ISSN 0044-4537

Том 97, Номер 12

Декабрь 2023

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

www.sciencejournals.ru

300 лет Российская Академия Наук

СОДЕРЖАНИЕ

Том 97, номер 12, 2023

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Электропроводность и термодинамика процесса ионной ассоциации аммониевых ионных жидкостей в ацетоне
О. Е. Журавлев, А. Д. Кафтанов, Г. С. Юлмасов 1683

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Структура и кинетические свойства расплавленной смеси FLiBe в присутствии трития
А. Е. Галашев, А. Ф. Анисимов, А. С. Воробьев 1690

Особенности кинетики и динамики сорбции целевой молекулы глюкозы молекулярно импринтированным полимером
И. С. Гаркушина, А. С. Панюта 1699

Фентон-подобные окислительные системы для деструкции азокрасителей в водных растворах
М. Р. Сизых, А. А. Батоева 1707

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Протолитические равновесия глицина и глицилглицина: структура ионных форм и влияние растворителя на термодинамические параметры процессов
В. А. Исаева, Г. А. Гамов, К. В. Граждан 1718

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ, СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

Размер и содержание наночастиц меди в ионообменной матрице для интенсивного стационарного электровосстановления растворенного в воде кислорода
Т. А. Кравченко, Т. Е. Фертикова, И. А. Головин, А. Э. Мартынов 1729

Перестройка конформаций полиамфолитных макромолекул на поверхности заряженной сферической металлической наночастицы в переменном электрическом поле: молекулярно-динамическое моделирование
Н. Ю. Кручинин 1739

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ И ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Полиэлектролитные комплексы альгинат-хитозан как носители для фторированного тетрафенилпорфирина в фотосенсибилизирующих системах генерации синглетного кислорода
А. С. Копылов, Н. А. Аксенова, И. В. Шершнев, В. А. Тимофеева, М. А. Савко, А. В. Черкасова, Т. С. Зархина, П. С. Тимашев, А. Б. Соловьева 1748

Размерный эффект работы выхода электрона на образцах монокристаллического кремния
Д. О. Сухоруков, И. С. Пыцкий, А. К. Буряк 1757

Влияние состава шунгита на его взаимодействие с несимметричным диметилгидразином
А. В. Ульянов, К. Е. Полунин, И. А. Полунина, А. К. Буряк 1763

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Поведение некоторых поверхностно-активных веществ в азотнокислой среде и перспективы их использования в гидрометаллургии
Т. Н. Луговицкая, Л. М. Данилин, Д. А. Рогожников, С. В. Мамяченков 1769

ЭЛЕКТРОХИМИЯ. ГЕНЕРАЦИЯ И АККУМУЛИРОВАНИЕ ЭНЕРГИИ ИЗ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

Влияние бария на коррозионно-электрохимическое поведение свинцового баббита ББа (PbSb15Sn10Ba), в среде электролита NaCl
И. Н. Ганиев, А. Х. Одинаев, Ф. К. Ходжаев, Х. М. Ходжаназаров 1776

Исследование физико-химических характеристик покрытий диоксида свинца с целью совершенствования резервных быстроактивирующихся химических источников тока системы свинец–хлорная кислота–диоксид свинца
П. А. Щеглов, Д. А. Самсонов, А. Б. Павленков, Т. Л. Кулова, А. Ю. Рычагов, В. Н. Андреев, А. М. Скундин 1783

ФОТОХИМИЯ, МАГНЕТОХИМИЯ, МЕХАНОХИМИЯ

Фотоиндуцированная деструкция комплексных цианидов с использованием квазимонохроматического УФС-излучения KrCl-эксилампы (222 нм)
А. А. Батоева, Б. А. Цыбикова, М. Р. Сизых 1794

Композиты на основе поливинилового спирта и WO_3: получение и фотохромные характеристики
А. В. Евдокимова, В. Д. Шибаева, Н. А. Сироткин, А. В. Хлюстова 1801

Влияние добавок смесей сульфита натрия, муравьиной и уксусной кислот на фотокаталитическое восстановление воды суспензиями сульфида кадмия
О. А. Федяева, Е. Г. Пошелюжная 1806

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ БИОЛОГИЯ

Биокоррозия меди в условиях воздействия микроскопических грибов
Д. В. Белов, С. Н. Беляев, П. А. Юнин 1812

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 12, с. 1683–1689

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 547.233.4:544.623.032.73

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССА ИОННОЙ АССОЦИАЦИИ АММОНИЕВЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ В АЦЕТОНЕ

© 2023 г. О. Е. Журавлев[a],*, А. Д. Кафтанов[a], Г. С. Юлмасов[a]

[a] *Тверской государственный университет, 170002 Тверь, Россия*

**e-mail: pifchem@mail.ru*

Поступила в редакцию 26.04.2023 г.
После доработки 22.06.2023 г.
Принята к публикации 27.06.2023 г.

