающих и 10 разрыхляющих МО, полностью описывающих двадцатидвухэлектронную π-делокализацию в молекуле.

Многоконфигурационное согласование с коррекцией энергии переходов в рамках теории возмущений с использованием разного количества входных орбиталей не позволило достигнуть удовлетворительной сходимости с экспериментальным спектром ни одним из применяемых способов, включая учет делокализации 14 электронов на семи связывающих и семи разрыхляющих МО с использованием пяти электронных состояний с весовым уравниванием (SA-CASSCF(14,14, 5)). Очевидно точное воспроизведение энергии электронных переходов возможно лишь после *полного* учета всех орбиталей, участвующих в делокализации.

В то же время следует отметить, что природа перехода, отвечающего за окраску, была одинаковой – это переход из основного состояния с конфигурацией [22222220000000] и нормированным весом 0,79 в первое возбужденное состояние с конфигурацией [22222211000000] и нормированным весом 0,60, что соответствует первой полосе поглощения (λ = 570 нм), преимущественно обусловленной переходом HOMO→LUMO при ненулевом вкладе других конфигураций. Общее влияние последних оказалось довольно значительным несмотря на то, что статистический вес каждого из них по отдельности невелик. Энергия перехода составляет 26874,7 $см^{-1}$, что соответствует полосе с максимумом поглощения при 402,6 нм.

Таблица 3. Зависимость длины волны полосы поглощения от длины алифатической цепи

R_2	H	CH_3	C_2H_5	C_3H_7	C_4H_9	C_5H_{11}	C_6H_{13}	C_7H_{15}	C_8H_{17}	$C_{16}H_{33}$
$\lambda_{согг.}$ *нм*	554	559	559	561	561	561	561	561	561	561

Энергии полученных состояний были скорректированы с помощью SC-NEVPT2. Для применения теории возмущений для больших активных пространств использовали схему "обрезки" волновой функции, учитывающую только те конфигурации, чей статистический вес превышал 10^{-7}. Учет динамической корреляции с помощью описанного метода позволил уточнить энергию электронного перехода, которая оказалась меньше на 3141,2 $см^{-1}$, однако полученное при этом значение λ (460,8 нм) по-прежнему не соответствовало экспериментально найденной величине. Это может быть обусловлено рядом причин. Первая из них заключается в неполном учете конфигурационного пространства. Несмотря на большое количество рассмотренных орбиталей и электронов, их набор не является полным и достаточным для корректного описания электронного распределения в молекуле.

Вторая причина заключается в использовании SC приближения для NEVPT, при котором учет возмущений возможен лишь в пределах своего подпространства. Другие подпространства ортогональны используемому, и поэтому возмущения с их стороны вносят нулевой вклад в корреляционную энергию. Третьей причиной является слишком большое усечение волновой функции.

На рис. 4 представлены МО активного пространства SA-CASCF(14,14,5)/cc-pVTZ (91–104) и орбитали, задействованные в первом электронном переходе, рассчитанном с помощью метода DFT/def2-TZVP (HOMO(DFT) и LUMO (DFT)). Очевидно, что молекулярные орбитали 97 и 98 имеют структуру, сходную с HOMO и LUMO орбиталями, задействованными в DFT. Это свидетельствует о том, что метод DFT может качественно предсказывать верное распределение электронной плотности в молекуле спиросоединений и природу электронного перехода, обеспечивающего окраску мероцианиновой формы.

Моделирование структурных, энергетических и оптических свойств хлорида 1-((3',3'-диметил-6-нитро-1'-октадецилспиро-[хромен-2,2'-индолин]-8-ил]метил)-1-пиридиния) и 1'-гексадецил-3',3'-диметилспиро[бензо-[f]-хромен-3,2'-индолин]-5-карбоксикислоты

На следующем этапе комплекс методов, использованных для изучения спиропирана (**I**), применили для исследования спиропроизводных 1-((3',3'-диметил-6-нитро-1'-октадецилспиро-[хромен-2,2'-индолин]-8-ил]метил)-1-пиридиния) хлорида (**II**) и 1'-гексадецил-3',3'-диметилспиро[бензо-[*f*]-хромен-3,2'-индолин]-5-карбоксикислоты (**III**). При этом для регистрации электронных спектров поглощения соединения **II** и **III** растворяли в тех же растворителях. Оптимизацию геометрии проводили как с учетом влияния среды, так и без него (в вакууме).

Результаты, полученные в первой части работы позволили заменить протяженные алифатические заместители в индолиновом кольце на *н*-бутильный остаток. Все расчеты для соединения **II** проводили для структуры в ионной форме, т.е. присутствие перхлоратного противоиона не учитывали.

Отличительной особенностью соединений **II** и **III** является то, что они проявляют отрицательный фотохромизм, т.е. в основном состоянии молекула находится в мероцианиновой форме. Соединение **II** характеризуется наличием в его спектре полосы поглощения при 535 нм (растворитель – ацетонитрил). При облучении зеленым лазером (λ = 530 нм) этот фотохром переходит в спироформу, в то время как на соединение **III** (λ_{max} = 575 нм) облучение видимым светом не влияет.Рассчитанные энергетические характеристики соединений **II** и **III** в вакууме и в различных растворителях представлены в табл. 4.

Результаты квантово-химических расчетов показывают гораздо большую устойчивость некоторых мероцианиновых форм по сравнению со спироформами, что хорошо согласуется с отрицательным характером фотохромизма этих соединений.

Экспериментальные и расчетные спектральные характеристики мероцианиновых форм соединений **II** и **III** в различных растворителях приведены в табл. 5.

Также, как и для спиропирана **I**, лучшее совпадение с экспериментом наблюдается для конформаций *CTC* и *TTC*. Так, в ацетонитриле основной вклад в полосу поглощения вносит HOMO→LUMO переход с конфигурационным весом 0.97 и 0.98 для *TTC* конформации **II** и **III,** соответственно. Граничные молекулярные орбитали спиросоединений приведены на рис. 5.

Оптические свойства соединений **II** и **III** в значительной степени обусловлены особенностями их пространственного строения. Так, в случае отрицательного фотохрома **II**, влияние геометрии соединения на поглощение в видимой области обусловлено присутствием в молекуле метилпиридиниевой группы, выходящей из плоскости молекулы под углом 113.46° (угол: $N_{(54)} - C_{.62)} - C_{.24)}$, рис.6а) и ориентированной

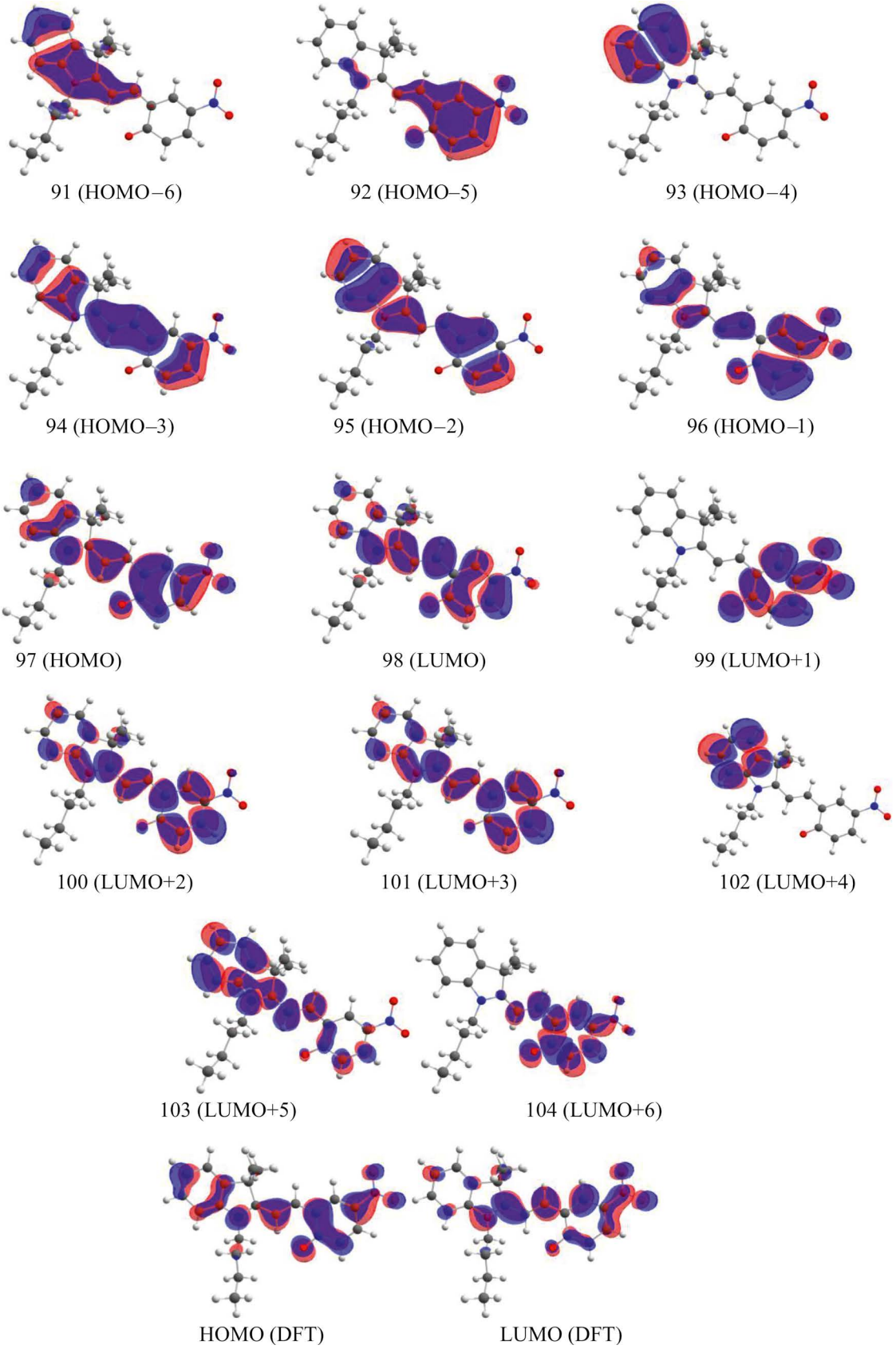


Рис. 4. Орбитали активного пространства CASSCF(14,14,5)/cc-pVTZ (91–104) и граничные орбитали, рассчитанные с помощью метода DFT/def2-TZVP, для 1'-гексадецил-3',3'-диметил-6-нитроспиро[хромен-2,2'-индолина] (**I**).

Таблица 4. Сравнительные энергетические параметры спиропирановой и мероцианиновых форм **II** и **III** в вакууме и органических растворителях

Соединение	Конформация									
	RC	*LC*	*CCC*	*CCT*	*CTC*	*TCC*	*CTT*	*TCT*	*TTC*	*TTT*
	Относительная энергетическая устойчивость, кДж/моль									
II	7.9	0.0	7.3	18.2	−28.6	–	−28.2	29.9	−37.3	−35.9
III	−0.8	0.0	15.1	48.4	−3.4	–	−2.4	58.7	−15.9	−3.7
II *(CH_3CN)*	1.1	0.0	−4.8	9.6	−39.5	–	−37.3	28.6	−48.6	−47.6
II *($(CH_3)_2CO$*	1.1	0.0	−4.8	9.4	−39.7	–	−37.5	28.2	−48.8	−47.8
II *($CHCl_3$)*	1.6	0.0	−4.9	8.2	−40.9	–	−38.9	25.8	−49.9	−49.1
III *(CH_3CN)*	−2.5	0.0	−16.7	14.8	−43.4	–	−37.0	25.2	−54.7	−45.5
III *($(CH_3)_2CO$*	−2.5	0.0	−16.3	15.2	−42.7	–	−36.5	25.6	−54.1	−44.8
III *($CHCl_3$)*	−2.5	0.0	−13.5	18.2	−38.2	–	−33.1	28.7	−49.9	−40.3

Таблица 5. Длины волн расчетных и экспериментальных полос поглощения **II** и **III** в мероцианиновой форме

конформация	Соединение											
	II						III					
	Растворитель											
	CH_3CN		$(CH_3)_2CO$		$CHCl_3$		CH_3CN		$(CH_3)_2CO$		$CHCl_3$	
	$\lambda_{эксп}$ = 542		$\lambda_{эксп}$ = 547		$\lambda_{эксп}$ = 558		$\lambda_{эксп}$ = 575		$\lambda_{эксп}$ = 580		$\lambda_{эксп}$ = 588	
	$\lambda_{теор}$	$\lambda_{корг.}$	$\lambda_{теор}$	$\lambda_{корг.}$	$\lambda_{теор}$	$\lambda_{корг.}$	$\lambda_{теор}$	$\lambda_{корг.}$	$\lambda_{теор}$	$\lambda_{корг.}$	$\lambda_{теор}$	$\lambda_{корг.}$
CCC	465	519	466	520	474	529	499	559	500	559	501	561
CCT	524	587	525	589	532	597	564	635	564	635	562	633
CTC	524	587	492	550	499	559	518	581	518	581	519	582
CTT	518	580	519	581	525	589	533	598	533	598	531	596
TCT	535	601	536	602	542	609	598	676	598	675	593	669
TTC	489	546	490	547	496	555	516	579	516	579	518	580
TTT	516	579	517	580	524	588	528	592	528	592	526	590

в сторону индолиновой части. Фрагменты молекулы могут вращаться вокруг связи $C_{(62)} - C_{(24)}$, а изучение данного процесса дает возможность оценить степень взаимного влияния π-систем пиридина и спиропирана, а также его роль в возмущении общей делокализации в мероцианиновой форме.

На рис. 6а представлена структура наиболее стабильной конформации соединения **II** в мероцианиновой форме. Была проведена оптимизация геометрии молекулы с полным поворотом двугранного угла $N_{(54)} - C_{.62)} - C_{.24)} - C_{.22)}$ за 36 шагов по 10°. На рис. 6б изображена зависимость профилей потенциальной энергии от угла поворота, на которых можно наблюдать три минимума (два из которых являются глобальными, так как имеют одинаковую энергию) и три седловые точки. С целью уточнения геометрических и энергетических параметров для каждой точки минимума (кроме первой) была проведена оптимизация без каких-либо ограничений, а для каждой седловой точки – оптимизация переходного состояния. Предположение о том, что полученные структуры действительно являются переходными состояниями, было подтверждено путем рассчета мод нормальных колебаний. Для предположения механизма возможной диссипации энергии возбуждения открытой мероцианиновой формы **II** для каждой из точек был проведен расчет методом TD-DFT без использования приближения TDA и каких-либо сольватационных моделей.

Форма профилей на рис. 6б подтверждает предположение о том, что метилпиридиниевая группа склонна к вращению при возбуждении.

Кроме того, необходимо отметить сужение профилей, характерное для конических пересечений. Наличие таких пересечений свидетельствует о возможной деградации молекулы из возбужденного состояния в исходное. В условиях конкуренции с другим типом трансформации энергии – фотохромной перегруппировкой в спиро-форм – такой процесс может служить объяснением аномально низкого значения константы скорости обесцвечивания, которое составляет $0{,}58 \cdot 10^{-3}$ $с^{-1}$ для раствора соединения **II** в хлороформе [57].

В отличии от соединения **II**, устойчивость мероцианиновой формы спиропирана **III** объясняется эффектом другой природы. В открытой форме молекулы кислород пиранового кольца $O_{(56)}$ и водород карбоксильной группы могут образовывать внутримолекулярную водородную связь (рис. 7а). Это позволило предположить, что соединение **III** может проявлять свойства кислотно-основного индикатора. Действительно, раствор спиропирана **III** в ацетонитриле обладает ярко-фиолетовой окраской, которая переходит в оранжевую при добавлении небольшого количества HCl. Добавление щелочи приводит к обесцвечиванию раствора. Спектры поглощения растворов 1'-гексадецил-3',3'-диметилспиро[бензо-[f]-хромен-3,2'-индолин]-5-карбоксикислоты в ацетонитриле в отсутствие и в присутствии H^+ и OH^- представлены на рис. 7б.

В кислой среде сохраняется доля молекул со спектральной полосой при 575нм, однако равновесие между формами сдвинуто в сторону продуктов взаимодействия с ионами ацетонитрилония, характеризующихся максимумом поглощения в области 473нм. При подщелачивании можно наблюдать исчезновение поглощения в этой области с сохранением остаточного количества формы, поглощающей при $\lambda = 575$ нм. Совпадение экспериментальной и расчетной полос поглощения указывает на то, что до изменения кислотно-основного равновесия карбоксильная группа в спиропиране **III** протонирована.