Изучена электропроводность в ацетоне ряда тетраалкиламмониевых ионных жидкостей с тетрафторборат-анионом в температурном интервале 298–313 K. По полученным кондуктометрическим данным для исследуемых соединений методом Ли–Уитона рассчитаны константы ионной ассоциации (K_a), предельные молярные электрические проводимости (λ_0) и энергии Гиббса ассоциации (ΔG^0) в растворах. Из температурной зависимости эквивалентной ЭП получены значения энтальпии (ΔH^0) и энтропии (ΔS^0) ассоциации. Для всех исследуемых соединений рассчитано произведение Вальдена–Писаржевского. Сделаны выводы о влиянии структуры исследованных ионных жидкостей на термодинамические параметры ассоциации в растворах ацетона.

Ключевые слова: ионные жидкости, четвертичные соли аммония, тетрафторбораты, ассоциация, электропроводность

DOI: 10.31857/S0044453723120324, **EDN:** BRTYNE

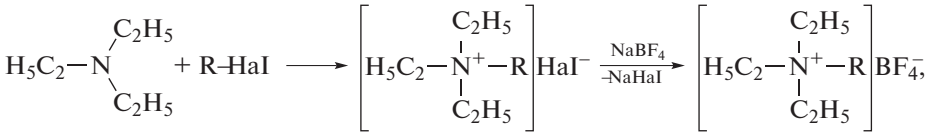
Ионные жидкости (ИЖ) в последние годы привлекают большое внимание научного и промышленного сообщества в целом и электрохимиков в частности [1–4]. Они обладают высокой ионной проводимостью, чрезвычайно низким давлением пара, высокой электрохимической и термической стабильностью, подвижностью ионов в окислительно-восстановительных реакциях и высокой электрохимической стабильностью [5, 6]. Свойства ионных жидкостей могут варьироваться путем изменения структуры как катиона, так и аниона в составе ИЖ. Благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам ИЖ в настоящее время все чаще используются в качестве реакционных сред, новых растворителей для разделения и анализа, а также в качестве электролитов в электрохимических системах. Они широко используются в качестве электролитов в различных устройствах накопления энергии (батареях, суперконденсаторах, топливных элементах и т.д.) [5–9], при электрохимическом осаждении металлов [10] и в процессах экстракции [11]. Более того, поскольку ионные жидкости соответствуют принципам зеленой химии, их можно рассматривать, как замену органическим растворителям во многих областях применения. Большое количество работ посвящено физическим свойствам ИЖ, но электропроводность имеет решающее значение для расширения областей применения ионных жидкостей.

Основным фактором, ограничивающим крупномасштабное применение ИЖ, является их высокая вязкость, что приводит к низкой подвижности ионов. Добавление органического растворителя, такого как дихлорметан [12], γ-бутиролактон [13], пропиленкарбонат [14] или ацетонитрил [15, 16], является способом увеличения подвижности ионов и переноса заряда в ИЖ. Всестороннее изучение ион-ионных и ион-дипольных взаимодействий в смесях ионных жидкостей с органическими растворителями необходимо для достижения заданных свойств ионных жидкостей.

Целью настоящей работы является изучение электропроводности (ЭП) и термодинамики процесса ионной ассоциации тетраалкиламмониевых ионных жидкостей в растворах ацетона.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все соединения синтезированы и очищены по ранее описанной методике [17]. Схема синтеза представлена ниже:



где R: C_4H_9, C_6H_{13}, C_8H_{17}
HaI: I(C_6H_{13}), Br(C_4H_9, C_8H_{17})

Структура соединений подтверждена данными ИК-спектроскопии, состав – данными элементного анализа. ИК-спектры записаны на спектрометре ALPHA в тонкой пленке между стеклами KBr для жидкостей и в таблетках KBr для твердых соединений. Элементный анализ выполнен на анализаторе PerkinElmerCHNS/O PE 2400-II. Для каждой ионной жидкости готовили серию из 10 растворов в концентрационном интервале 10^{-3}–10^{-2} моль/л. Растворы готовились непосредственно перед процедурой измерения. Первый раствор готовился гравиметрическим путем, последующие растворы – путем разбавления. Чтобы избежать попадания влаги в рабочий раствор, все колбы после приготовления были полностью герметизированы парафиновой пленкой. Электропроводность растворов ИЖ в ацетоне измерена на кондуктометре Seven Go Pro Mettler Toledo, снабженном кондуктометрическим датчиком InLab738(IP67). Измерения проводились в кондуктометрической герметичной ячейке объемом 30 мл. Ячейка калибровалась по водным растворам KCl с концентрациями 0.1 и 0.01 моль/л по стандартной методике. Константа ячейки составляла 0.98 $см^{-1}$ при 25°C. Суммарная максимальная относительная по-

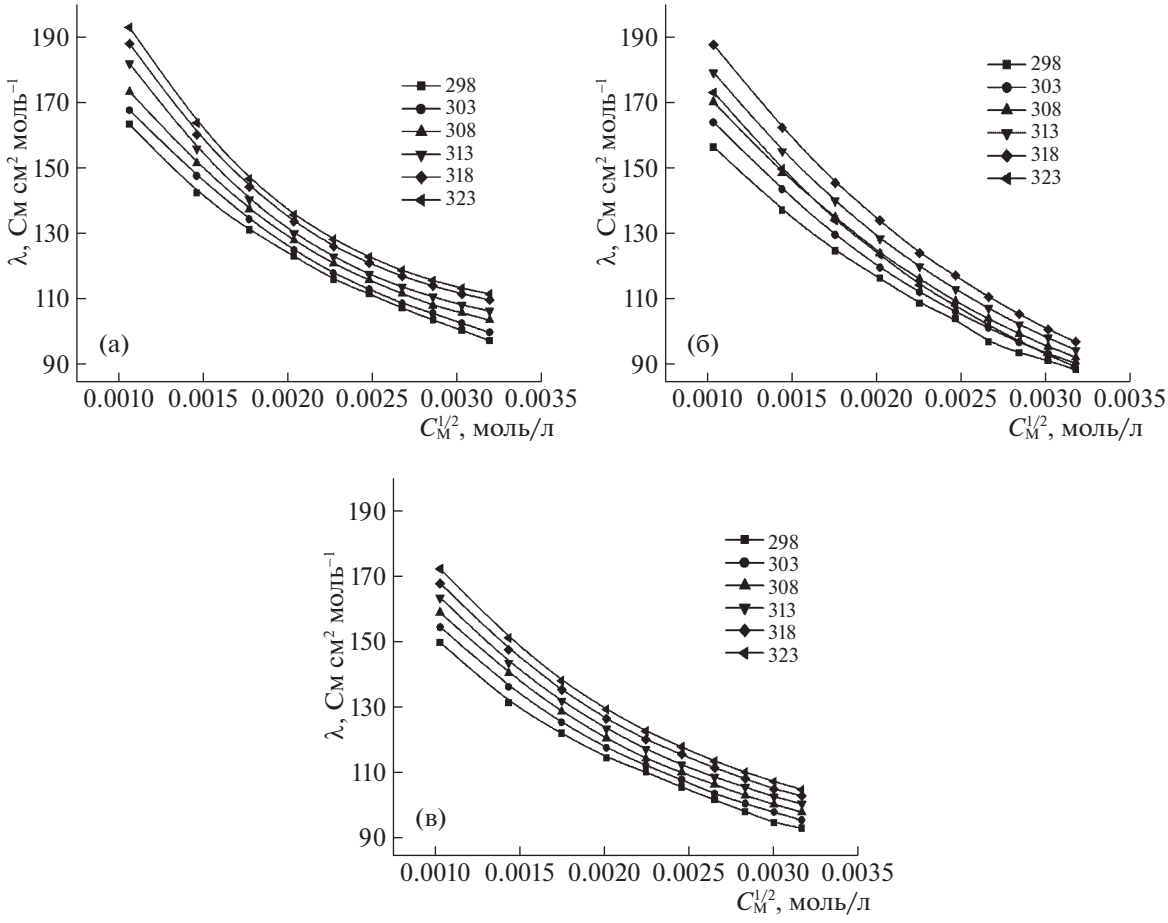


Рис. 1. Концентрационные зависимости эквивалентной электропроводности растворов тетрафторборатов бутилтриэтиламмония (ИЖ-1) (а), гексилтриэтиламмония (ИЖ-2) (б) и октилтриэтиламмония (ИЖ-3) (в) в ацетоне; значения температур (К) указаны на графиках.