Корреляции между экспериментальными и расчетными полосами поглощения

На сегодняшний день в научной литературе описано достаточно большое количество регрессий для разных классов соединений, в том числе для спиропиранов [43]. Однако у существующих эмпирических функций наблюдается ряд минусов. Во-первых, в большинстве случаев при моделировании соединений с целью предсказания их оптических характеристик требуется расчет конечной структуры молекулы

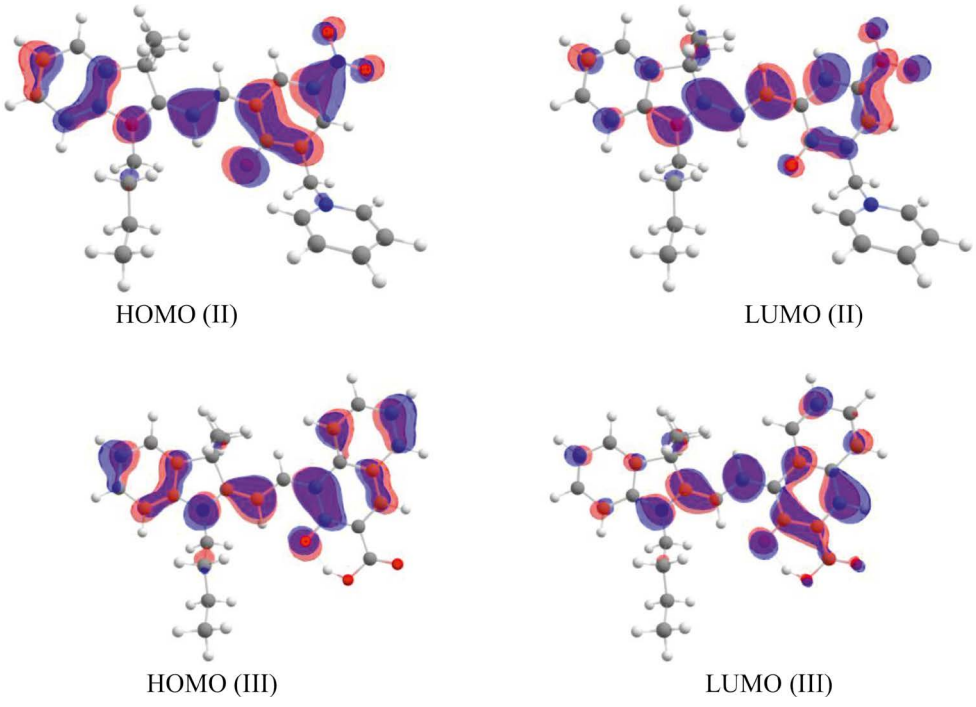
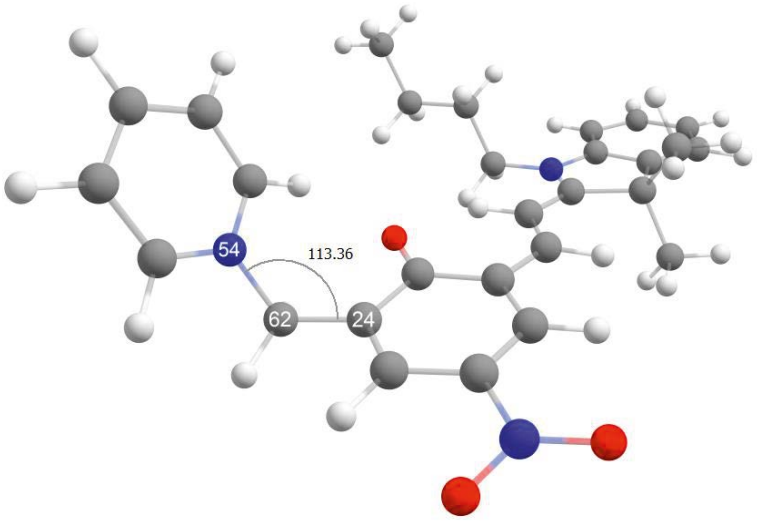


Рис. 5. Граничные орбитали (DFT/def2-TZVP/TTC/ацетонитрил) для соединений **II** и **III.**

(а)



(б)

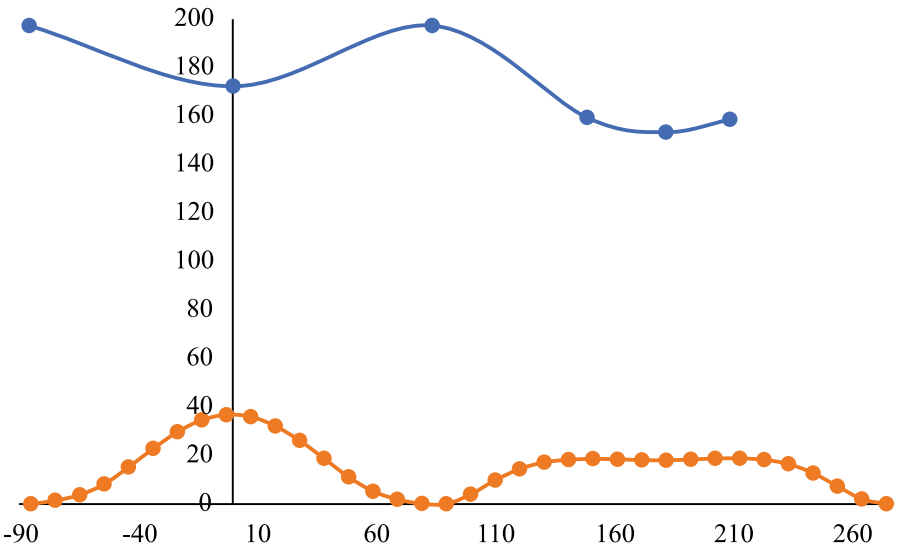


Рис. 6. а) Структура **II** (*TTC*) в минимуме с диэдрическим углом $N_{(54)} - C_{.62)} - C_{.24)} - C_{.22)}$ 85°; б) поверхности потенциальной энергии основного и первого возбужденного состояний при вращении вокруг связи $C_{.62)} - C_{(24)}$. Относительные энергии по оси ординат даны в кДж/моль.

в рамках одного метода с помощью нескольких функционалов. Во-вторых, каждая регрессия предполагает корректировку расчета только по определенному растворителю, причем количество таких растворителей ограничено. Кроме того, в настоящий момент в литературе отсутствует информация о квантово-химическом моделировании оптических свойств дифильных спиросоединений и применимости к ним существующих регрессий. Полученные в настоящей работе результаты свидетельствуют, что окраску растворов дифильных спиропиранов обеспечивают преимущественно *TTC* и *CTC* формы. Таким образом, для предсказания положения полос поглощения новых соединений достаточно ограничиться моделированием одной из этих двух форм, что и было сделано на примере конформации *TTC*.

Энергию, соответствующую длине волны основной полосы поглощения, представляют в виде функции (γ) нескольких переменных: энергии смоделированного электронного перехода,

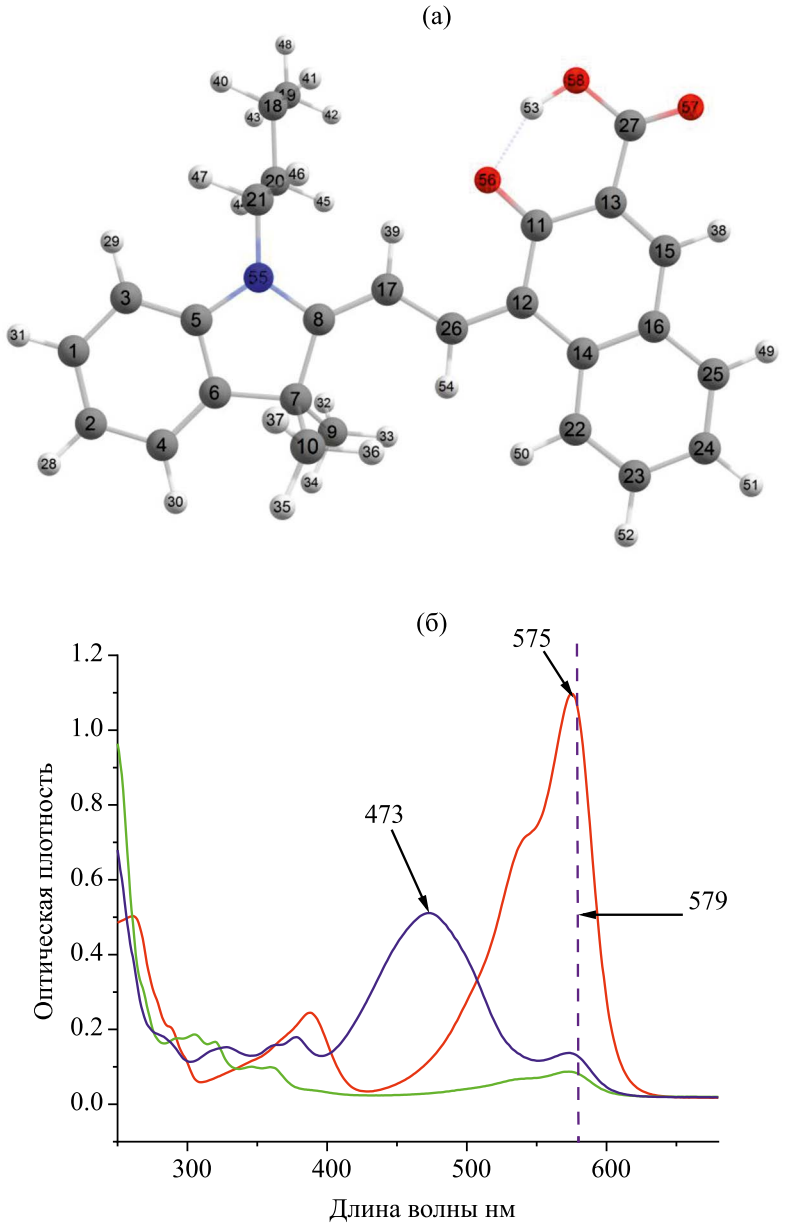


Рис. 7. (а) Структура конформации ТТС соединения III; б) экспериментальные спектры поглощения исходного 10–4 М раствора III в ацетонитриле (красный), после добавления 1 экв HCl (синий); после добавления 1 экв NaOH (зеленый); рассчитанное значение λmax (пунктирная линия)

диэлектрический проницаемости растворителя, показателя преломления среды и ряда дополнительных параметров (магнитная восприимчивость, электропроводность, и т.п.), используемых для придания гибкости получившейся функции:

$$\gamma = \alpha\chi + \sum k_i u_i + b$$

Где

a – коэффициент при энергии смоделированного электронного перехода;

x – энергия смоделированного электронного перехода, эВ;

k_i – коэффициенты при параметрах растворителя;

u_i – физические константы растворителя;

b – свободный член регрессии.

В качестве физических констант растворителей выбраны показатель преломления n и диэлектрическая проницаемость ε. На основании рассчитанных и экспериментальных значений энергий электронных переходов соединений **I,**

II, и **III**, а также характеристик использованных растворителей (ацетонитрил, ацетон, хлороформ) была разработана следующая регрессия:

$$\gamma = -2{,}89482+1{,}5057\chi+0{,}97006n+0{,}00183\varepsilon$$

В табл. 6 представлены расчетные данные для полученной регрессии, коэффициент детерминации (R^2) составляет 0,958, что свидетельствует о ее удовлетворительной релевантности. Отклонение положения полос поглощения ($\lambda_{регр}$), полученных с помощью разработанной регрессии, от экспериментальных ($\lambda_{эксп}$) составляет 2,7 нм для среднего значения и 5нм для максимального, в то время как для известной регрессии [43] те же значения составляют 6 и 16 нм, соответственно.

Таблица 6. Длины волн экспериментальных полос поглощенияи рассчитанных с помощью регрессии (2)

Соединение	$\lambda_{(расчет)}$	$\lambda_{(эксп.)}$	$\lambda_{(регр.)}$
I *(CH_3CN)*	501	560	563
I *($(CH_3)_2CO$*	502	570	565
I *($CHCl_3$)*	511	580	582
II *(CH_3CN)*	489	542	544
II *($(CH_3)_2CO$*	490	547	546
II *($CHCl_3$)*	496	558	557
III *(CH_3CN)*	516	575	580
III *($(CH_3)_2CO$*	516	580	580
III *($CHCl_3$)*	518	588	583

Одним из преимуществ мультиаргументного подхода является двойной учет сольватационного эффекта: на стадии включения влияния растворителя с помощью модели CPCM и в самой линейной регрессии. Кроме того, полученные шкалирующие зависимости разработаны для дифильных спиросоединений и учитывают влияние алифатических цепей на оптические свойства мероцианинового ядра молекул.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, метод TD-DFT впервые применен для расчета электронных переходов дифильных спиросоединений. Показано, что он дает принципиально верное распределение электронной плотности, соответствующее результатам, полученным с помощью метода CASSCF, и позволяет предсказать природу электронного перехода мероцианиновой формы. Для отрицательных фотохромов обнаружена возможность существования конических пересечений поверхностей потенциальной энергии основного и возбужденного электронных состояний, что может являться причиной замедленного фотохромизма данных соединений. Показана принципиальная возможность использования TD-DFT для предсказания оптических характеристик длинноцепочечных спиропиранов при условии использования шкалирующих регрессий. Впервые разработаны линейные регрессии для таких соединений, учитывающие набор физических параметров растворителя в явном виде. Это позволило получить унифицированную эмпирическую корректировку, учитывающую сольватохромный эффект. Полученные результаты могут быть использованы в качестве основы для разработки базового концепта, учитывающего влияние растворителя на спектральные свойства спиросоединений, и построения единой регрессионной модели, охватывающей различные проявления сольвато- и фотохромизма.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (соглашение о предоставлении гранта № 075–03–2023–179).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Matsumoto T., Kawai T., Yokoyama T.* Supramolecular Chemistry on Solid Surfaces. 2003. P. 107–121.
2. *Sasikala V., Chitra K.* All optical switching and associated technologies: a review // Journal of Optics. 2018. Vol. 47. № 3. P. 307–317.
3. *Ferreira de Lima T. et al.* Progress in neuromorphic photonics // Nanophotonics. 2017. Vol. 6, № 3. P. 577–599.
4. *Davis T.J., Gómez D.E., Roberts A.* Plasmonic circuits for manipulating optical information // Nanophotonics. 2016. Vol. 6. № 3. P. 543–559.
5. V. S. Design of Efficient All Optical Switching Encoder Using XOR gate based on SOA Non Linearity // 13th International Conference on Fiber

Optics and Photonics. Washington, D.C.: OSA, 2016. P. Th3A.27.
6. *Chen X. et al.* Reconfigurable All-Optical Logic Gates Using Single Semiconductor Optical Amplifier at 100-Gb/s // IEEE Photonics Technology Letters. 2016. Vol. 28. № 21. P. 2463–2466.
7. *Parihar A. et al.* Computing with dynamical systems based on insulator-metal-transition oscillators // Nanophotonics. 2017. Vol. 6. № 3. P. 601–611.
8. *Pirzadi M., Mir A., Bodaghi D.* Realization of Ultra-Accurate and Compact All-Optical Photonic Crystal OR Logic Gate // IEEE Photonics Technology Letters. 2016. V. 28, № 21. P. 2387–2390.
9. *Djordjevic I.B.* Integrated Optics Modules Based Proposal for Quantum Information Processing, Teleportation, QKD, and Quantum Error Correction Employing Photon Angular Momentum // IEEE Photonics J. 2016. V. 8, № 1. P. 1–12.
10. *Singh P. et al.* All-Optical Logic Gates: Designs, Classification, and Comparison // Advances in Optical Technologies. 2014. V. 2014. P. 1–13.
11. *Li P. et al.* Low-Complexity TOAD-Based All-Optical Sampling Gate With Ultralow Switching Energy and High Linearity // IEEE Photonics J. 2015. V. 7, № 4. P. 1–8.
12. *Fushimi A., Tanabe T.* Robustness of scalable all-optical logic gates // CLEO: 2014. Washington, D.C.: OSA, 2014. P. JTu4A.93.
13. *Dhanabalan A. et al.* Langmuir films from tailor-made semi-amphiphilic alternating (AB) heterocyclic copolymers // Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp. 2002. V. 198–200. P. 331–338.
14. *Ulmann A.* An introduction to ultrathin organic films. 1991.
15. *Sánchez-Obrero G. et al.* Surface Protection of Quaternary Gold Alloys by Thiol Self-Assembled Monolayers // Int. J. Mol. Sci. 2022. V. 23. № 22. P. 14132.
16. *Korrapati V. K. et al.* Self-assembled layers for the temporary corrosion protection of magnesium-AZ31 alloy // Corros. Sci. 2020. V. 169. P. 108619.
17. *Taneja P. et al.* Heavy Metal Ion Sensing Using Ultrathin Langmuir–Schaefer Film of Tetraphenylporphyrin Molecule // IEEE Sens. J. 2020. V. 20. № 7. P. 3442–3451.
18. *Mannini M.* Molecular Magnetic Materials on Solid Surfaces. Firenze: Firenze University Press, 2009. V. 4.
19. *Bodik M. et al.* Langmuir films of low-dimensional nanomaterials // Adv. Colloid Interface Sci. 2020. V. 283. P. 102239.
20. *Mohanty S.K., Tolochko O.* An atom probe analysis of self-assembled monolayers: A novel approach to investigate mixed and unmixed self-assembled monolayers (SAMs) on gold // Appl. Surf. Sci. 2019. V. 494. P. 152–161.
21. *Resch R., Koel B.E.* Surfaces and Films // AIP Physics Desk Reference. New York, NY: Springer New York, 2003. P. 756–790.
22. *Gan W., Xu B., Dai H.-L.* Super Bright Luminescent Metallic Nanoparticles // J. Phys. Chem. Lett. 2018. V. 9, № 15. P. 4155–4159.
23. *Gankin A. et al.* Molecular and Ionic Dipole Effects on the Electronic Properties of Si-/SiO_2-Grafted Alkylamine Monolayers // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2017. V. 9. № 51. P. 44873–44879.
24. *Minkin V.I.* Photoswitchable Molecular Systems Based on Spiropyrans and Spirooxazines // Molecular Switches. Wiley, 2011. P. 37–80.
25. *Yee L.H. et al.* Photochromic Spirooxazines Functionalized with Oligomers: Investigation of Core–Oligomer Interactions and Photomerocyanine Isomer Interconversion Using NMR Spectroscopy and DFT // J. Org. Chem. 2010. V. 75, № 9. P. 2851–2860.
26. *Del Canto E. et al.* Functionalization of single-walled carbon nanotubes with optically switchable spiropyrans // *Carbon* N Y. 2010. V. 48. № 10. P. 2815–2824.
27. *Klajn R., Stoddart J.F., Grzybowski B.A.* Nanoparticles functionalised with reversible molecular and supramolecular switches // Chem. Soc. Rev. 2010. V. 39. № 6. P. 2203.
28. *Seefeldt B. et al.* Spiropyrans as molecular optical switches // Photochemical & Photobiological Sciences. 2010. V. 9, № 2. P. 213–220.
29. *Shao N. et al.* Spiropyran-based optical approaches for mercury ion sensing: Improving sensitivity and selectivity via cooperative ligation interactions using cysteine // 2009. V. 655, № 1–2. P. 1–7.
30. *Zakharova M.I. et al.* Thermodynamic and kinetic analysis of metal ion complexation by photochromic spiropyrans // *Russian Chemical Bulletin*. 2009. V. 58. № 7. P. 1329–1337.
31. *Minkin V.I. et al.* Chemosensors with crown ether based receptors // Arkivoc. 2008. V. 2008, № 4. P. 90–102.
32. Minkin V.I. Bistable organic, organometallic, and coordination compounds for molecular electronics and spintronics // *Russian Chemical Bulletin*. 2008. Vol. 57. № 4. P. 687–717.
33. *Korolev V. V. et al.* Spironaphtoxazines produced from crown-containing dihydroisoquinolines: Synthesis and spectroscopic study of cation-dependent photochromism // J. Photochem. Photobiol. A Chem. 2007. V. 192. № 2–3. P. 75–83.
34. *Tomasulo M., Yildiz I., Raymo F.M.* Nanoparticle-induced transition from positive to negative

photochromism // Inorganica Chim. Acta. 2007. V. 360, № 3. P. 938–944.
35. *Zhou W. et al.* Photoisomerization of Spiropyran for Driving a Molecular Shuttle // Org. Lett. 2007. V. 9, № 20. P. 3929–3932.
36. *Laurent A.D., Adamo C., Jacquemin D.* Dye chemistry with time-dependent density functional theory // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. V. 16. № 28. P. 14334–14356.
37. *Rostovtseva I.A. et al.* Experimental and theoretical insight into the complexation behavior of spironaphthopyrans bearing o- positioning benzazole moiety // J. Mol. Struct. 2017. V. 1145. P. 55–64.
38. *Liu X. et al.* Theoretical investigation and reconsideration of intramolecular proton-transfer-induced the twisted charge-transfer for the fluorescent sensor to detect the aluminum ion // Struct. Chem. 2022. V. 33, № 4. P. 1355–1364.
39. *Chernyshev A. V. et al.* Spectroscopic, photochromic and kinetic properties of 5'-benzothiazolyl derivatives of spiroindolinenaphthopyrans: An experimental and theoretical study // Dyes and Pigments. 2014. V. 111. P. 108–115.
40. *Wen G. et al.* Photomodulation of the electrode potential of a photochromic spiropyran-modified Au electrode in the presence of Zn2+: a new molecular switch based on the electronic transduction of the optical signals // Chemical Communications. 2006. № 28. P. 3016.
41. *Finnerty J.J., Koch R.* Accurate Calculated Optical Properties of Substituted Quaterphenylene Nanofibers // J. Phys. Chem. A. 2010. V. 114, № 1. P. 474–480.
42. *Fabian J.* TDDFT-calculations of Vis/NIR absorbing compounds // Dyes and Pigments. 2010. V. 84. № 1. P. 36–53.
43. *Guillaume M., Champagne B., Zutterman F.* Investigation of the UV/Visible Absorption Spectra of Merocyanine Dyes Using Time-Dependent Density Functional Theory // J. Phys. Chem. A. 2006. V. 110. № 48. P. 13007–13013.
44. *Lenoble C., Becker R.S.* Photophysics, photochemistry, kinetics, and mechanism of the photochromism of 6'-nitroindolinospiropyran // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. № 1. P. 62–65.
45. *Cottone G., Noto R., La Manna G.* Theoretical study of spiropyran–merocyanine thermal isomerization // Chem. Phys. Lett. 2004. V. 388. № 1–3. P. 218–222.
46. *Balasubramanian G. et al.* Structural and thermochemical properties of a photoresponsive spiropyran and merocyanine pair: Basis set and solvent dependence in density functional predictions // Chem. Phys. Lett. 2012. V. 554. P. 60–66.
47. *Tomioka H., Murata S., Inagaki F.* Photochromic properties of water-soluble spiropyrans in reversed micelles. // Journal of Photopolymer Science and Technology. 1989. V. 2. № 2. P. 143–146.
48. *Shimizu I., Kokado H., Inoue E.* Photoreversible Photographic Systems. VI. Reverse Photochromism of 1,3,3-Trimethylspiro[indoline-2,2'-benzopyran]-8'-carboxylic Acid // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1969. V. 42. № 6. P. 1730–1734.
49. *Gruda I., Leblanc R.M.* Synthesis of some long-chain spiropyranindolines // Can. J. Chem. 1976. V. 54, № 4. P. 576–580.
50. *Stephens P.J. et al.* Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. № 45. P. 11623–11627.
51. Weigend F., Ahlrichs R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy // Physical Chemistry Chemical Physics. 2005. V. 7. № 18. P. 3297.
52. *Weigend F.* Accurate Coulomb-fitting basis sets for H to Rn // Physical Chemistry Chemical Physics. 2006. V. 8. № 9. P. 1057.
53. *Barone V., Cossi M.* Quantum Calculation of Molecular Energies and Energy Gradients in Solution by a Conductor Solvent Model // J. Phys. Chem. A. 1998. V. 102. № 11. P. 1995–2001.
54. *Neese F.* The ORCA program system // WIREs Computational Molecular Science. 2012. V. 2. № 1. P. 73–78.
55. *Neese F.* Software update: the ORCA program system, version 4.0 // WIREs Computational Molecular Science. 2018. V. 8. № 1.
56. *Aldoshin S.M.* Spiropyrans: structural features and photochemical properties // *Russian Chemical Reviews*. 1990. V. 59. № 7. P. 663–684.
57. *Koryako N.E. et al.* Negative Photochromism and Luminescent Properties of Amphiphilic Spiropyran in Solutions and at the Interface // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2019. V. 55. № 6. P. 1118–1123.

ФИЗИКОХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ЗАЩИТА МАТЕРИАЛОВ, 2024, том 60, № 3, с. 314–323

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ЗАЩИТЫ МАТЕРИАЛОВ

УДК 620.197.3

АНТИКОРРОЗИОННОЕ ПОКРЫТИЕ НА ОСНОВЕ АКРИЛОВОГО ЛАКА И НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ЦИНКА, ПОЛУЧЕННЫХ НАНОРАСПЫЛИТЕЛЬНОЙ СУШКОЙ

© 2024 г. Г. В. Лямина[a], И. Н. Шевченко[a,*], Э. С. Двилис[a], И. А. Божко[a], А. Э. Илела[a]

[a]Национальный исследовательский Томский политехнический университет
пр. Ленина, 30, Томск, 634050 Россия
**E-mail: ins16@tpu.ru*

Поступила в редакцию 29.04.2024 г.
После доработки 12.05.2024 г.
Принята к публикации 25.08.2024 г.

В работе получено и протестировано антикоррозионное покрытие на основе акрилового лака и наноразмерного порошка оксида цинка, полученного на установке Nanospray Drying B-90. Методом потенциодинамической поляризации установлено, что эффективность защиты покрытия составляет 98 и 81% в кислой и нейтральной средах разбавленных электролитов, соответственно. На основании данных рентгенофазового анализа, оптической и электронной микроскопии, было показано, что добавка оксида цинка увеличивает число центров адгезии, обуславливая лучшее сцепление полимерного покрытия с подложкой и предотвращая проявление фазы Fe_3C на поверхности.

Ключевые слова: антикоррозионные покрытия, оксид цинка, акриловый лак

DOI: 10.31857/S0044185624030103, **EDN**: MDECHT

ВВЕДЕНИЕ

Применение ингибиторов коррозии является эффективным, а в ряде случаев безальтернативным способом защиты металлов, поскольку позволяет замедлить процесс их разрушения без существенных затрат и смены технологии производства деталей и оборудования.

В настоящее время в качестве ингибиторов коррозии металлов разработан и опробован широкий класс синтетических и природных химических соединений: неорганические вещества, создающие прочный окисленный слой на поверхности, например, фосфаты, хроматы; органические вещества, защищающие металл за счет образования адсорбционного слоя или вступающие во взаимодействие с молекулами агрессивной среды; высокомолекулярные вещества [1–6].

Несмотря на многообразие современных ингибиторов, проблема коррозии металлов остается актуальной, и научные исследования, посвященные разработке новых, более эффективных и безопасных составов, проводятся постоянно.

В частности, использование антикоррозионных полимерных покрытий, являясь наиболее эффективным и экономичным способом защиты, имеет ряд ограничений, основными из которых являются возникновение дефектов внутри полимерной матрицы при отверждении, ухудшении адгезивных свойств в процессе эксплуатации и, как следствие, нарушение сплошности покрытия.

Существует несколько способов решения этой проблемы, преимущественно связанных с введением различных добавок, меняющих свойства полимерного покрытия.

[1] Работа выполнена при частичной поддержке Госзадания “Наука” номер 075–03–2023–105 на оборудовании ЦКП НОИЦ НМНТ ТПУ, поддержанного проектом Минобрнауки России № 075–15–2021–710

Например, в полимерную матрицу можно добавлять низкомолекулярные ингибиторы для подавления коррозионных реакций, происходящих на микрогальванических элементах под покрытием [7]. Существенно улучшить как антикоррозионные, так и механические свойства полимера могут добавки наночастиц (НЧ) металлов и их оксидов, углеродных нанотрубок, гибридных соединений [8, 9].

Несмотря на более высокую стоимость, по сравнению с традиционными веществами в составе полимерных композиционных покрытий, применение НЧ предполагает малые концентрации, благодаря большей площади поверхности и комплексу уникальных свойств, отличающих их от объемных материалов.

В основном, в качестве добавок к антикоррозионным покрытиям используют оксиды металлов: циркония, церия, цинка и др. Например, авторы работы [10] показали усиление коррозионной защиты алюминиевых сплавов при использовании эпоксидных покрытий с добавками наночастиц оксидов церия и циркония; антикоррозионные свойства были существенно выше при комбинации CeO_2 – ZrO_2, за счет синергетического эффекта.

Наночастицы могут быть использованы как инертный носитель для ингибирующей добавки. Например, в работе [11] гибридные наночастицы CeO_2-ZnO модифицировали бензотризалом и диспергировали их в полиолефиновой матрице, которая была использована для защиты углеродистой стали. Авторы [12] изучали эпоксидное покрытие с наночастицами кремнезема, модифицированного фосфатом кальция. Было показано, что инкапсуляция фосфата кальция в качестве ингибирующей добавки может улучшить антикоррозионные характеристики покрытия, предотвращая самопроизвольное растворение оксида кремния.

Ранее нами была показана возможность повышения антикоррозионных свойств органических ингибиторов природного и синтетического происхождения (тиомочевина, экстракт и масло пихты) при добавлении НЧ ZnO_2 в их состав для защиты сталей. В основном, увеличение эффективности ингибирования было связано с морфологией частиц, получаемых на установке нанораспылительной сушки. Данный метод позволяет получать частицы оксидов металлов сферической формы диаметром 1–7 мкм, состоящие из кристаллитов с размером порядка 100 нм [13]. Такие частицы не склонны к агломерации, за счет чего равномерно распределяются в полимерной матрице.

В настоящей работе представлены результаты исследований антикоррозионного покрытия стали на основе акрилового лака (АЛ) и НЧ ZnO, полученных на установке Nanospray Drying B-90.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ

Для получения наночастиц готовили суспензии гидроксида цинка, методом химического осаждения из 1 М растворов $ZnO(NO_3)_2$ гидроксидом натрия. Твердую фазу извлекали на установке Nanospray Drying B-90 при следующих параметрах: скорость газового потока 140 л/мин., относительная интенсивность распыления – 56%, T = 70°C [14]. Извлеченные порошки выдерживали при 350°C для образования оксида цинка. Все реактивы имели квалификацию хч, растворы готовили с использованием дистиллированной воды.

Полученные нанопорошки ZnO (C = =0.15% масс.) добавляли в дисперсию акрилового лака (ЗАО “Декарт”) и обрабатывали в УЗ-ванне (ODA-LG40) с мощностью воздействия 120 Вт, частотой 40 кГц в течение 15 мин для равномерного распределения частиц в объеме полимерного раствора.

Образцы стали У8А, используемой в качестве защищаемого металла, шлифовали наждачной бумагой (Р320) и очищали этанолом. Ингибитор наносили равномерным слоем на поверхность стали при помощи тупфера.

Гравиметрические кривые строили по изменению массы стальных образцов в смеси концентрированных азотной и соляной кислот с концентрацией 2:3:5 = HNO_3:HCl:H_2O, об. % через равные промежутки времени (5 мин) в течение 25 мин. Три образца закрепляли одновременно во фторопластовом держателе после чего погружали в смесь кислот.

Для оценки морфологии частиц и поверхности стальных образцов была использована растровая электронная микроскопия (микроскоп JEOL JSM-7500FA).

Размер частиц определяли методом лазерной дифракции (Shimadzy SALD-7101) суспензии порошка оксида цинка в дистиллированной воде после УЗ-обработки в течение 5 мин при λ = 375 нм.

На ИК-Фурье-спектрометре ФСМ2202 с разрешением 4 $см^{-1}$ регистрировали спектры

поглощения полимерных пленок акрилового лака, сформированных на инертной подложке и на поверхности стали.

Оценку фазового состава поверхностей образцов до и после травления проводили на рентгеновском дифрактометре (Shimadzy XRD-7000S) в диапазоне от 20 до 90 градусов (2θ) со скоростью 1°/мин. и шагом 0.03°, рентгеновская трубка Cu. Расшифровку дифрактограмм проводили с использованием программного обеспечения "PowderCell".

Потенциодинамические кривые были получены на потенциостате CorrTest C. 310 с трехэлектродной ячейкой со скоростью развертки 10 мВ/с. В качестве электролитов использовали 0.1 М раствор HCl и 3.5% раствор NaCl. Площадь рабочего электрода (сталь У8А) составляла 0.25 см^2, в качестве вспомогательного электрода и электрода сравнения использовали насыщенные хлоридсеребряные электроды. Регистрировали два типа кривых: в потенциодинамическом режиме при анодной развертке (ПД) в диапазоне ±0.3 В относительно равновесного потенциала (потенциала разомкнутой цепи) и в режиме циклической развертки (ЦПД) от 0 до –0.6 В.

Основные параметры коррозионных процессов (потенциал, ток коррозии, коэффициенты Тафеля) были рассчитаны с помощью программного обеспечения потенциостата CorrTest C. 310 и определены графически в программе Origin 2021.

Эффективность антикоррозионного покрытия оценивали по формуле:

$$\eta = \frac{i_0 - i_1}{i_0} \cdot 100,$$

где i_0 – плотность тока коррозии стали без покрытия, i_1 – плотность тока коррозии стали с нанесенным покрытием.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

После выделения порошков из суспензий на аппарате нанораспылительной сушки частицы представляют собой аморфную фазу гидроксида цинка. Для образования фазы оксида цинка их выдерживали при температуре 350 °C. На рис. 1 представлены РЭМ-изображения частиц порошка оксида цинка после термообработки и кривая распределения частиц по размерам, полученная методом лазерной дифракции. Частицы имеют выраженную пластинчатую морфологию (рис. 1а) с размерами от десятков до сотен нанометров. Согласно бимодальному распределению (рис. 1б), данный порошок представляет собой смесь изолированных частиц и агрегатов со средним размером 30 нм и 7 мкм, и объемным соотношением 4:1, соответственно.

Концентрация частиц в растворе полимера – 0,15%, масс. – была подобрана ранее [15] на примере органических ингибиторов. После высыхания покрытия она составляла 0,21%, масс. Толщина пленки, формируемой на металле, составляла в среднем 130 мкм.

Для изучения коррозии покрытий в потенциодинамическом режиме были выбраны нейтральная (3.5% NaCl) и кислая (0.1 М HCl) среды. Коррозионные диаграммы при анодной развертке потенциала представлены на рис. 2а и 2б, в режиме циклической развертки – на рис. 2в и 2г, а рассчитанные из трех параллельных опытов электрохимические параметры процесса – в табл. 1.

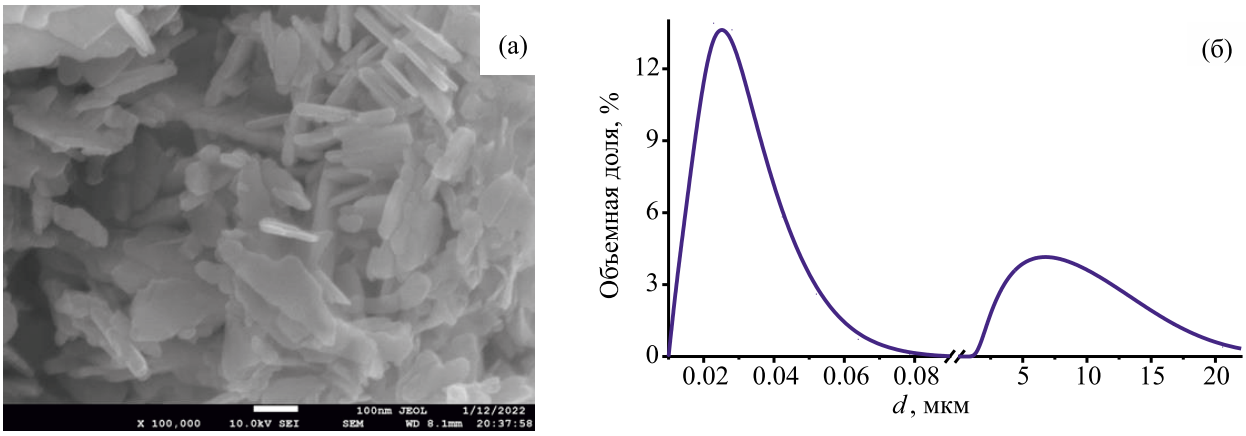


Рис. 1. РЭМ изображения (а) и распределение по размеру (б) порошка ZnO, полученного нанораспылительной сушкой.