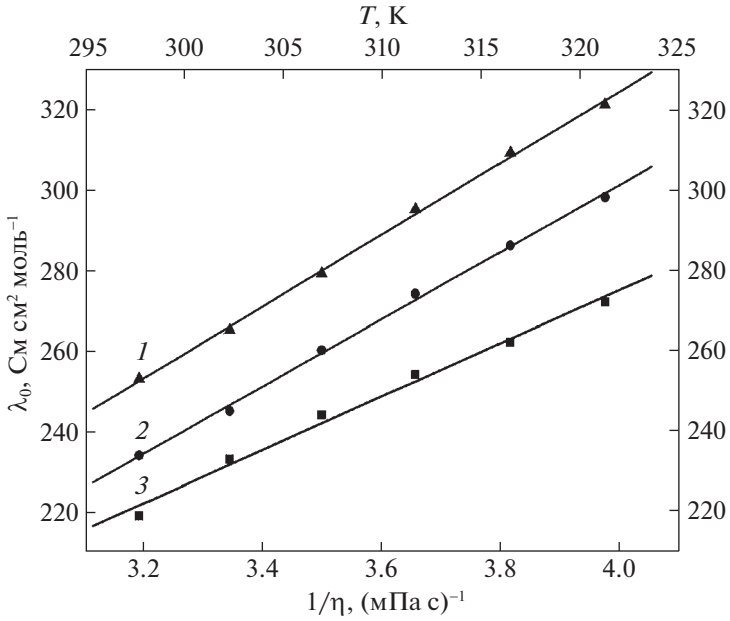


Рис. 2. Температурные зависимости предельной молярной ЭП от температуры и текучести: *1* – ИЖ 1, *2* – ИЖ 2, *3* – ИЖ 3.

грешность измерительной системы при измерении удельной ЭП составляла не более 5%. Термостатирование ячейки осуществляли в водном термостате с точностью ±0.1°C. Измерение ЭП каждого раствора проводили 5 раз и находили среднее значение. Удельную ЭП пересчитывали в эквивалентную по известной формуле. Ацетон марки "ч.д.а." предварительно осушали путем кипячения и последующей перегонки над $CaCl_2$. Чистота ацетона контролировалась по значению удельной электропроводности ($\kappa_{25} = (5–6) \times 10^{-8}$ См см$^{-1}$). Отсутствие галогенид-ионов, которые чаще всего являются примесями в ионных жидкостях, контролировали по отрицательной пробе Бейльштейна. Все ионные жидкости осушались в вакууме при 60°C до постоянной массы.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Основой для изучения термодинамики процессов ионной ассоциации в растворах является изучение концентрационной зависимости эквивалентной электропроводности от температуры.

Эквивалентная электропроводность разбавленных растворов тетрафторборатов тетраалкиламмония в ацетоне при увеличении концентрации снижается (рис. 1). В данном концентрационном диапазоне электропроводности растворов ИЖ-1 и ИЖ-2 имеют близкие значения и совпадают в пределах погрешности. Значения эквивалентной ЭП в растворе ацетона для всех изученных соединений лежат в интервале 90–195 См см^2 моль$^{-1}$ и монотонно возрастают с повышением температуры. При увеличении температуры для всех ионных жидкостей наблюдается рост эквивалентной ЭП вследствие увеличения подвижности ионов в растворе.

В случае ионной ассоциации при взаимодействии ионов возможно образование новых заряженных частиц, которые вносят свой вклад в перенос заряда в растворе. В упрощенном виде процесс ассоциации ионной жидкости в растворе может быть выражен следующими равновесиями:

$$K^+(sol)_m + X^-(sol)_n \overset{K_a^1}{\rightleftarrows} K^+\ldots sol\ldots X^- + (n + m - 1)sol,$$

$$K^+\ldots sol\ldots X^- \overset{K_a^2}{\rightleftarrows} K^+\ldots X^- + sol.$$

Пары обоих типов будут существовать в растворе одновременно и, поскольку оба типа не являются проводниками, их нельзя различить методами кондуктометрии. Уравнение для суммарной константы ассоциации в растворе ацетонитрила будет иметь следующий вид:

$$K_a = \frac{[K^+\ldots X^-] + [K^+\ldots sol\ldots X^-]}{[K^+(sol)_m][X^-(sol)_n]} = K_a^1 + K_a^1 K_a^2,$$

следовательно, величина K_a будет зависеть от устойчивости обоих ассоциатов $K^+\ldots X^-$ и $K^+\ldots sol\ldots X^-$.

Для обработки полученных концентрационных зависимостей эквивалентной электропроводности могут быть использованы различные уравнения (Питтса, Фуосса, Онзагера, Квинта, Вилларда и др.) [18]. Выбор конкретного теоретического уравнения для обработки кондуктомет-

Таблица 1. Предельные эквивалентные ЭП (λ_0, См см^2 моль$^{-1}$), константы ионной ассоциации (K_a, л/моль), произведение Вальдена–Писаржевского ($\lambda_0\eta$, См см^2 моль$^{-1}$ мПа с) изученных соединений в растворах ацетона

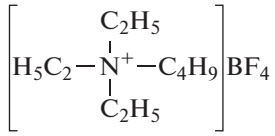
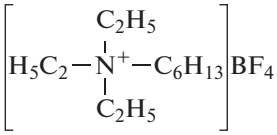
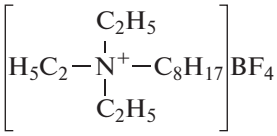
№	Формула	T, K	λ_0	K_a	$\lambda_0\eta$
1	 ИЖ-1	298	253 ± 3	595 ± 21	79.3 ± 0.9
		303	265 ± 3	714 ± 31	79.3 ± 0.9
		308	279 ± 2	884 ± 41	79.7 ± 0.6
		313	295 ± 3	1136 ± 58	80.7 ± 0.8
		318	309 ± 3	1277 ± 66	80.9 ± 0.8
		323	321 ± 3	1459 ± 77	80.8 ± 0.7
2	 ИЖ-2	298	234 ± 3	492 ± 27	73.3 ± 0.9
		303	245 ± 1	560 ± 5	73.3 ± 0.3
		308	260 ± 2	601 ± 10	74.3 ± 0.6
		313	274 ± 1	672 ± 10	74.9 ± 0.3
		318	286 ± 2	746 ± 15	74.9 ± 0.5
		323	297 ± 1	800 ± 15	74.9 ± 0.3
3	 ИЖ-3	298	219 ± 3	470 ± 21	68.6 ± 0.9
		303	233 ± 1	524 ± 9	69.7 ± 0.3
		308	244 ± 1	573 ± 14	69.7 ± 0.3
		313	254 ± 1	618 ± 12	69.5 ± 0.3
		318	262 ± 1	671 ± 14	68.7 ± 0.3
		323	272 ± 1	709 ± 11	68.4 ± 0.3

Таблица 2. Стандартные энергии Гиббса ассоциации (ΔG^0, кДж/моль), стандартная энтальпия ассоциации (ΔH^0, кДж/моль) и стандартная энтропия ассоциации (ΔS^0, Дж/(моль K)) изученных соединений в растворах ацетона

ИЖ	T, K	$-\Delta G^0$	ΔH^0	ΔS^0
ИЖ-1	298	15.83 ± 0.09	29.53 ± 0.55	152.27 ± 0.67
	303	16.55 ± 0.11		
	308	17.37 ± 0.12		
	313	18.31 ± 0.13		
	318	18.91 ± 0.14		
	323	19.58 ± 0.14		
ИЖ-2	298	15.36 ± 0.14	15.39 ± 0.18	103.15 ± 0.26
	303	15.94 ± 0.02		
	308	16.38 ± 0.04		
	313	16.94 ± 0.04		
	318	17.49 ± 0.05		
	323	17.95 ± 0.05		
ИЖ-3	298	15.24 ± 0.11	13.04 ± 0.19	95.03 ± 0.27
	303	15.77 ± 0.04		
	308	16.26 ± 0.06		
	313	16.72 ± 0.05		
	318	17.21 ± 0.06		
	323	17.63 ± 0.04		

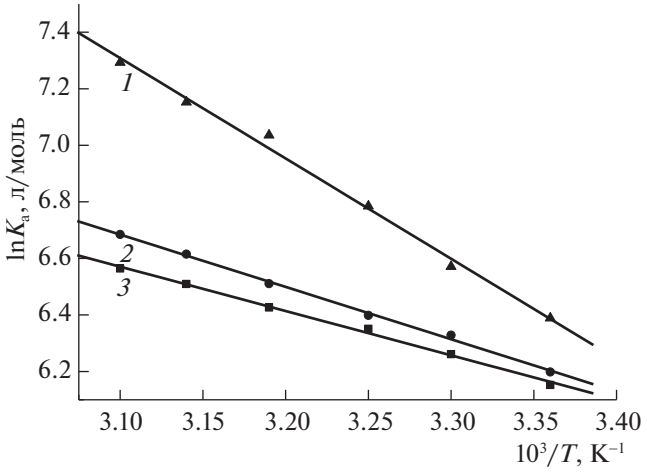


Рис. 3. Температурные зависимости констант ионной ассоциации в растворе ацетона изученных ионных жидкостей: *1* – (ИЖ-1), *2* – (ИЖ-2), *3* – (ИЖ-3).