Таблица 1 . Параметры коррозии стали У8А, полученные при различных режимах регистрации потенциодинамических кривых

Образец	0.1 М HCl				3.5% NaCl			
	$-E_{корр}$, мВ	$i_{корр}$, мкА	b_a, мВ	η,%	$-E_{корр}$, мВ	$i_{корр}$, мкА	b_a, мВ	η,%
ПД								
У8А	352 ± 4	875 ± 143	158 ± 1	–	389 ± 36	44 ± 5	219 ± 3	–
У8А–АЛ	271 ± 16	40 ± 9	96 ± 0,01	96 ± 1	263 ± 39	26 ± 8	198 ± 23	41 ± 19
У8А–АЛ–ZnO	252 ± 64	21 ± 15	72 ± 0,01	98 ± 2	171 ± 15	8 ± 1	174 ± 6	81 ± 2
ЦПД								
У8А	449 ± 3	78 ± 2	696 ± 5	–	535 ± 12	13 ± 2	623 ± 16	–
У8А–АЛ	234 ± 36	7 ± 2	496 ± 13	92 ± 3	457 ± 22	5 ± 3	703 ± 90	59 ± 25
У8А–АЛ–ZnO	208 ± 91	1.2 ± 0.04	410 ± 113	98.4 ± 0.1	275 ± 5	0.85 ± 0.05	460 ± 103	93 ± 0.05

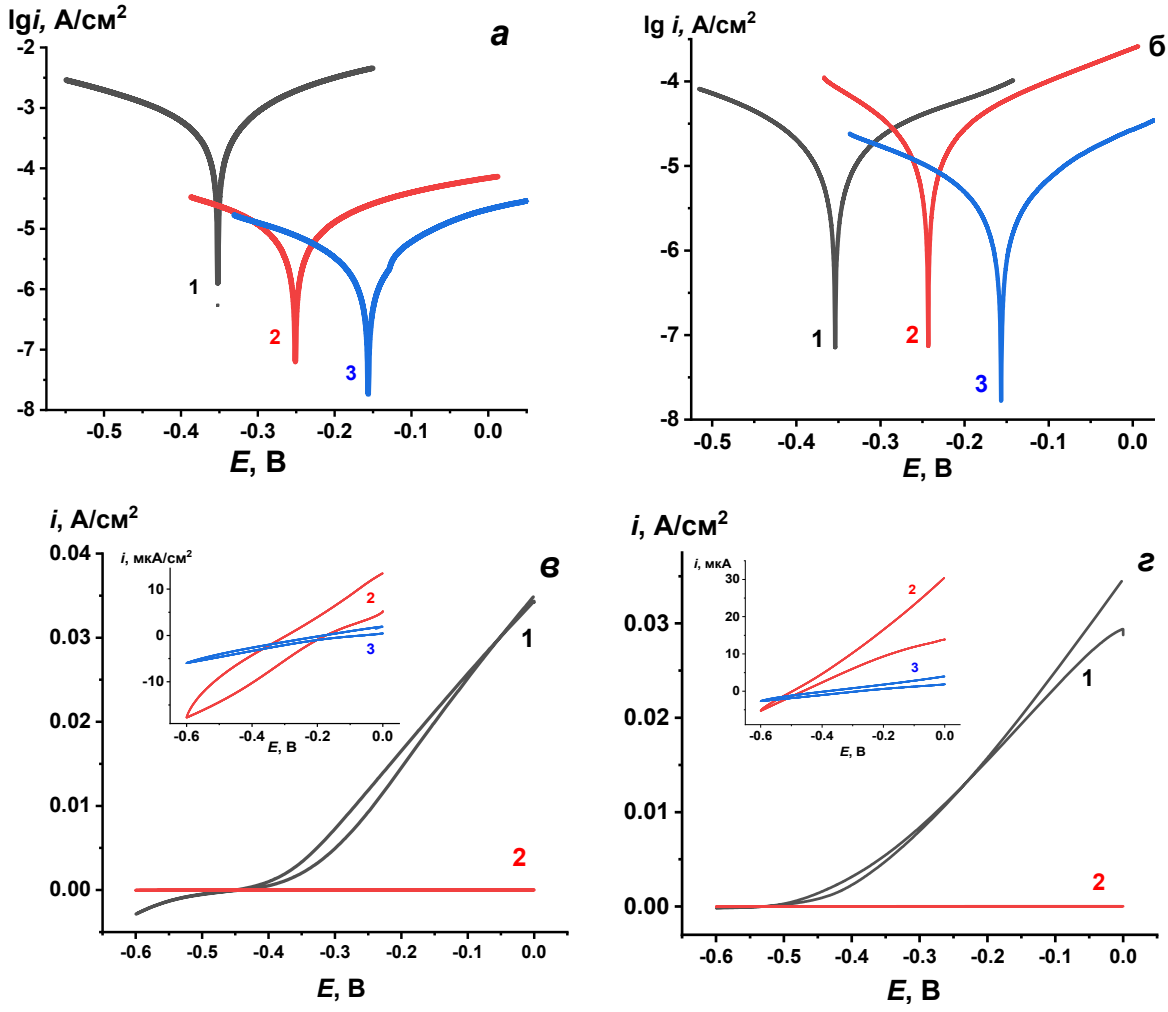


Рис. 2. Потенциодинамические поляризационные кривые образцов У8А (1); У8А–АЛ (2), У8А–АЛ–ZnO (3) в 0,1 М HCl (а, в) и 0,6 М NaCl (г, д), полученные при анодной развертке потенциала (а, б) и в режиме циклической развертки (в, г).

На диаграммах 2а и 2б (рис .2) наблюдается смещение потенциалов коррозии в обеих средах при использовании покрытий с наночастицами, их добавление приводит к положительному сдвигу потенциала по сравнению с покрытием без наночастиц и металлом без покрытия в среднем на 100 мВ в ряду У8А < У8А–АЛ < У8А–АЛ–ZnO. В нейтральной среде плотность тока коррозии снижается примерно в два раза, а в кислой среде – на порядок величины (табл. 1). Добавление наночастиц существенно повышает эффективность защиты покрытия в нейтральной среде – в полтора-два раза. В кислой среде влияние наночастиц менее существенно, что, очевидно, связано с диффузией ионов соляной кислоты в покрытие, которая может вызывать частичный коллапс полимерной матрицы в поверхностном слое [16]. По этой же причине в кислой среде разница плотности токов коррозии для образцов с покрытием и без него значительно выше, чем в нейтральной.

Результаты, полученные при циклическом изменении потенциала, сохраняют тенденцию, полученную при анодной развертке (табл. 1): сдвиг потенциалов коррозии в ряду У8А < У8А–АЛ < У8А–АЛ–ZnO; существенный вклад наночастиц в коррозионную защиту в нейтральной среде, 59 и 93%, соответственно, и менее значительный в кислой среде – 92 и 98,4%.

Изменение механизма электрохимических процессов наглядно демонстрируют потенциодинамические кривые при циклической развертке потенциалов, представленные в координатах $I = f(E)$ на рис. 2в и 2г. Значительное снижение тафелевского наклона при нанесении покрытия наблюдается в обеих средах во всем исследуемом интервале потенциалов. В табл. 1. представлены значения коэффициента Тафеля для анодной развертки потенциалов в линейной области кривых.

Кривые изменения массы образцов сталей с покрытием и без получали в смеси концентрированных кислот HNO_3 и HCl. Такой подход позволяют исключить влияние образующихся продуктов коррозии на поверхности стали и быстро оценить защитные свойства покрытия (рис. 3).

Образец стали без покрытия теряет 1,2% массы в течении первых 5 мин (кривая *1*, рис. 3), что связано с растворением поверхностного слоя, включающего оксидную пленку, а затем скорость растворения повышается и составляет в среднем 0,34%/мин. Полимерное покрытие закономерно приводит к усилению коррозионной защиты (кривая 2, рис. 3) и существенное увеличение скорости расворения металла наблюдается только через 20 минут, что связано с частичным отслоением покрытия. Добавление НЧ ZnO усиливает защитные свойства покрытия (кривая 3, рис. 3). На всем временно́м участке наблюдается незначительное увеличение массы образцов У8А–АЛ–ZnO, что может быть вызвано диффузией растворителя в объем полимерной матрицы и образованием продуктов коррозии внутри нее и на межфазной границе.

Изменения, происходящие с полимерной матрицей в смеси кислот, изучали с помощью метода ИК-спектроскопии (рис. 4). Подробная расшифровка полос поглощения акрилового лака в жидком и отвержденном состоянии приведена в работах [17, 18]. Основные аналитические полосы, по которым можно делать выводы об изменениях в структуре полимера, – это валентные колебания карбонильной группы акрилатов в области 1730 $см^{-1}$ (В); ОН-группы воды и полимера, связанной межмолекулярной водородной связью, – в области 3600–3000 $см^{-1}$ (А); групп – CH_3 – в области 2950 $см^{-1}$, включая “плечо” при 2864 $см^{-1}$ (Б). В области “отпечатков пальцев” (ниже 1500 $см^{-1}$) сигналы плохо разрешаются и представляют меньший интерес.

Наблюдается существенное отличие между спектрами, зарегистрированными для лаков, отвержденных на инертной подложке (спектры 1, 2 на рис. 4) и полученных на поверхности стали (спектры 3–6 на рис. 4). Интенсивность сигналов значительно меньше для пленок, снятых

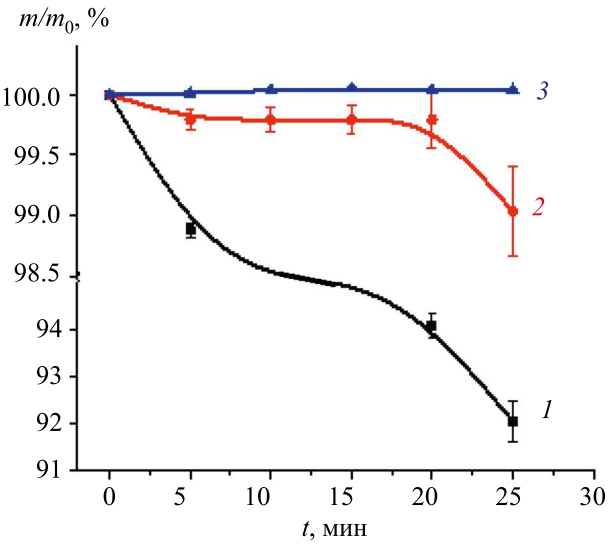


Рис. 3. Относительное изменение массы У8А (1), У8А–АЛ (2) и У8А–АЛ–ZnO (3) в смеси азотной и соляной кислот.

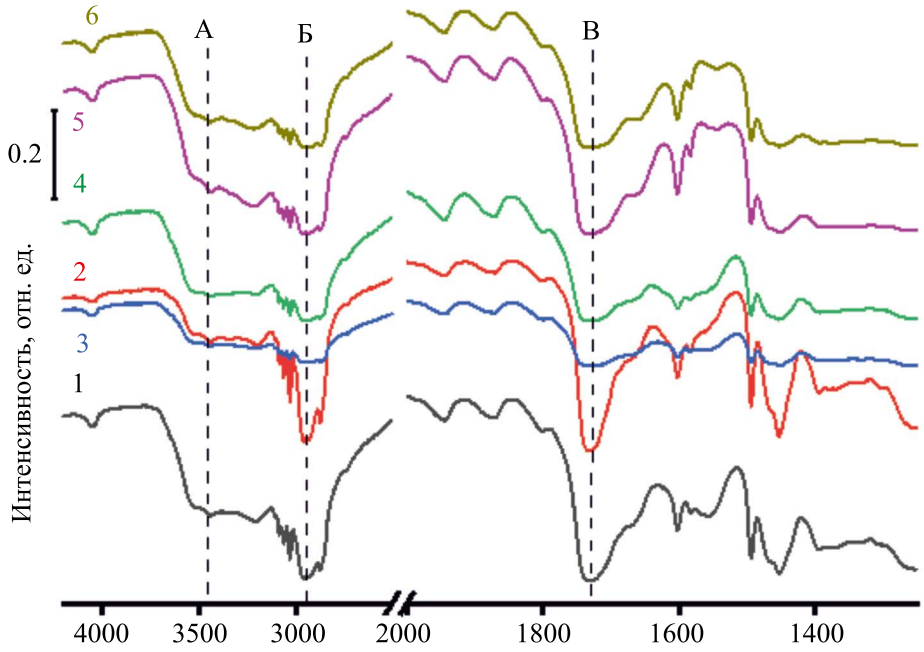


Рис. 4. ИК-спектры поглощения акрилового лака в ИК области: 1 – АЛ, 2 – АЛ–ZnO, 3 – АЛ–У8А, 4 – АЛ–ZnO–У8А, 5 – АЛ–У8А, после травления; 6 – АЛ– ZnO–У8А, после травления.

с металлической поверхности. Это может свидетельствовать о том, что, во-первых, часть полимерных молекул остается на поверхности металла, во-вторых, часть функциональных групп полимерной матрицы расходуется на взаимодействие с ионами (сольватация), и частицами (адгезия) соединений железа. Разделить два этих процесса достаточно сложно.

При добавлении НЧ оксида цинка в полимерную матрицу наблюдается снижение интенсивности полосы поглощения при 3445 $см^{-1}$ в два раза, при этом интенсивность остальных сигналов меняется незначительно (спектр 2, рис. 4). Скорее всего, это свидетельствует о том, что оксид цинка, являющийся гидрофобным материалом, вытесняет часть молекул воды из матрицы. Таким образом, частицы не связываются с функциональными группами полимера химическими или сильными водородными связями и, возможно, имеет место физическая адсорбция полимерных молекул на поверхности частиц.

После травления полимер сохраняет свою структуру (спектры 5, 6, рис. 4), так как положение и количество полос в спектре не меняется, однако возрастает их интенсивность. Это объясняется диффузией молекул растворителя в объем полимерной матрицы.

Таким образом, можно отметить, что структура полимера не меняется в процессе эксплуатации, при этом и частицы оксида цинка и продукты коррозии не связаны прочными химическими связями с функциональными группами полимера.

Процессы деструкции и отслоения покрытия в смеси концентрированных кислот можно наблюдать на оптических (рис. 5) и электронных изображениях (рис. 6). На поверхности стали, помимо дефектов шлифовки, наблюдаются точечные углубления, равномерно распределенные по поверхности (рис. 5а). При нанесении покрытия эти участки становятся больше (рис. 5б, 5в), что связано с лучшим сцеплением покрытия с подложкой на макродефектах. При добавлении наночастиц в состав полимерной матрицы сцепление с поверхностью стали усиливается, так как частицы снижают усадочное напряжение при высыхании пленки [19].

После выдержки в кислоте оба покрытия сохранили защитные свойства (рис. 5д, 5е), на участках за все время коррозионного воздействия не наблюдалось нарушение сплошности покрытия, так как не обнаружилось пористой структуры, как в случае травления стали без покрытия.

При сравнении изображений 5д и 5е видно, что площадь областей, где наблюдается частичное отслаивание полимера от металлической основы, значительно меньше для покрытия

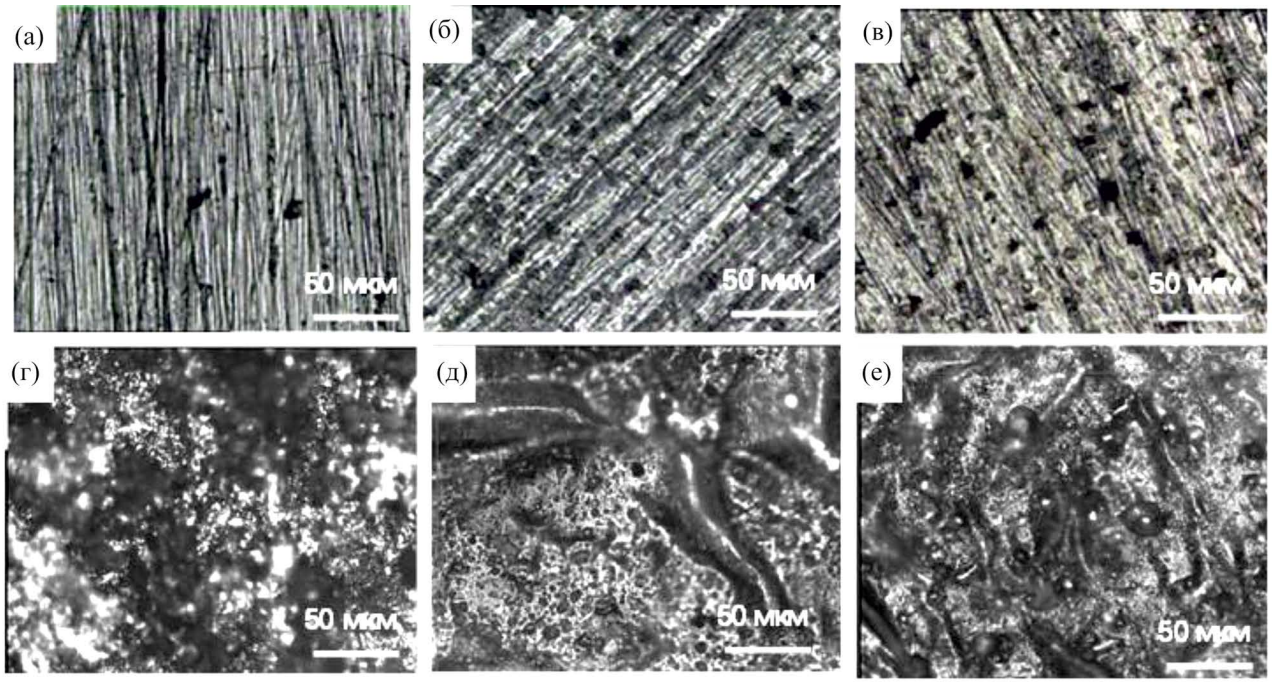


Рис. 5. Оптические изображения поверхность стали У8А до (а, б, в) и после (г, д, е) травления: а, г – У8А; б, д – У8А–АЛ; в, е – У8А–АЛ–ZnO.

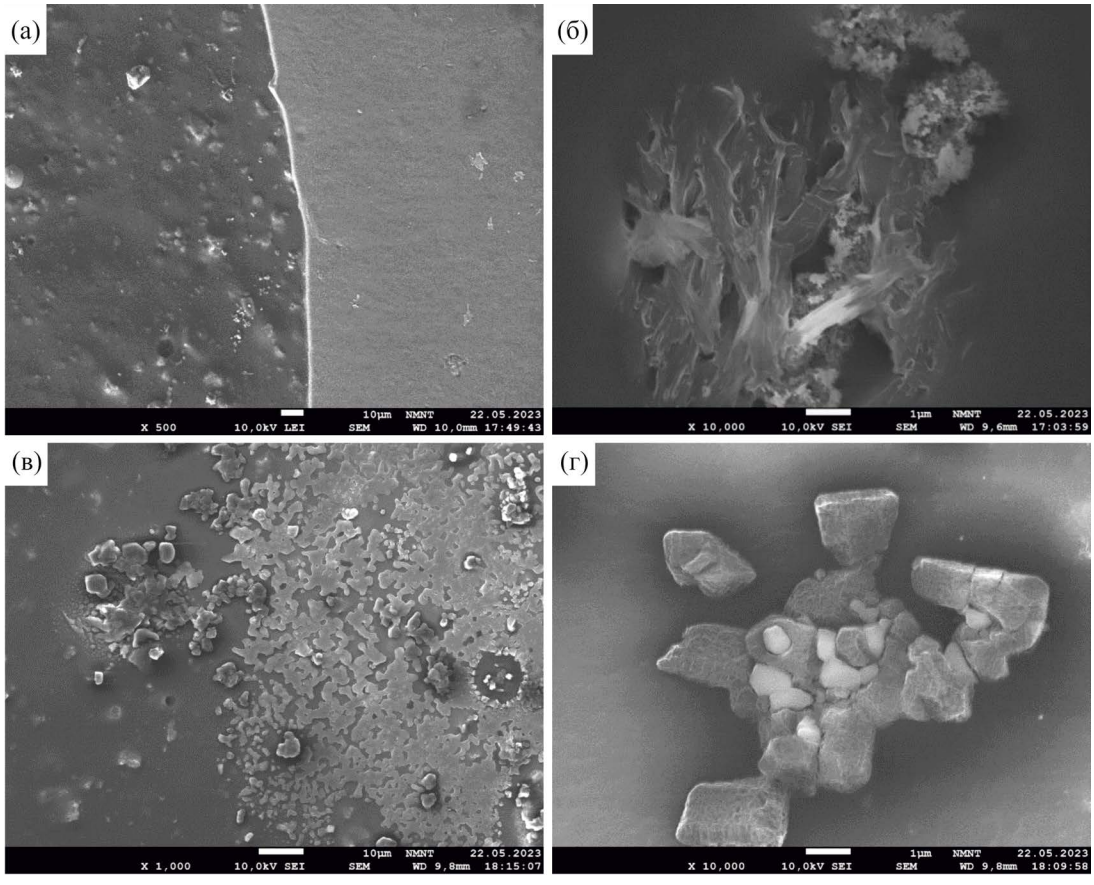


Рис. 6. РЭМ изображения поверхности стали У8А–АЛ (а, б); У8А–АЛ–ZnO У8А (в, г) после выдержки в смеси концентрированных кислот в течение 15 мин.