рических данных достаточно субъективный, поскольку большинство этих уравнений дают очень близкие значения рассчитанных параметров. Одним из таких уравнений, достаточно хорошо описывающих зависимость эквивалентной электропроводности от концентрации, является уравнение Ли–Уитона [19–21] в редакции Петибриджа [22], которое было использовано нами, а также авторами работы [23] для расчета констант ионной ассоциации (K_a) и предельной молярной электрической проводимости (λ_0) по экспериментальным кондуктометрическим данным. Подробное описание модели расчета представлено в работе [23], а также в работах авторов [24, 25].

При проведении расчетов использовались данные эквивалентной ЭП в концентрационном диапазоне 10^{-3}–10^{-2} моль/л. Обработку экспериментальных данных проводили по методике, описанной в работе [26]. Результаты расчетов λ_0 и K_a представлены в табл. 1.

Как и ожидалось, предельная молярная ЭП увеличивается с ростом температуры. Как известно, с увеличением температуры снижается вязкость растворителя и его диэлектрическая проницаемость. Это приводит к увеличению ионной подвижности в растворе и, как следствие, влечет повышение предельной эквивалентной ЭП.

Стоит отметить, что наблюдается линейная зависимость между предельной молярной проводимостью (рис. 2) для каждой ИЖ и величиной текучести ($1/\eta$). Это свидетельствует о том, что текучесть растворителя играет определяющую роль в температурной зависимости предельной эквивалентной ЭП.

С ростом температуры наблюдается увеличение констант ионной ассоциации в ацетоне. Усиление процесса ассоциации при повышении температуры может быть вызвано двумя основными причинами: уменьшением диэлектрической проницаемости растворителя при увеличении температуры и частичным разрушением сольватной оболочки ионов вследствие увеличения теплового движения и диффузии. В результате усиливается приводящее к ассоциации кулоновское притяжение противоположно заряженных ионов. Исходя из констант ионной ассоциации рассчитана стандартная энергия Гиббса ассоциации: $\Delta G^0 = -RT \ln K_a$. Значения ΔG^0, представленные в табл. 2, указывают на то, что склонность к ассоциации в изученных ионных жидкостях сопоставима. Повышение температуры приводит к более отрицательным значениям энергии Гиббса ассоциации, что означает смещение равновесия в сторону образования ионных пар. Исходя из значений стандартной энергии Гиббса ассоциации, склонность к образованию ассоциатов снижается от бутилтриэтиламмоний катиона к октилтриэтиламмоний катиону, т.е. с увеличением длины алкильной цепи в катионе. Наибольшая ассоциация наблюдается в растворе ИЖ-1 при температурах 313–323 K. По данным температурной зависимости констант ассоциации найдены стандартные энтальпии ассоциации из зависимостей $\ln K_a$ от $1/T$ для растворов изученных ионных жидкостей в ацетоне (рис. 3). Энтропия ассоциации рассчитывалась по формуле:

$$\Delta S^0 = (\Delta H^0 - \Delta G^0)/T. \quad (1)$$

Результаты расчетов представлены в табл. 2.

С увеличением размера катиона в структуре ионных жидкостей наблюдается снижение стандартных энтальпий и энтропий ассоциации. Энтальпия ассоциации ΔH^0 положительна, поскольку с увеличением температуры наблюдается рост константы ионной ассоциации. Энтропия ассоциации ΔS^0 изученных ИЖ также больше нуля. Для всех исследованных соединений произведение $T\Delta S^0$ больше ΔH^0. Таким образом, энтропийный фактор $T\Delta S^0$ определяет уменьшение значений энергии Гиббса ассоциации ΔG^0. Следствием этого является повышение константы ассоциации с ростом температуры.