с частицами оксида цинка. Это также видно при большем увеличении на РЭМ-изображениях образцов с покрытиями после выдержки в смеси кислот (рис. 6а и 6в).

Для покрытия с частицами оксида цинка наблюдается образование крупных включений (рис. 6г), которые могут быть связаны с агломерацией частиц оксида цинка и продуктов коррозии стали и образованием агрегатов “полимер – соединение металла”. Как было показано при регистрации ИК-спектров, в процессе выдержки образцов в концентрированной кислоте прочных связей полимер не образует. Поэтому возможный состав таких образований – это смесь оксидов или солей железа и цинка, закристаллизованных в порах полимерной матрицы. Для уточнения этого предположения был проведен рентгенофазовый анализ образцов (рис. 7).

На рис. 7 представлены участки дифрактограмм поверхности образцов стали У8А до (кривая 1*) и после (кривые 1–3) коррозионных испытаний путем обработки их водным раствором смеси кислот HNO_3 и HCl соответственно. На дифрактограммах всех исследуемых образцов присутствуют дифракционные линии, характерные для α-модификации железа с объемно-центрированной кубической решеткой (феррит), которая является основным компонентом инструментальной стали У8А. На поверхности инструментальной стали У8А без ингибитора после ее обработки водным раствором смеси кислот HNO_3 и HCl (рис. 7, кривая 1) обнаружен карбид железа Fe_3C, расчетная доля которого в поверхностном слое составляет 40%, масс. Инструментальная сталь марки У8А, содержащая 0,8%, масс. углерода, относится к сталям эвтектоидного класса с перлитной структурой, следовательно, ее равновесная микроструктура, полученная при комнатной температуре, представляет собой смесь феррита и цементита Fe_3C. Во время коррозии такой стали ферритная фаза растворяется, в результате чего на поверхности стального образца остается пористый каркас из карбида железа. Учитывая, что карбид железа является проводником электрического тока, каркас карбида железа на поверхности стальных образцов может выступать в качестве дополнительной развитой катодной поверхности, способствующей протеканию коррозионных процессов при воздействии агрессивных веществ, что может приводить к увеличению скорости коррозии.

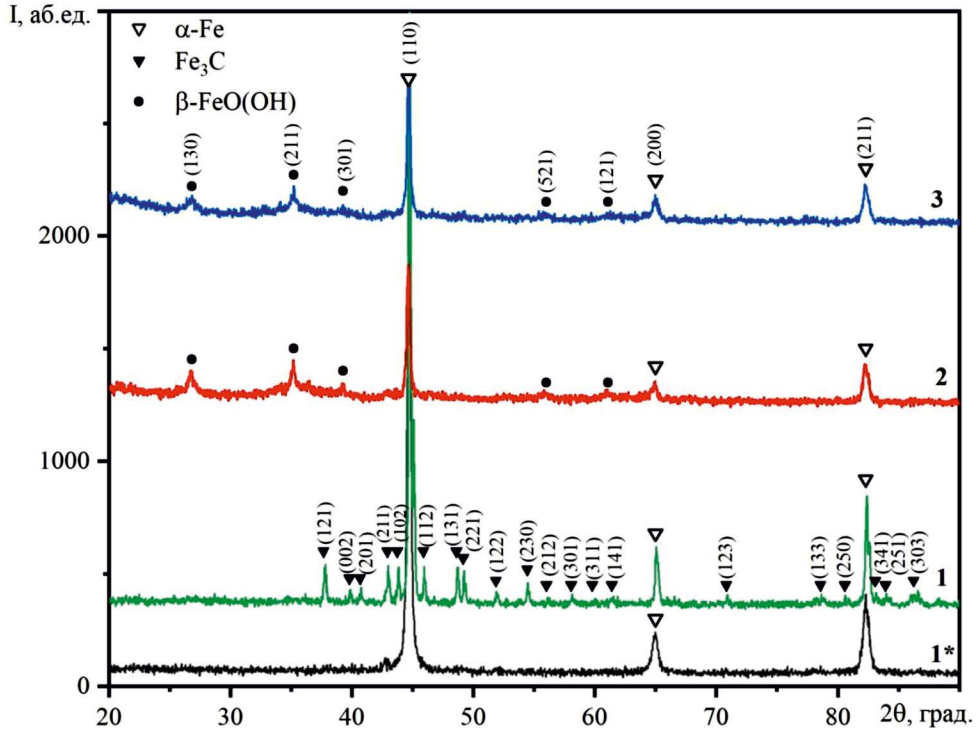


Рис. 7. РФА стали У8А до (1’) и после (1, 2, 3) травления в смеси в смеси азотной и соляной кислот: 1, 1‘ – У8А; 2, – У8А–АЛ; 3 – У8А–АЛ–ZnO.

Результаты качественного рентгенофазового анализа образцов стали У8А с ингибитором в виде акрилового лака, подвергнутых воздействию водного раствора смеси кислот, показали, что основным продуктом коррозии в данном случае является метагидроксид железа β-FeOOH (рис. 7, кривая 2). Следует отметить, что на данной дифрактограмме дифракционные линии, характерные для метагидроксида железа, имеют значительное уширение. Это позволят нам сделать заключение, что формируемый β-FeOOH находится в "квазикристаллическом состоянии", структура которого состоит из смеси кристаллитов и аморфной фазы. Количественный рентгенофазовый анализ образцов стали У8А с ингибитором в виде акрилового лака позволил установить, что доля a-Fe составляет 74, а β-FeOOH – 26%, масс.

После воздействия водного раствора смеси кислот HNO_3 и HCl на исследуемый образец стали У8А с акриловым лаком, содержащего наночастицы ZnO, основным продуктом коррозии также является метагидроксид железа β-FeO(OH). Однако в данном случае наблюдается изменение количественного соотношения обнаруженных фаз: = доля α-Fe уменьшается до 67, а β-метагидроксида железа увеличивается до 33%, масс. Фаза β-метагидроксида железа является нестабильной, возможно функциональные группы полимера стабилизируют ее внутри матрицы. При длительной выдержке на воздухе или в агрессивной среде она может перейти в α-форму.

Таким образом, полимерная матрица препятствует удалению поверхностного слоя стали при коррозии и проявлению фазы карбида железа на поверхности, так как препятствует доступу к поверхности металла молекул агрессивной среды.

По данным РФА можно идентифицировать фазовый состав крупных образований на поверхности У8А–АЛ–ZnO после травления, обнаруженный на РЭМ изображениях – это метагидроксид железа. Большее количество этой фазы для данного образца по сравнению У8А–АЛ свидетельствует о том, что наночастицы оксида цинка могут выступать центрами кристаллизации FeO(OH).

ВЫВОДЫ

1. На основе результатов ускоренных гравиметрических испытаний в растворе HNO_3–HCl была показана эффективность антикоррозионного покрытия на основе акрилового лака с добавкой наночастиц ZnO: за 25 минут пребывания в среде концентрированных кислот металл не теряет массу, в то время как сталь, покрытая акриловым лаком и сталь без покрытия теряет 1 и 8%, масс., соответственно.

2. На основании электрохимических испытаний показано, что при анодной развертке потенциала эффективность защиты для стали У8А в 0,1 М HCl и 3,5% NaCl составляет 97 и 81%; при циклической развертке – 98,4 и 93,2%, соответственно.

3. Данные ИК-спектроскопии показывают, что полимерное покрытие в ходе коррозионных испытаний сохраняет свою структуру и не образует прочных связей ни с нанопорошком ни с продуктами коррозии.

4. По результатам рентгенофазового анализа установлено, что использование покрытия АЛ-ZnO в растворе HNO_3–HCl приводит к образованию фазы метагидроксида железа β-FeO(OH) и предотвращает проявление участков фазы Fe_3C, что свидетельствует об отсутствии контакта стали с агрессивной средой.

5. На основании данных оптической и электронной микроскопии было показано, что добавка оксида цинка увеличивает число центров адгезии и обуславливает лучшее сцепление полимерного покрытия с подложкой.

6. Морфология частиц, получаемых на установке нанораспылительной сушки, позволяет получать суспензии в растворе полимера с равномерным распределением при обычном перемешивании и, как следствие, формировать защитные покрытия с усиленными антикоррозионными свойствами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Aslam R., Mobin M., Zehra S., Aslam J.* // Journal of Molecular Liquids. 2022. V. 364. 119992.
2. *Aiad I., Shaban S.M., Moustafa H.Y., HamedA.* // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2018. V. 54. P. 135–147.
3. *Петрунин М.А., Гладких Н.А., Малеева М.А. и др.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2021. Т. 57 № 2. С. 198–214.
4. *Петрунин М.А., Максаева Л.Б., Рыбкина А.А. и др.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2022. Т. 58 № 5. С. 503–520.
5. *Ayoub O., Noureddine L., Mohamad T. et al.* // Journal of Molecular Liquids. 2022. V. 354. 118862.
6. *Farhadi S.S., Aliofkhazraei M., Darband Gh.B. et al.* // Journal of Materials Engineering and Performance. 2017. V. 26. P. 4797–4806.

7. *Lamprakou Z., Bi H., Weinell C.E. et al.* // Progress in Organic Coatings. 2022. V. 165. 106740.
8. *Lakshmi R.V., Aruna S.T., Sampath S. // Applied Surface Science*. 2017. V. 393. P. 397–404.
9. *Huang Y., Liu T., Ma L. et al.* // Materials & Design. 2022. V. 214. 110381.
10. *Živković Lj.S., Jegdić B.V., Andrić V.D. et al.* // Progress in Organic Coatings. 2019. V. 36. 105219.
11. *Habib S., Nawaz M., Kahraman R. et al.* // Journal of Science: Advanced Materials and Devices. 2022. V. 7. I.№ 3. C. 100466.
12. *Lamprakou Z., Bi H., Weinell C.E. et al.* // Progress in Organic Coatings. 2022. V. 165. C.106740.
13. *Лямина Г.В., Шевченко И.Н., Данилова Т.В.* // Бутлеровские сообщения. 2022. Т. 71. № 7. С. 20–28.
14. *Лямина Г.В., Илела А.Э., Двилис Э.С., Петюкевич М.А., Толкачев О.С.* // Российские нанотехнологии. 2018. Т. 13. № 5–6. С. 124–130.
15. *Лямина Г.В., Илела А.Э., Качаев А.А., и др.* // Бутлеровские сообщения. 2013. Т. 33. №2. С.119–124.
16. *Н.С. Карибьянц, Стародубцев С.Г., Филиппова О.Е.* // Высокомолекулярные соединения. 1993, Т. 35. № 4. С. 403–407.
17. *Жданова И.В., Газеев М.В., Жданов Н.Ф., Васянина Н.С.* // Вестник Казанского технологического университета. 2012. №19. С. 56–58
18. *Learner T., Gallery T.* // Postprints: IRUG2 meeting. 1998. P. 7–20.
19. *Пашаев А.М., Джанахмедов А.Х., Алиев А.А.* // Физическая мезомеханика. 2019. № 22. С. 95–100.

ФИЗИКОХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ЗАЩИТА МАТЕРИАЛОВ, 2024, том 60, № 3, с. 324–336

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ЗАЩИТЫ МАТЕРИАЛОВ

*УДК 620.197.3:630*866*

ЗАЩИТА ОТ КИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ СТАЛЕЙ Ст3 И 10Х18Н10Т ИНГИБИТОРАМИ НА ОСНОВЕ ЭКСТРАКТОВ ДРЕВЕСНОЙ КОРЫ[1]

© 2024 г. Е. В. Школьников*

Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет им. С.М. Кирова (ФГБОУ ВО СПбГЛТУ),
Институтский пер., д.5, Санкт-Петербург, 194021 Россия
**E-mail: eshkolnikov@yandex.ru*

Поступила в редакцию 04.05.2024 г.
После доработки 09.06.2024 г.
Принята к публикации 25.08.2024 г.

Гравиметрическим и электрохимическим методами впервые исследовано влияние температуры и состава ингибирующих композиций на основе водных экстрактов коры осины (ЭКО), ели (ЭКЕ) и сосны (ЭКС) на коррозию углеродистой стали Ст3 в 2М серной кислоте, используемой для травления стальных изделий, и аустенитной стали 10Х18Н10Т в 1.4 М соляной кислоте, применяемой с добавкой ингибитора для промывки и химической очистки варочного и теплообменного оборудования. Получены и проанализированы новые данные по кинетике и механизму кислотной коррозии исследованных сталей. Показано, что при одинаковом содержании 1 г·л$^{-1}$ ингибирующее действие Z водоэкстрактивных веществ (ВЭВ) древесной коры на кислотную коррозию сталей увеличивается в ряду ЭКС < ЭКЕ < ЭКО, а также при повышении концентрации ВЭВ до 4.0 г·л$^{-1}$ и температуры от 20° до 60°С, при смешении экстрактов коры разных видов и еще значительнее (Z = 90–97%) при введении в водные экстракты синергистов гексаметилентетрамина или йодида калия.

Ключевые слова: ингибиторная защита от кислотной коррозии; добавка синергиста, углеродистая и аустенитная стали; водные экстракты древесной коры

DOI: 10.31857/S0044185624030116, **EDN**: MCVCZJ

ВВЕДЕНИЕ

Суммарные расходы на коррозию в настоящее время составляют в ряде развитых стран от 3 до 6% валового внутреннего продукта [1]. Для снижения ущерба от коррозии технологического оборудования для химической переработки древесины рекомендованы различные методы [2], включая мониторинг содержания активаторов коррозии [3] и ингибирование кислотных сред недорогими, взрыво- и экологически безопасными композициями на основе водных экстрактов коры осины [4]. Использование ингибиторов совместно с пенообразователями позволяет уменьшить расход кислоты и потери металла при травлении, предохранить металл от водородной хрупкости и улучшить условия труда. При повышении температуры защитное действие большинства ингибиторов падает [5]. В работе [6] показана эффективность экстрактов еловой и сосновой коры как ингибиторов коррозии нефтепромыслового оборудования из стали Ст20 в пластовых водах. Нефтегазодобывающая промышленность предъявляет к ингибиторам коррозии дополнительное требование устойчивости защитного

[1] Работа выполнена в соответствии с заданием финансируемой НИР 03.003.10 ФЦНТП РФ «Комплексное использование древесного сырья».

действия в присутствии сероводорода и диоксида углерода [7].

В последнее десятилетие проводятся интенсивные поисковые исследования эффективных биоразлагаемых ингибиторов на основе экстрактов коры деревьев различных пород, листьев зеленых растений и другого возобновляемого растительного сырья [8, 9]. Обнаружена корреляция между степенью ингибирования кислотной коррозии малоуглеродистых сталей и содержанием танинов в экстрактах коры ели и сосны [6]. Противокоррозионное действие ингибиторных композиций на растительной основе может быть усилено (синергизм) введением в экстракт других фитохимических веществ или специально подобранными химическим добавками.

Природные экстрактивные вещества применяются для снижения коррозии металлов и сплавов в разбавленных растворах сильных кислот. Изопропанольные экстракты еловой и сосновой коры или хвои оказывают высокое защитное действие на низкоуглеродистую сталь Ст3 в 1М растворе H_2SO_4 при температуре 20°С, однако при нагревании наблюдается снижение ингибирующей способности экстрактов [10]. В концентрированных растворах минеральных кислот преимущественно используются синтетические органические ингибиторы**,** содержащие линейные и циклические полярные функциональные группы с гетероатомами O, S или N, ароматическими кольцами, π-электронами в тройных и сопряженных двойных связях или неподеленными электронами как центрами физической или химической адсорбции на металле и сплаве. Согласно данным [11], в 1М растворе HCl эффективность ингибирования коррозии углеродистой стали функциональными группами уменьшается в ряду $-NH_2 > -OH > -CHO > -COOH$.

Систематические исследования на кафедре химии Санкт-Петербургского лесотехнического университета показали перспективность комплексной химической переработки древесной коры с получением ингибиторов коррозии, а также дубителей, поверхностно-активных веществ, удобрений (компостов) или топливных брикетов [4, 7, 12]. Согласно работе [13], водоэкстрактивные вещества еловой коры (1.5 г·л$^{-1}$) в 7–8 раз замедляют коррозию стали 10Х17Н13М2Т в 10% растворах муравьиной и уксусной кислот соответственно при 50° и 90°С.

Для настоящего исследования выбраны широко используемые углеродистая сталь марки Ст3 и аустенитная нержавеющая сталь 10Х18Н10Т. Сталь Ст3 – универсальный конструкционный материал с хорошей прочностью, пластичностью и свариваемостью. Сталь 10Х18Н10Т применяется для плакирования биметаллических котлов целлюлозного производства, при изготовлении химических реакторов и сварных конструкций в агрессивных средах[14]**.** Возможность увеличения ингибиторного эффекта изменением породного состава древесной коры, минеральными и органическими добавками, а также кинетика и механизм ингибирования коррозии сталей в сильных кислотах изучены недостаточно.