Правило Вальдена–Писаржевского связывает два наиболее важных транспортных свойства раствора электролита – вязкость и электропроводность. Оно гласит, что произведение ионной проводимости на вязкость растворителя при данной температуре для любого однозарядного иона является функцией только ионного радиуса и, таким образом, является постоянной величиной ($\lambda_0\eta$ = const). Для всех изученных в работе ИЖ было рассчитано данное произведение. Вязкость (η, мПа с) чистого растворителя при различных температурах (T, K) находили по уравнению [27]

$$\eta(T) = 2.836 - 0.014T + 1.85710^{-5}T^2. \quad (2)$$

Из данных, представленных в табл. 1, следует, что в температурном интервале 298–323 K величина $\lambda_0\eta$ для растворов ИЖ 1, 2 и 3 в ацетоне составляет 80.1 ± 0.8, 74.1 ± 0.8 и 69 ± 0.7 соответственно. Убыль произведения Вальдена–Писаржевского с увеличением длины алкильного радикала в катионе (при переходе от ИЖ-1 к ИЖ-3) указывает на ослабление ион-дипольных взаимодействий в растворах ацетона для изученных ИЖ. По-видимому, это связано с уменьшением плотности поверхностного заряда катионов тетраалкиламмония при увеличении их размера. Для ИЖ 1 и 2 наблюдается небольшое увеличение произведения с ростом температуры. Можно заключить, что правило Вальдена–Писаржевского выполняется с ошибкой, которая не превышает 3%. Выполнение этого правила для растворов ИЖ в полярных органических растворителях также отмечается в работах [16, 23].

Таким образом, изучена электропроводность разбавленных растворов тетрафторборатов тетраалкиламмония в ацетоне. Установлено, что с ростом температуры в изученном температурном интервале электропроводность растворов ИЖ монотонно возрастает. Также с ростом температуры возрастают константы ионной ассоциации и предельные эквивалентные ЭП. Термодинамические параметры ассоциации указывают на то, что движущей силой данного процесса является энтропийный фактор, который вносит вклад в убыль энергии Гиббса ассоциации. Склонность к образованию ассоциатов для изученных тетрафторборатов уменьшается от бутилтриэтиламмоний катиона к октилтриэтиламмоний катиону. Показано, что для всех изученных соединений в данном температурном интервале выполняется правило Вальдена–Писаржевского (ошибка не более 3%).

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Welton T.* // Chem. Rev. 1999. V. 99. P. 2071. https://doi.org/10.1021/cr980032t
2. *Ohno H.* Electrochemical Aspects of Ionic Liquids. New York: John Wiley and Sons, 2005. 408 p.
3. *Hapiot P., Lagrost C.* // Chem. Rev. 2008. V. 108. P. 2238. https://doi.org/10.1021/cr0680686
4. *Lagrost C., Hapiot P., Vaultier M.* // Green Chem. 2005. V. 7. P. 468. https://doi.org/10.1039/B500839E
5. *Galinski M., Lewandowski A., Stepniak I.* // Electrochim. Acta. 2006. V. 51. P. 5567. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.03.016
6. *Hagiwara R., Hirashige T., Tsuda T., Ito Y.* // J. Electrochem. Soc. 2002. V. 149. P. 1. https://doi.org/10.1149/1.1421606
7. *Tian W., Gao Q., Tan Y., Li Z.* // Carbon. 2017. V. 119. P. 287. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.04.050
8. *Dong X.-L., Wang S.-Q., He B., Li W.-C.* // Microporous Mesoporous Mater. 2017. V. 259. P. 229. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.06.011
9. *Padilha J.C., Basso J., Trindade L.G. et al.*// J. Power Sources. 2010. V. 195. P. 6483. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.04.035
10. *Borra E.F., Seddiki O., Angel R. et al.*// Nature. 2007. V. 447. P. 979. https://doi.org/10.1038/nature05909
11. *Ventura S.P.M., Silva F.A., Quental M.V. et al.*// Chem. Rev. 2017. V. 117. P. 6984. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00550
12. *Borun A., Bald A.* // Ionics. 2016. V. 22. P. 859. https://doi.org/10.1007/s11581-015-1613-x
13. *Papovic S., Gadz S., Bester-rogac M., Vranes M.* // J. Chem. Thermodyn. 2016. V. 102. P. 367. https://doi.org/10.1016/j.jct.2016.07.039
14. *Lam P.H., Tran A.T., Walczyk D.J. et al.* // J. Mol. Liq. 2017. V. 246. P. 215. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.09.070
15. *Timperman L., Galiano H., Lemordant D., Anouti M.* // Electrochem. Commun. 2011. V. 13. P. 1112. https://doi.org/10.1016/j.elecom.2011.07.010
16. *Kalugin O.N., Voroshylova I.V., Riabchunova A.V. et al.* // Electrochim. Acta. 2013. V. 105. P. 188. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.04.140
17. *Журавлев О.Е., Никольский В.М., Ворончихина Л.И.* // ЖПХ. 2013. Т. 86. № 6. С. 881; *Zhuravlev O.E., Nikol'skii V.M., Voronchikhina L.I.* // Russ. J. Appl. Chem. 2013. V. 86. P. 824. https://doi.org/10.1134/S1070427213060062
18. *Safonova L.P., Kolker A.M.* // Russ. Chem. Rev. 1992. V. 61. № 9. P. 959. https://doi.org/10.1070/RC1992v061n09ABEH001009
19. *Lee W.H., Wheaton R.J.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1978. Part 2. V. 74. № 4. P. 743. https://www.doi.org/10.1039/F29787400743
20. *Lee W.H., Wheaton R.J.* // Ibid.1978. Part 2. V. 74. № 8. P. 1456. https://www.doi.org/10.1039/F29787401456