Цель работы – гравиметрическое и электрохимическое исследование влияния температуры и состава ингибирующих композиций на основе водных экстрактов коры осины (ЭКО), ели (ЭКЕ) и сосны (ЭКС) на скорость и механизм коррозии углеродистой стали Ст3 в 2М серной кислоте (17.4 мас. %), используемой для травления стальных изделий, и аустенитной стали 10Х18Н10Т в 1.4 М соляной кислоте (5.0 мас. %), применяемой с добавкой ингибитора для промывки и химической очистки варочных котлов целлюлозного производства, гидролизных и теплообменных аппаратов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали листовую сталь Ст3, или Ст3Гсп (состав в %: Fe от 97. 75, C 0.14–0.22, Si 0.15–0.3, Mn 0.4–0.65, Ni до 0.3, S до 0.05, P до 0.04, Cr до 0.3, N до 0.008, Cu до 0.3, As до 0.08, ГОСТ 380–2005) и сталь 10Х18Н10Т(состав в %: Fe от 67, C до 0.10, Cr 17–19, Ni 10–11, Mn 1–2, Ti до 0.8, Si до 0.8, P до 0.035, S до 0. 0.02, ГОСТ 11068). Коррозионные испытания[1] сталей проводили на шлифованных прямоугольных пластинах размером соответственно 2×20×30 и 2×15×30 мм, нарезанных из холоднокатаного листового проката (ПАО “Северсталь”), с отверстием диаметром 2.5 мм для подвешивания. Растворы 2М H_2SO_4 и 1.4М HCl готовили из концентрированных кислот “чда” (АО “Крезол”) и дистиллированной воды с контролем концентрации титрованием стандартным 1М раствором NaOH квалификации “хч” (АО “Ленреактив”). Среднюю скорость равномерной сплошной коррозии K 3–5 шлифованных и обезжиренных ректификованным этанолом стальных пластин, подвешенных на стеклянных крючках в кислоте в закрытых химических стаканах (в соотношении 5мл кислоты на 1 см^2 поверхности образцов),

[1] С участием Г.Ф. Ананьевой и А.Д. Тимошина в проведении лабораторных испытаний.

определяли гравиметрическим способом с использованием электронных микровесов ВСЛ–60/0.1А(ГК “Невские весы”) по стандартной методике. Продукты коррозии с поверхности сталей снимали мягким или жестким ластиком.

Для приготовления ингибирующих композиций использовали в основном свежие водные экстракты образцов коры, полученных сухой осенней окоркой спелых деревьев (80–100 лет) осины обыкновенной *Populus tremula L.* (ЭКО), ели *Picea excelsa* (ЭКЕ), сосны обыкновенной *Pinus sylvestris L.* (ЭКС) Лисинского лесхоза Ленинградской области.

Измельченную на молотковой мельнице, фракционированную на ситах и высушенную на воздухе древесную кору (луб и корка, $l = 3–5$ мм) обрабатывали в стеклянных колбах с обратным холодильником или в стальных автоклавах дистиллированной водой при гидромодуле 5 и температуре 100°С в течение 8 ч. В этих условиях из древесной коры извлекаются такие водоэкстрактивные вещества (ВЭВ) как танины, англ. tannin (гидролизуемые галлотанины и эллаготанины, конденсированные танины), моно- и дисахариды, гликозиды, крахмал, арабиногалактан, камеди и пектины [13,15]. Кроме чистой воды, в качестве экстрагента испытывали кислый раствор 0.1% H_2SO_4 ($pH_{исх} = 2$), свежие слабощелочные водные растворы 0,01М $Na_2B_4O_7$($pH_{исх} = 9.2$), 0.033М Na_2SO_3($pH_{исх} = 9.3$) или 0.1 М Na_2HPO_4($pH_{исх} = 9.9$).

Плотность фильтрованных экстрактов определяли с помощью ареометра, водородный показатель pH с использованием лабораторного pH-метра-милливольтметра pH-673 (НПО “Аналитприбор”), сухой остаток гравиметрическим методом и органические кислоты потенциометрическим титрованием до pH 8.5. При кипячении в воде коры сосны, ели и осины в течение 8 ч при гидромодуле 5 выход ВЭВ составлял ~12, 20 и 30% массы абсолютно сухой коры (а.с.к.) соответственно. Согласно данным [15–16], из исследованных видов древесной коры именно осиновая кора содержит наибольшее количество экстрактивных веществ. Упаренные до 25 – 50% сухих веществ однородные коричневые экстракты плотностью 1.15–1.30 г·см$^{-3}$ и pH 3.5–4.0 содержали с учетом данных [15–17] танины (до 6%), D-ксилозу, D –глюкозу, галактозу, L-арабинозу и другие моносахариды (в сумме до 7%), органические кислоты (до 2% массы а.с.к.). Одинаковую общую концентрацию сухих ВЭВ коры 0.5 и 1.0 г·л$^{-1}$ обеспечивали введением соответственно 2.0 и 4.0 г 25% экстракта в 1 л кислоты. Общая концентрация ВЭВ *везде в настоящей работе* указана в пересчете на сухие вещества экстрактов. Для повышения антикоррозионной эффективности экстрактов коры исследовали влияние добавки к экстрактам хлористого натрия “чда”, йодистого калия “чда” (Челекенский химзавод) или уротропина технического $(CH_2)_6N_4$ (“АО РЕАХИМ”), часто используемого в патентах [18, 19] в качестве синергиста комбинированных ингибиторов кислотной коррозии.

Электрохимическое исследование ингибирования коррозии стальных пластин, подготовленных в соответствии с ГОСТ 9.514–99, проводили на потенциостатах П-5848 и П5827М (производство России) методом построения поляризационных кривых в динамическом режиме со скоростью 24 мВ·мин$^{-1}$ и в статическом режиме с выдержкой 5 мин при заданном потенциале в области малых (до ±10 мВ) и больших поляризаций (до ±1200 мВ). Использовали стандартную электрохимическую ячейку ЯЭС-1 с разделенными катодным и анодным электролитами, исследуемый стальной электрод, насыщенный хлоридсеребряный электрод сравнения и платиновый электрод для измерения и регулирования электрического тока. Стальные электроды перед каждым опытом зачищали тонкозернистой наждачной шкуркой 00, обезжиривали ректификованным этанолом, промывали дистиллированной водой и подвергали катодной обработке при потенциале –1.0 В (н.в.э.) в течение 3–5 мин. Нерабочую поверхность стальных электродов покрывали изолирующим лаком. Заданную температуру поддерживали с точностью ±1°С циркуляцией воды через “рубашку” электрохимической ячейки с использованием ультратермостата Zeamil-Horyzont UTU-2/77.

Стационарный потенциал коррозии $E_{кор}$ сталей определяли по стандартной методике при равенстве катодной и анодной плотности тока без внешней поляризации.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Определение средней скорости коррозии K (г·м$^{-2}$·ч$^{-1}$) проводили по формуле

$$K = \frac{\Delta m}{S\tau}, \qquad (1)$$

где Δm – потеря массы(г) образца за время τ (ч), S– площадь поверхности (6–12·10^{-4} м^2). Из экспериментальных данных гравиметрического определения средней скорости коррозии сталей

по формуле(1) без ингибитора (K_0) и с ингибитором (K_i) рассчитали защитное действие Z (%)

$$Z = 100(K_0 - K_i)/K_0 \qquad (2)$$

и ингибиторный эффект $\gamma = K_0/K_i$.

Гравиметрическое исследование травления углеродистой стали Ст3 в 2М растворе H_2SO_4 (80°С, 1ч) показало, что взятые в отдельности добавки (3 г·л$^{-1}$) чистых реактивов танина, арабиногалактана, галактозы, маннита, пирокатехина, ксилозы, глюкозы и мальтозы(АО "Ленреактив") обладают существенным антикоррозионным действием Z, равным соответственно 44, 44, 45, 56, 60, 62, 73 и 74% (K_0 = 800 ±12 г·м$^{-2}$·ч$^{-1}$).

Из предварительно испытанных нами для стали 10Х18Н10Т в 5%-й соляной кислоте (60°С, 1ч) отдельных добавок (1 г·л$^{-1}$) $AlCl_3$, $NiSO_4$, KBr, KI, лигносульфоната натрия, танина, карбамида и уротропина с ингибиторным эффектом γ соответственно 1.1, 1.3, 2.2, 3.4, 1.5, 2.0, 2.1 и 2.2 к экстракту коры осины (ЭКО, 2 г·л$^{-1}$) как ингибитору коррозии стали (γ =1.7) наибольший синергизм показали добавки уротропина или йодида калия с ингибиторным эффектом композиции соответственно 6 или 23.

Согласно кинетическому исследованию [17], при обработке коры кипящей водой на первой стадии преобладает диффузионно контролируемый физический процесс экстрагирования танинов, свободных сахаров и других ВЭВ. При увеличении времени водной обработки или при повышении температуры возрастает вклад второй стадии с энергоемкими химическими превращениями преимущественно гидролиза танинов и углеводов с накоплением редуцирующих веществ и органических кислот, однако без существенного увеличения антикоррозионного действия Z. Величина Z не изменялась заметно также при хранении экстрактов в закрытых колбах из темного стекла в течение 30 суток при 20 – 25°С. С добавкой NaCl 1 г·л$^{-1}$ 50% водный экстракт коры осины сохранял в этих условиях защитное действие ~85% на сталь Ст3 в растворах 2М H_2SO_4 и 4М HCl в течение года.

Влияние ингибиторов и температуры на коррозию стали Ст3 в 2М растворе H_2SO_4

Из данных табл.1 следует, что при одинаковой концентрации (1 г·л$^{-1}$) ВЭВ древесной коры оказывают по гравиметрическим данным на сталь Ст3 защитное действие Z , равное 52–60% при 20°С. Отдельно взятые добавки экстрактов коры

Таблица 1. Влияние ингибирующих добавок на потенциал коррозии $E_{кор}$ и параметры защиты углеродистой стали Ст3 в 2М H_2SO_4 при 20°С

Ингибирующие добавки (в пересчете на сухие вещества)	$-E_{кор.} \pm 2$ мВ (н.в.э.)	$K \pm 0.3$, г·м$^{-2}$·ч$^{-1}$	Z, %	γ
–	205	10.9	–	–
1 г·л$^{-1}$ ЭКС	205	4.2	61	2.6
1 г·л$^{-1}$ ЭКЕ	204	5.2	52	2.1
1 г·л$^{-1}$ ЭКО	203	4.7	56	2.3
0.5 г·л$^{-1}$ ЭКС + 0.5 г·л$^{-1}$ ЭКЕ	205	3.8	65	2.9
0.5 г·л$^{-1}$ ЭКС + 0.5 г·л$^{-1}$ ЭКО	204	2.9	74	3.8
0.5 г·л$^{-1}$ ЭКЕ + 0.5 г·л$^{-1}$ ЭКО	203	1.9	82	5.6
1 г·л$^{-1}$ NaCl	250	5.7	47	1.9
1 г·л$^{-1}$ ЭКС + 1 г·л$^{-1}$ NaCl	230	2.4	78	4.5
0.5 г·л$^{-1}$ ЭКС +0.5 г·л$^{-1}$ ЭКЕ + 1 г·л$^{-1}$ NaCl	210	2.2	80	5.0
0.5 г·л$^{-1}$ ЭКС +0.5 г·л$^{-1}$ ЭКО + 1 г·л$^{-1}$ NaCl	205	1.7	84	6.4
0.5 г·л$^{-1}$ ЭКЕ + 0.5 г·л$^{-1}$ ЭКО + 1 г·л$^{-1}$ NaCl	200	2.4	79	4.6
1 г·л$^{-1}$$(CH_2)_6N_4$	190	2.6	76	4.2
0.5 г·л$^{-1}$ ЭКЕ + 0.5 г·л$^{-1}$ ЭКО + 1 г·л$^{-1}$$(CH_2)_6N_4$	185	0.31	97	35

ЭКЕ или ЭКО практически не влияют на потенциал электрохимической коррозии $E_{кор}$ при 20 и 80°С (табл. 1–2), но уменьшают в 2–3 раза скорость анодного процесса (i_a) растворения стали и катодного процесса (i_k) выделения водорода из серной кислоты, поддерживая сталь Ст3 при анодной поляризации в состоянии частичной пассивации в области потенциалов(+350–500 мВ, н.в.э.) при 20°С (рис.1, кривые *1* и *3*). Ингибирующее действие ЭКС проявляется в катодном процессе водородной деполяризации и в снижении гравиметрически определенной средней скорости коррозии *K* в 2.6 раза при 20°С (табл. 1) и в 2 раза при 80°С(табл. 2).

Антикоррозионное действие *Z* и соответственно ингибиторный эффект γ экстрактов древесной коры заметно зависят от породного состава дерева и увеличиваются при введении смешанных экстрактов коры с одинаковой общей концентрацией ВЭВ (табл. 1).

Следует отметить, что на ряде предприятий России по химической переработке древесины нередко накапливаются отходы древесной коры смешанных пород [12].

Еще значительнее синергизм защитного действия при сернокислотной коррозии стали Ст3 с увеличением *Z* до 97 (табл. 1) или 94% (табл. 2) проявляется при модифицировании экстрактов коры добавками соответственно уротропина $(CH_2)_6N_4$ или йодида калия KI.

При нагреве серной кислоты от 20° до 80°С сильно возрастают катодный и анодный токи поляризации(рис. 1–2) и примерно в 50 раз увеличивается по гравиметрическим данным средняя скорость коррозии *K* углеродистой стали Ст3 со смещением на 40–50 мВ в отрицательную область потенциала электрохимической коррозии $E_{кор}$ в 2М H_2SO_4 (табл. 1–2). При этом уменьшается способность стали к пассивации и при потенциалах выше +700мВ возрастает склонность к питтинговой коррозии в серной кислоте без добавок (рис. 2, кривая *1*). Следует отметить, что водные экстракты еловой и осиновой коры благодаря наличию сапонина образуют пену на поверхности травильного раствора и в отличие от изопропанольных экстрактов коры [10], промышленных ингибиторов ЧМ, ПБ-5, КФ-03 и ряда других ингибиторов кислотного травления [5] сохраняют защитное действие на сталь Ст3 в 2М H_2SO_4 при 80°С. Отдельные и совместные добавки катодно-анодных ингибиторов ЭКЕ и ЭКО при общей концентрации ВЭВ 1 г·л$^{-1}$ примерно в 3 раза уменьшают катодный и анодный токи поляризации (рис.2, кривая *3*) и скорость коррозии стали Ст3 в 2М растворе H_2SO_4 при 80°С(табл. 2). Ингибиторный

Таблица 2. Влияние ингибирующих добавок на потенциал коррозии $E_{кор}$ и параметры защиты углеродистой стали Ст3 в 2М H_2SO_4 при 80°С

Ингибирующие добавки (в пересчете на сухие вещества)	$-E_{кор.} \pm 3$ мВ (н.в.э.)	$K \pm 0.3$ г·м$^{-2}$·ч$^{-1}$	*Z*, %	γ
–	250	600	–	–
1 г·л$^{-1}$ ЭКС	247	300	50	2.0
1 г·л$^{-1}$ ЭКЕ	245	230	62	2.6
1.5 г·л$^{-1}$ ЭКЕ	244	207	65	2.9
1 г·л$^{-1}$ ЭКО	245	180	70	3.3
1 г·л$^{-1}$ танина $C_{76}H_{52}O_{46}$	244	333	44	1.8
1 г·л$^{-1}$ NaCl	260	360	41	1.7
1 г·л$^{-1}$ ЭКС +1 г·л$^{-1}$ NaCl	250	100	84	6.0
1 г·л$^{-1}$ ЭКЕ +1 г·л$^{-1}$ NaCl	248	60	90	10
1 г·л$^{-1}$ ЭКО + 1 г·л$^{-1}$ NaCl	247	50	92	12
0.5 г·л$^{-1}$ ЭКС +0.5 г·л$^{-1}$ ЭКЕ +1 г·л$^{-1}$ NaCl	240	75	88	8.0
0.5 г·л$^{-1}$ ЭКЕ +0.5 г·л$^{-1}$ ЭКО +1 г·л$^{-1}$ KI	230	38	94	16

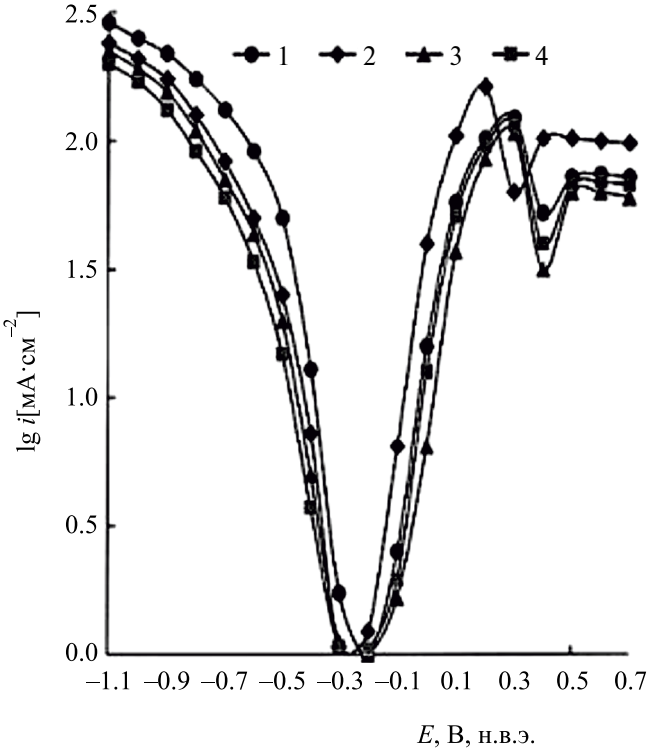


Рис. 1. Потенциостатические кривые поляризации стали Ст3 при 20°С в 2М H_2SO_4 (*E*, В, н.в.э., lg*i* [мА·см$^{-2}$]) без ингибитора (*1*) и с ингибитором:
2 – 1 г·л$^{-1}$ NaCl;
3 – 1г·л$^{-1}$ экстракта коры ели;
4 – 1г·л$^{-1}$ экстракта коры ели и 1 г·л$^{-1}$ NaCl.

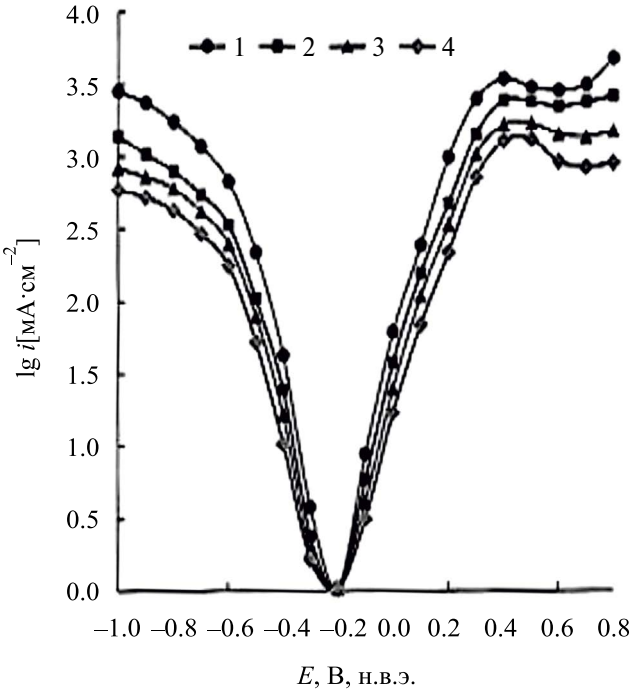


Рис. 2. Потенциостатические кривые поляризации стали Ст3 при 80°С в 2М H_2SO_4 (*E*, В, н.в.э., lg*i* [мА·см$^{-2}$]) без ингибитора (*1*) и с ингибитором:
2 – 0.5 г·л$^{-1}$ экстракта коры осины, 0.5 г·л$^{-1}$ экстракта коры ели и 1 г·л$^{-1}$ NaCl;
3 – 0.5 г·л$^{-1}$ экстракта коры осины и 0.5 г·л$^{-1}$экстракта коры ели;
4 – 0.5 г·л$^{-1}$ экстракта коры осины, 0.5 г·л$^{-1}$, экстракта коры ели и 1 г·л$^{-1}$ KI.

эффект добавки 1 г·л$^{-1}$ менее доступного чистого танина $C_{76}H_{52}O_{46}$ как основного действующего компонента ЭКО и ЭКЕ существенно ниже ($\gamma = 1.8$, табл 2).

Замена чистой воды в качестве экстрагента на 0.1% H_2SO_4, а также слабощелочные сульфитный, боратный и гидрофосфатный растворы не приводила к устойчивому увеличению противокоррозионного действия на сталь Ст3 полученных экстрактов-гидролизатов коры с повышенным содержанием танинов (до 8 % массы а.с.к.).

Из данных табл. 2 следует, что защитное действие экстрактов древесной коры на сталь Ст3 в условиях сернокислотного травления значительно возрастает при введении анионоактивных добавок (1 г·л$^{-1}$) синергистов 0.017 М NaCl ($Z = 90–92\%$, $\gamma = 10–12$) или 0.006М KI ($Z = 94\%$, $\gamma = 16$). Добавка NaCl снижает пассивируемость стали и смещает потенциал коррозии $E_{кор}$ в отрицательную область (табл. 1–2). При комнатной температуре эта добавка тормозит катодный процесс и заметно ускоряет анодный процесс, смещая узкую область пассивации в сторону отрицательных потенциалов (рис. 1, кривые *1* и *2*).

В отличие от NaCl добавка KI смещает потенциал коррозии к менее отрицательным значениям (табл. 1–2) и повышает пассивируемость стали при потенциалах +500–800 мВ (рис. 2, кривые *1* и *4*). С учетом значительной энергии активации процесса коррозии (50–60 кДж/моль) в интервале температур 20°–80°С и результатов работ [20,21], синергизм защитного действия ВЭВ древесной коры и добавок галогенид-ионов на скорость коррозии стали Ст3 в 2М H_2SO_4 (табл. 1–2) можно объяснить адсорбционно-химическим взаимодействием компонентов сильнокислой среды (pH < 0) с поверхностными атомами железа и конкурирующей адсорбцией гидросульфат- и галогенид- анионов, а также катионов водорода и молекул воды.

Влияние ингибиторов и температуры на коррозию стали 10Х18Н10Т в 1.4М HCl

Из данных табл. 3 следует, что при одинаковой концентрации (1 г·л$^{-1}$) ВЭВ коры оказывают антикоррозионное действие (Z = 44–55% при 20°С), увеличивающееся в ряду ЭКС < ЭКЕ < ЭКО. Добавки водных экстрактов коры смещают потенциал электрохимической коррозии $E_{кор}$ в положительном направлении при 20° и 40°С (табл. 3), уменьшают скорость анодного (i_a) и катодного(i_k) процессов (см. типичные кривые на рис. 3–4) и поддерживают сталь 10Х18Н10Т при анодной поляризации в состоянии частичной или полной пассивации. Потенциал начала пассивации $E_{н.п}$ стали 10Х18Н10Т в чистой соляной кислоте, а также с добавками ЭКО, уротропина или их смеси равен +70 мВ, а потенциал резкого увеличения плотности анодного тока (потенциал образования питтингов или локальной депассивации) вследствие активации хлорид-анионами [22] равен +220 мВ (н.в.э.) при 20°С (рис. 3, кривые *1–5*).

Пассивация исследуемых сталей сильнее выражена при 20°С и при содержании сухих ВЭВ коры 3.75–4.25 г·л$^{-1}$. С ингибитором ЭКО анодный ток растворения при пассивации стали 10Х18Н10Т уменьшается в ~5 раз при потенциале +250 мВ (рис.3, кривая *2*), с добавкой 0.75 г·л$^{-1}$ уротропина в 2 раза (кривая *3*), а с добавкой комбинированного ингибитора (3.75 г·л$^{-1}$ ЭКО + +0.75 г·л $^{-1}$ $(CH_2)_6N_4$) в 3 раза (кривая *5*).

В нагретой до 40°С соляной кислоте композиции ЭКС (ЭКЕ или ЭКО) с уротропином (йодидом калия) уменьшают скорость катодного и анодного процессов и поддерживают сталь 10Х18Н10Т в пассивном состоянии при потенциалах +600–900 мВ (рис. 4, кривые *2–4*).

Защитное действие ингибитора ЭКО на аустенитную сталь10Х18Н10Т при 40°С возрастает

Таблица 3. Влияние температуры и ингибирующих добавок на потенциал коррозии $E_{кор}$ и параметры защиты аустенитной стали 10Х18Н10Т в 1.4М HCl

Ингибирующие добавки (в пересчете на сухие вещества)	$-E_{кор.}$ ±3 мВ (н.в.э.) при t ± 1°С		K ± 0.2 г·м$^{-2}$·ч$^{-1}$	Z, %	γ
	20	40	при 20°С		
–	135	180	1.64	–	–
1 г·л$^{-1}$ ЭКС	107	174	0.89	44	1.8
1 г·л$^{-1}$ ЭКЕ	103	168	0.80	50	2.0
1 г·л$^{-1}$ ЭКО	100	164	0.73	55	2.2
3.75 г·л$^{-1}$ ЭКО	75	–	0.32	80	5.0
0.5 г·л$^{-1}$ ЭКС + 0.5 г·л$^{-1}$ ЭКЕ	105	170	0.52	68	3.1
0.5 г·л$^{-1}$ ЭКС + 0.5 г·л$^{-1}$ ЭКО	103	168	0.40	75	4.0
1 г·л$^{-1}$ танина $C_{76}H_{52}O_{46}$	120	170	0.96	41	1.7
1 г·л$^{-1}$ $(CH_2)_6N_4$	125	172	0.76	52	2.1
1 г·л$^{-1}$ танина $C_{76}H_{52}O_{46}$ +1 г·л$^{-1}$ $(CH_2)_6N_4$	110	165	0.68	58	2.4
1 г·л$^{-1}$ ЭКС + 1 г·л$^{-1}$ $(CH_2)_6N_4$	105	160	0.70	56	2.3
3.75 г·л$^{-1}$ ЭКО + 0.75 г·л$^{-1}$$(CH_2)_6N_4$	50	–	0.25	84	6.4
1 г·л$^{-1}$ ЭКЕ +1 г·л$^{-1}$ $(CH_2)_6N_4$	95	158	0.10	70	3.3
0.5г·л$^{-1}$ ЭКС + 0.5 г·л$^{-1}$ ЭКЕ + 1 г·л$^{-1}$ $(CH_2)_6N_4$	100	155	0.53	67	3.0
1г·л$^{-1}$ KI	115	173	0.53	67	3.0
0.5 г·л$^{-1}$ ЭКЕ + 0.5 г·л$^{-1}$ ЭКО + 1 г·л$^{-1}$ KI	85	125	0.16	90	10
0.5г·л$^{-1}$ ЭКС + 0.5 г·л$^{-1}$ ЭКЕ + 1 г·л$^{-1}$ KI	90	145	0.30	81	5.3
0.5г·л$^{-1}$ ЭКС + 0.5 г·л$^{-1}$ ЭКО + 1 г·л$^{-1}$ KI	87	140	0.24	85	6.7

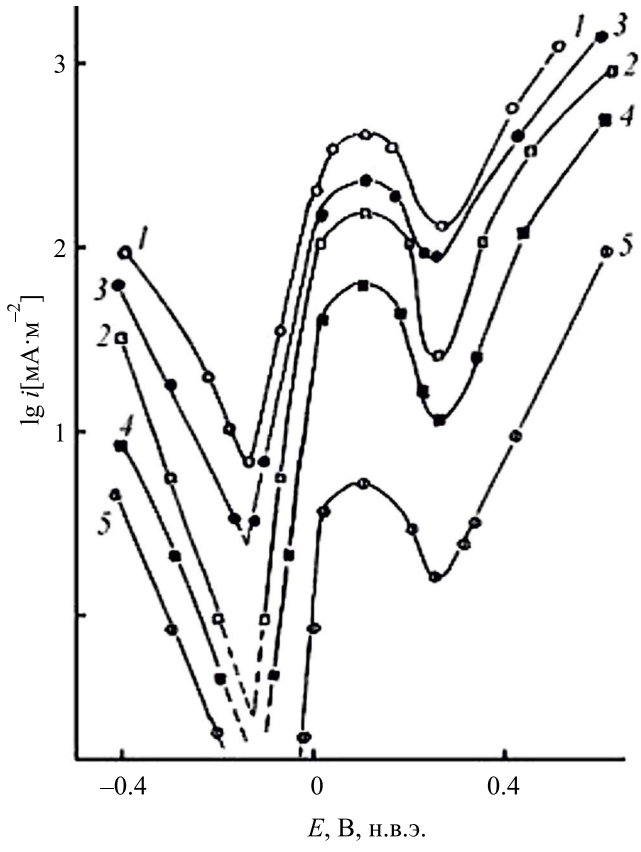


Рис. 3. Потенциодинамические кривые поляризации (24 мВ·Мин$^{-1}$) стали 10Х18Н10Т в 1.4М растворе HCl при 20°С (E, В, н.в.э.; lg i [А·м$^{-2}$]) без ингибитора (*1*) и с ингибитором:
2 – 3.75 г·л$^{-1}$ экстракта коры осины,
3 – 0.75 г·л$^{-1}$ гексамина $(CH_2)_6N_4$,
4 – 4.25 г·л$^{-1}$ экстракта коры ели,
5 – 3.75 г·л$^{-1}$ экстракта коры осины + 0.75 г·л –1 гексамина $(CH_2)_6N_4$.

с разбавлением соляной кислоты (7 → 3 мас%). Наиболее эффективным по гравиметрическим данным (табл. 3) является комбинированный ингибитор (0.5 г·л$^{-1}$ ЭКО + 0.5 г·л$^{-1}$ ЭКЕ + 1 г·л$^{-1}$ KI), защитное действие 90%, ингибиторный эффект 10 при 20°С. Эта добавка к кислоте смещает потенциал коррозии $E_{кор}$ стали 10Х118Н10Т в положительном направлении примерно на 40–50 мВ при 20° и 40°С (табл. 3) и расширяет область пассивации при 40°С (рис. 4 , кривая *4*).

Антикоррозионная эффективность добавки 1 г·л$^{-1}$ более дорогого чистого танина $C_{76}H_{52}O_{46}$ и композиции(1 г·л$^{-1}$ танина $C_{76}H_{52}O_{46}$ +1 г·л$^{-1}$ гексамина $C_6H_{12}N_4$) заметно ниже эффективности ингибиторов на основе водных экстрактов древесной коры (табл.3).

При нагревании от 20° до 40°С коррозионная активность соляной кислоты возрастает, скорость коррозии стали 10Х118Н10Т увеличивается примерно в 2 раза, перенапряжение катодного выделения водорода

$$H_3O^+ + e^- = 0.5\ H_2\uparrow + H_2O, \qquad (3)$$

уменьшается, а потенциал $E_{кор}$ смещается в отрицательную сторону (табл.3). В стационарном состоянии, когда $E = E_{кор}$, выполняется приближенное равенство

$$i_M^{\leftarrow} = i_H^{\rightarrow} = i_{кор}\ , \qquad (4)$$

где $i_M^{\leftarrow}$ – плотность тока анодного окисления стали (железа)

$$Fe = Fe^{2+} + 2\ e^-, \qquad (5)$$

$i_H^{\rightarrow}$ – плотность катодного тока водородной деполяризации, $i_{кор}$ – плотность коррозионного тока, или скорость электрохимической коррозии, зависящая от разности начальных потенциалов анодного и катодного процессов, анодной ($\Delta E_a/i$) и катодной ($\Delta E_к/i$) поляризуемостей и омического сопротивления коррозионной среды, незначительного для 1.4М раствора HCl.

Из анализа поляризационных кривых исследуемых сталей (рис.3) следует, что добавка ЭКО (кривая *2*) или ЭКЕ (кривая *4)* к соляной кислоте тормозит катодный и особенно анодный процесс, понижая плотность тока при одинаковой абсолютной величине электродного потенциала и увеличивая наклон поляризационных кривых. При совместном присутствии катодного ингибитора ЭКС и преимущественно анодного ингибитора ЭКЕ или ЭКО усиливается торможение катодного и анодного процессов электрохимической коррозии стали 10Х18Н10Т в 1.4М HCl при 20° и 40°С с частичной пассивацией в области потенциалов +500 –700 мВ (рис. 4, кривая *3*). При этом водоэкстрактивные вещества ЭКС и ЭКЕ (ЭКО) взаимно усиливают ингибирующее действие на кислотную коррозию стали. Ингибиторный эффект по электрохимическим данным

$$\gamma_{эх} = i_{кор}/i_{кор}^{инг}, \qquad (6)$$

возрастает при добавлении уротропина ($\gamma_{эх}$ = 1.8) или йодида калия (($\gamma_{эх}$ = 2.2) к ЭКС, ЭКЕ и к их смеси (рис. 4, табл. 4)

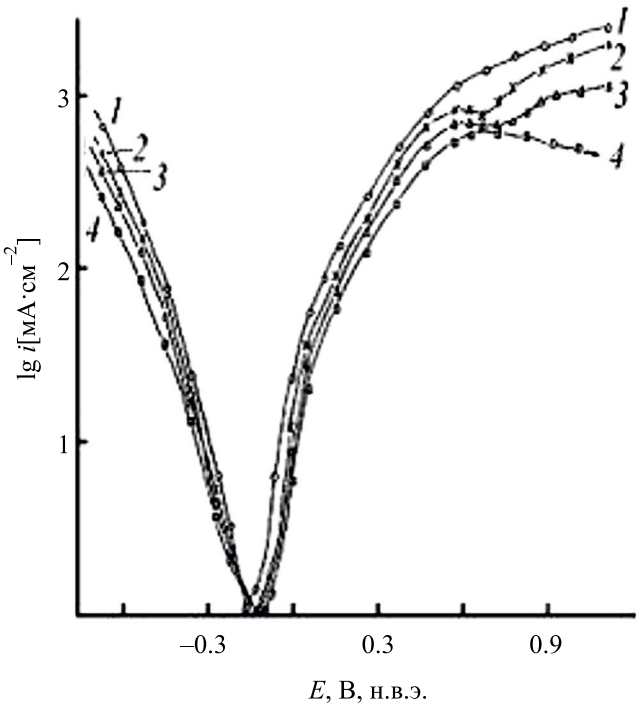


Рис. 4. Потенциостатические кривые поляризации стали 10Х18Н10Т при 40 °С в 1.4М HCl (*E*, В, н.в.э., lg*i* [мА·см$^{-2}$]) без ингибитора (*1*) и с ингибитором: *2* – 1 г·л$^{-1}$ экстракта коры сосны + 1 г·л$^{-1}$ $(CH_2)_6N_4$ (*2*), *3* – 0.5г·л$^{-1}$ экстракта коры сосны +0.5 г·л$^{-1}$ экстракта коры ели +1 г·л$^{-1}$ $(CH_2)_6N_4$, *4*– 0.5 г·л$^{-1}$ экстракта коры ели + 0.5 г·л$^{-1}$ экстракта коры осины +1 г·л$^{-1}$ KI.

и удовлетворительно согласуется с результатами гравиметрического определения ингибиторного эффекта (табл. 3).

Скорость электрохимической коррозии $i_{кор}$ сталей определяли по известному уравнению Стерна–Гири (Stern–Geary)

$$i_{кор} = i\,|b_k|\cdot b_a / [2.3\,\Delta E\,(|b_k| + b_a)], \qquad (7)$$

где i – плотность возникающего тока (А·м$^{-2}$) при изменении потенциала на малую величину ΔE ($\leqslant$10 мВ) катодной или анодной поляризации вблизи стационарного потенциала коррозии $E_{кор}$; b_k и b_a – наклоны катодной и анодной поляризационных кривых на прямолинейных участках, соответствующих уравнению Тафеля.

Теоретическое уравнение (7), используемое при условии отсутствия концентрационной поляризации и незначительности омического сопротивления коррозионной среды, применимо для исследуемых нами коррозионных процессов с водородной деполяризацией. Найденные из зависимостей lg$i(E)$ вблизи стационарного потенциала коррозии $E_{кор}$ при 40°С для катодных кривых *1–4* (рис. 4,левые ветви) значения $|b_k|$ равны соответственно 11.3, 13.4, 13.6 и 13.1 мВ, а для анодных кривых *1–4* (рис. 4, правые ветви) значения b_a равны 9.4, 9.8, 9.8 и 9.6 мВ соответственно в 1.4М HCl без ингибитора и в присутствии ингибиторов (*2–4*), согласно табл. 4.

С учетом анализа в работе [23] в первом приближении можно принять, что в общее торможение коррозии стали 10Х18Н10Т в ингибированной кислоте, найденное по формуле (6) и данным табл. 4, наибольший вклад вносят блокировочный –эффект и адсорбционный ψ_1–эффект в соответствии с уравнением

$$\lg\gamma = \lg\,[1/(\,1-\theta\,)] + K_1\,\Delta\,\psi_1\,, \qquad (8)$$

где θ –степень заполнения поверхности стали адсорбированными частицами, $\Delta\,\psi_1$ – изменение величины ψ_1 –потенциала при адсорбции поверхностно-активных веществ, K_1 – постоянная.

Оценим теперь смещение адсорбционного потенциала $\Delta\psi_1$ по экспериментальным данным табл. 4 и уравнению [21,23]

$$E'_{кор} - E_{кор} = \Delta E_{кор} = \\ =[\,1 - b_a b_k / b_0 (b_a + b_k)]\Delta\psi_1, \qquad (9)$$

где $E'_{кор}$ –потенциал коррозии стали в ингибированной соляной кислоте, $b_0 = 2.3RT/F$, R – газовая констата, T – абсолютная температура, F – константа Фарадея. Тогда для ингибиторов (*2*), (*3*) и (*4*) в табл. 4 получим значения $\Delta\psi_1$ соответственно 22, 28 и 39 мВ.

Для исследования механизма адсорбции на стали 10Х18Н10Т в ингибированной экстрактами коры соляной кислоте был выбран водный экстракт коры осины ЭКО как более эффективный ингибитор по сравнению с ЭКС и ЭКЕ (табл. 3 и рис. 3). Проводили запись и кинетический анализ кривых уменьшения плотности тока i в зависимости от времени τ в цепи потенциостатируемого электрода из исследуемой стали при введении ингибитора в коррозионную среду. Из семи проверенных нами уравнений адсорбции по различным механизмам [21, с. 60–61] ожидаемые прямолинейные зависимости получены для двух вариантов (рис. 5). Линия *1* на рис. 5 соответствует

Таблица 4. Параметры катодной и анодной поляризации стали 10Х18Н10Т вблизи $E_{кор}$ и плотность тока коррозии $i_{кор}$ в чистой 1.4М HCl и в ингибированной 1.4М HCl при 40°С

$-E$ (н.в.э.), мВ	ΔE, мВ	$\lvert\Delta E\rvert/i$, мВ·м²/А	$i_{кор}$, А/м²	$-E$ (н.в.э.), мВ	ΔE, мВ	$\lvert\Delta E\rvert/i$, мВ·м²/А	$i_{кор}$, А/м²
1.4М HCl (*1*)				1.4М HCl + 1 г·л$^{-1}$ ЭКС + 1 г·л$^{-1}$ $(CH_2)_6N_4$ (*2*)			
188	–8	7.1	0.31	168	–8	13.6	0.18
187	–7	7.7	0.29	167	–7	14.6	0.17
186	–6	7.6	0.29	166	–6	14.0	0.18
185	–5	8.5	0.26	165	–5	14.3	0.17
184	–4	8.0	0.28	164	–4	13.6	0.18
183	–3	7.9	0.28	163	–3	11.5	0.21
180	0	–	0.22*	160	0	–	0.14*
177	3	6.8	0.33	157	3	10.3	0.24
176	4	6.7	0.33	156	4	11.8	0.21
175	5	7.0	0.32	155	5	10.6	0.23
174	6	6.5	0.35	154	6	10.7	0.23
173	7	5.6	0.40	153	7	9.5	0.26
172	8	4.8	0.46	152	8	9.0	0.27
171	9	4.5	0.49	151	9	7.5	0.33
1.4М HCl + 0.5 г·л$^{-1}$ ЭКЕ + 0.5 г·л$^{-1}$ ЭКС + +1 г·л$^{-1}$ $(CH_2)_6N_4$ (*3*)				1.4М HCl + 0.5 г·л$^{-1}$ ЭКЕ + 0.5 г·л$^{-1}$ ЭКС + +1 г·л$^{-1}$ KI (*4*)			
163	–8	16.0	0.16	153	–8	19.6	0.14
162	–7	16.3	0.15	152	–7	19.7	0.12
161	–6	17.6	0.14	151	–6	19.4	0.12
160	–5	15.6	0.16	150	–5	19.2	0.12
159	–4	16.0	0.16	149	–4	18.2	0.13
158	–3	12.5	0.20	148	–3	15.4	0.16
155	0	–	0.12*	145	0	–	0.10*
152	3	12.5	0.20	142	3	15.0	0.16
151	4	12.9	0.19	141	4	16.7	0.14
150	5	13.2	0.19	140	5	15.2	0.16
149	6	12.0	0.21	139	6	14.3	0.17
148	7	11.7	0.21	138	7	13.7	0.17
147	8	9.6	0.26	137	8	12.3	0.19

* Эти значения $i_{кор}$ найдены экстраполяцией тафелевых участков поляризационных кривых до стационарного потенциала.

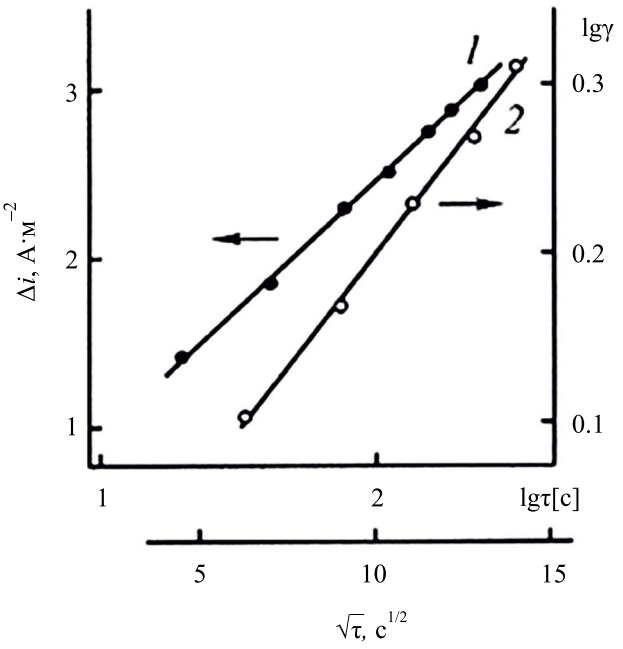


Рис. 5. Кинетические зависимости адсорбции водоэкстрактивных веществ коры осины (1.5 г·л$^{-1}$) на стали 10Х18Н10Т в 1.4М соляной кислоте при 20°С (Δi, А·м$^{-2}$; τ, с) по экспериментальным данным ингибиторного эффекта γ и уменьшения плотности катодного тока $\Delta i(\tau)$ при введении экстракта коры осины в электрохимическую ячейку.

равномерно-неоднородной поверхности с преобладанием блокировочного механизма действия ингибитора ЭКО согласно уравнению

$$\Delta i = a i_0 + 2.3\, b\, i_0\, lg\, \tau, \qquad (10)$$

где i_0 – плотность тока до введения ингибитора, $\Delta i = i_0 - i$, a и b – константы. Линия *2* (рис. 5) соответствует энергетической неоднородности поверхности стали согласно уравнению:

$$\ln \gamma = K_1 (\tau/\tau_\infty)^{0.5}, \qquad (11)$$

по электрохимическим данным, K_1 –константа, τ_∞ – время достижения адсорбционного равновесия, приравненное времени установления постоянной плотности тока. Найденное время τ_∞ (~250 с) для адсорбции ингибитора ЭКО на стали 10Х18Н10Т в 1.4М HCl при 20°С на порядок превышает время τ_∞, наблюдаемое при физической обратимой адсорбции [21], и свидетельствует о химической адсорбции с участием электронов π- связей ароматических колец полифенольных соединений и неподеленных электронов на гетероатомах кислорода и азота функциональных групп -NH_2, -OH, -CHO и -COOH водоэкстрактивных веществ коры.

Согласно полученным гравиметрическим данным, на химическую адсорбцию ЭКО на стали 10Х18Н10Т указывают рост ингибирующего действия от 78–80% до 86% при нагревании 1.4М HCl от 20° до 50°С и увеличение энергии активации коррозии от 17 до 23 ± 2 кДж·моль$^{-1}$ соответственно в 1.4М HCl без ингибитора и с добавкой 3.75 г·л$^{-1}$ ЭКО. Сделанный вывод о хемосорбции ЭКО на стали согласуется с установленным в работе [6] образованием слоя химических соединений хвойных танинов и железа на поверхности стали. С учетом данных табл. 2 и 3, а также работ [6,10] основным антикоррозионно действующим компонентом ЭКО и ЭКЕ может быть таниновая кислота $C_{76}H_{52}O_{46}$ (код CAS 1401–55–4), образующая с железом на поверхности стали блокирующие молекулярные соединения.

Химическое модифицирование водных экстрактов коры минеральными и органическими добавками показало, что лучшими синергистами являются йодид калия и уротропин. По данным работы [24], эффективность ингибирования кислотной коррозии углеродистой стали уротропином увеличивалась при нагревании от 20° до 50°С. По нашим гравиметрическим данным, при коррозионном испытании стали 10Х18Н10Т в 1.4М HCl при 60°С отдельные добавки $(CH_2)_6N_4$ и KI (1 г·л$^{-1}$) к экстракту ЭКО с 2 г сухих ВЭВ в 1 литре повышали ингибиторный эффект от 1.6–3.2 до 6 и 23 соответственно. В практическом отношении предпочтительнее в качестве синергиста широко применяемый уротропин (гексаметилентетрамин, гексамин), хорошо растворимый в воде и частично гидролизуемый сильными кислотами. Согласно работе [25], в 1М растворе HCl третичные атомы азота гексамина протонируются и полученный продукт медленно разлагается при 25°С в основном на обладающие антикоррозионным действием формальдегид CH_2O и аммиак NH_3 по механизму мономолекулярного затухания с константой скорости $1.3 \cdot 10^{-5}$ с$^{-1}$. При введении гексамина в экстракты древесной коры формальдегид, образующийся при гидролизе гексамина, реагирует с учетом данных [15] с полифенольными танинами экстрактов с образованием метиленовых мостиковых и эфирных связей, а также воды и химически модифицирует ингибитор.

В кислотной среде передача неподеленных и π-электронов от ароматических колец и функциональных групп галловой и эллаговой кислот,

моносахаридов и других ВЭВ из древесной коры, а также от добавленных молекул гексамина или йодид-ионов на незанятые 3d-орбитали Fe(Cr,Ni) стали 10Х18Н10Т приводит к хемосорбции в результате образования координационных и обычных ковалентных связей. В отличие от возможной одновременно физической(электростатической) адсорбции процесс хемосорбции усиливается при нагревании, повышая эффективность ингибирования кислотной коррозии.

Для сравнения эффективности ингибиторов на основе экстрактов древесной коры и известных промышленных ингибиторов провели гравиметрическое исследование коррозии аустенитной котельной стали 10Х17Н13М2Т в лабораторных условиях, моделирующих химическую очистку 5% соляной кислотой (3ч при 50 °С) варочного и теплообменного оборудования, добавляя органо-минеральный осадок (20 г·л$^{-1}$), снятый с верхней полусферы варочного аппарата “Камюр” Котласского ЦБК. Растворение осадка происходило с образованием сероводорода и диоксида углерода, скорость коррозии стали 9.6 ± 0.5 г·м$^{-2}$·ч$^{-1}$. В этих условиях ингибитор ЭКО (3 г·л$^{-1}$) и композиция (3.75 г·л$^{-1}$ ЭКО + 1.25 г·л$^{-1}$ $C_6H_{12}N_4$) имели защитное действие 85 и 94%, а промышленные ингибиторы (3 г·л $^{-1}$) ПБ-5, уротропин, ПКУ-3 и ХОСП-10 соответственно 10, 60, 89 и 93% (данные Г.Ф. Ананьевой и автора).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Защитное действие Z (50–70%) водных экстрактов древесной коры при коррозии углеродистой стали Ст3 в 2М растворе серной кислоты сохраняется при нагревании от 20° до 80°С, зависит от породного состава дерева и увеличивается при совместном введении катодного ингибитора ЭКС и катодно-анодных ингибиторов ЭКЕ или ЭКО с одинаковой общей концентрацией 1 г·л$^{-1}$ водоэкстрактивных веществ(ВЭВ).

Еще значительнее синергизм защитного действия при сернокислотной коррозии стали Ст3 с увеличением Z до 97 или 94% проявляется при модифицировании экстрактов еловой и осиновой коры добавками 1 г·л$^{-1}$ катодно-анодных ингибиторов уротропина $(CH_2)_6N_4$ или йодида калия KI. Ингибиторный эффект добавки 1 г·л$^{-1}$ менее доступного чистого танина $C_{76}H_{52}O_{46}$ как основного действующего компонента водных экстрактов древесной коры существенно ниже ($\gamma = 1{,}8$, $Z = 44\%$).

При одинаковом 1 г·л$^{-1}$ содержании ВЭВ древесной коры сосны, ели и осины ингибирующее действие Z на коррозию аустенитной стали 10Х18Н10Т в 1.4М водном растворе HCl увеличивается в ряду: экстракт коры сосны < экстракт коры ели < экстракт коры осины, при повышении концентрации ВЭВ до 3.8 г·л$^{-1}$ (для ЭКО при 20°С Z = 80%**)** и сохраняется при нагревании от 20° до 60°С .

По данным потенциостатического исследования в 1.4 М растворе HCl при 20°С водоэкстрактивные вещества коры осины химически адсорбируются на отрицательно заряженной энергетически неоднородной поверхности стали 10Х18Н10Т с преобладанием блокировочного эффекта.

Лучшими из испытанных нами синергистов к ингибитору ЭКО являются йодид калия и уротропин в массовом соотношении сухих веществ 2 ÷ 3 ЭКО: 1KI или 2 ÷ 3ЭКО: 1$(CH_2)_6N_4$. По гравиметрическим данным отдельные добавки $(CH_2)_6N_4$ или KI (1 г·л$^{-1}$) к экстракту ЭКО (2г ВЭВ·л$^{-1}$) уменьшают скорость коррозии стали 10Х18Н10Т в 1.4М HCl при 60°С соответственно в 6 и 23 раза.

Наиболее эффективным по гравиметрическим и электрохимическим данным является комбинированный ингибитор (0.5 г·л$^{-1}$ ЭКЕ + 0.5 г·л$^{-1}$ ЭКО +1 г·л$^{-1}$ KI). Эта добавка к раствору 5% HCl значительно смещает стационарный потенциал коррозии стали 10Х18Н10Т при 20° и 40°С в положительном направлении.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Петрунин М.А., Гладких Н.А., Малеева М., Рыбкина А. А., Терехова Е. В., Юрасов Т. А., Игнатенко В. Э., Максаева, Л. Б., Котенев В.А., Цивадзе А. Ю.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2021. Т. 57, № 2. С.198–214. https://doi.org/10.31857/S004418562102008X
2. *Олиференко Г.Л., Иванкин А.Н., Устюгов А.В., Зарубина А.Н.* //Лесной вестник/ Forestry Bulletin. 2021. Т. 25. № 3. С. 142–151. https://www.elibrary.ru/sqncwz
3. *Школьников Е.В., Ананьева Г.Ф., Смирнов В.Д.* // Бумажная промышленность. 1988. № 12. С. 32–34. https://www.elibrary.ru/author_items.asp?authorid=495764

4. *Школьников Е.В., Ананьева Г.Ф.* // Целлюлоза. Бумага. Картон, 1999. № 7–8. С. 38–40.
5. Иванов Е.С., Гузенкова А.С., Иванов С.С. Все материалы. Энциклопедический справочник. 2014. № 5. С. 18–25. https://elibrary.ru/item.asp?id=21497002
6. *Фазуллин Д.Д., Маврин Г.В., Фазуллина Л.И., Шайхиев И.Г., Лядов Н.М* // Черные металлы. 2022. №5 (электронный журнал). (дата обращения 06.01.2024) https://doi.org/10.17580/chm.2022.05.10
7. *Школьников Е.В., Смирнов В.Д., Ананьева Г.Ф.* // Мониторинг нефтегазовых сооружений в условиях коррозии. Материалы Междунар. совещ. Суздаль. 29–30 сентября 1993 г. М., 1993. С. 32–34.
8. *Zakeri A., Bahmani E., Aghdam A.S.R.* // Corrosion Communications**.** 2022**. V.** 5. P. 25–38. https://doi.org/10.1016/j.corcom.2022.03.002
9. *Danda K.T, Owoeye T.F., Akande I.G. a. Fayomi O.S.I.//* Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2023.V.59. №.6. P. 1290–1297. https://doi.org/10.1134/S2070205123701137
10. *Мишуров В.И., Кулакова А.С.* // Молодой исследователь Дона. 2022.№2(35).С. 24–27(электронный журнал, дата обращения 08.01.2024). https://elibrary.ru/obpnxa
11. *Abdallah M., Asghar B.H., Zaafaranym I. and Fouda A.S.* // Int. J. Electrochem. Sci.2012. V. 7. P. 282–304. https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)13338-4
12. *Shkol'nikov E.V.*//Abstract book Intern. confer. "Renewable Wood and Plant Resources: Chemistry, Technology, Medicine" September 18–22, 2017. Saint Petersburg, Russia: VVM Publishing Ltd, 2017. P. 152–153. https://elibrary.ru/zghcbx
13. *Школьников Е.В., Ананьева Г.Ф.* // Известия Санкт-Петербургской государственной лесотехнической академии. 1997. № 163. С. 81–87. https://www.elibrary.ru/author_items.asp?authorid=495764
14. *Singhal T.S., Jain J.K.* //Materials Today.2020. V. 26. № 2. P. 2432–2441. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.02.518
15. *Feng S., Cheng S., Yuan Z., Leitch M., Xu C.* // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2013. V. 26. P. 560–578. https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.06.024
16. *Соболева С.В., Воронин В.М., Есякова О.А.* //Химия растительного сырья. 2020. №1. С. 373–380. https://doi.org/10.14258/jcprm.2020014442
17. *Школьников Е.В., Ананьева Г.Ф.* // Известия высших учебных заведений. Лесной журнал. 2001. № 2. С. 95–100.
18. *Шипигузов И.А., Колесова О.В., Вахрушев В.В. и др.* // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология и биотехнология. 2016. № 1. С. 114–119. https://elibrary.ru/vraqap
19. Patent CN 1754987A (publ.05.04.2006). Acid corrosion inhibitor for boiler.
20. *Колотыркин Я.М. //* Защита металлов. 1967. Т. 3. № 2. С.131–144.
21. *Решетников С.М.* Ингибиторы кислотной коррозии металлов. Ленинград: Химия, 1986. 144 с.
22. *Школьников Е.В., Ананьева Г.Ф.* // Ж. прикл. хим. 1998. Т. 71. № 7. С. 1134–1137. [*Shkol'nikov E.V., Anan'eva G.F.* // Russ. J. Appl. Chem. 1998. V. 7 № 7. P. 1185–1188]. https://www.elibrary.ru/LEOOIN
23. *Антропов Л.И.* // Защита металлов. 1977. Т. 13. № 4. С. 387–399.
24. *Bayol E., Kayakırılmaz K., Erbil M.* // Materials Chemistry and Physics. 2007. V. 104. P. 74–82. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.02.073
25. *Cooney P.A., Crampton M.R., a. Golding P.* // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1986. V. 2. № 6. P. 835–839 https://doi.org/10.1039/p29860000835