21. *Lee W.H., Wheaton R.J.* // Ibid.1979. Part 2. V. 75. № 8. P. 1128. https://www.doi.org/10.1039/f29797501128

22. *Pethybridge A.D., Taba S.S.* // Ibid.1980. Part 1. V. 76. № 9. P. 368. https://www.doi.org/10.1039/F19807600368

23. *Короткова Е.Н.* Электропроводность и термодинамические характеристики ассоциации двух ионных жидкостей в ацетонитриле и диметилсульфоксиде и закономерности нагрева растворов микроволновым излучением: Дис. ... канд. хим. наук. М.: Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, 2016. 164 с.

24. *Журавлев О.Е.* // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 2. С. 226; *Zhuravlev O.E.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2021. V. 95. № 2. P. 298. https://www.doi.org/10.1134/S0036024421020308

25. *Журавлев О.Е.* // Там же. 2021. Т. 95. № 12. С. 1922; *Zhuravlev O.E.* // Ibid. 2021. V. 95. № 12. P. 2503. https://www.doi.org/10.1134/S0036024421120244

26. *Чумак В.Л., Максимюк М.Р., Нешта Т.В. и др.* // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. 2013. Т. 62. № 2/5. С. 59.

27. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. К.П. Мищенко, А.А. Равделя. Л.: Химия, 1974. 200 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 12, с. 1690–1698

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 544.02:544.03

СТРУКТУРА И КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВЛЕННОЙ СМЕСИ FLiBe В ПРИСУТСТВИИ ТРИТИЯ

© 2023 г. А. Е. Галашев[a,b,*], А. Ф. Анисимов[a], А. С. Воробьев[a]

[a] *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург, Россия*

[b] *Уральский федеральный университет имени первого президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия*

**e-mail: galashev@ihte.uran.ru*

Поступила в редакцию 23.03.2023 г.
После доработки 08.06.2023 г.
Принята к публикации 09.06.2023 г.

Взаимодействие нейтронов как с литием, так и бериллием в жидкосолевых реакторах (ЖСР), использующих в качестве топливной соли FLiBe, приводит к образованию большого количества трития. Тритий, легко проникающий через металлические конструкционные материалы при высоких температурах, представляет радионуклидную опасность. Для решения вопроса безопасности ЖСР необходимо разработать прогностические модели поведения трития в расплавленной фторидной соли. В настоящей работе исследуется самодиффузия атомов трития и фтора, а также изменение структуры расплавленного FLiBe при росте температуры системы от 873 K до 1073 K. Появление трития в системе приводит к увеличению средней энергии межатомных связей как с ростом температуры, так и с повышением концентрации трития в системе. Увеличение температуры также сопровождается формированием более тесного ближнего порядка в окружении атомов трития атомами фтора. Это выражается в формировании высокого первого пика функции радиального распределения $g_{T-F}(r)$, увеличении числа вероятных геометрических соседей, определяемых через многогранники Вороного, и появлении приоритета вращательной симметрии четвертого порядка в окружении атомов трития атомами фтора.

Ключевые слова: диффузия, многогранник, молекулярная динамика, солевой расплав, структура, тритий

DOI: 10.31857/S0044453723120099, **EDN:** EXVLAT

ВВЕДЕНИЕ

Жидкосолевые реакторы (ЖСР) являются перспективным направлением развития ядерной энергетики, так как предлагают высокую эффективность и безопасность, благодаря применению в качестве теплоносителя жидкой соли. Это позволяет избавиться от таких недостатков, характерных для обычных и кипящих водо-водяных реакторов, как давление внутри первого контура и относительно низкая температура закипания теплоносителя. Кроме того, существуют концепты как ЖСР на тепловых, так и на быстрых нейтронах [1, 2]. В качестве охлаждающей жидкости в таких реакторах может использоваться, например, расплав FLiBe который представляет собой бинарную смесь солей LiF и BeF_2. FLiBe обладает химической стабильностью, низкой растворимостью трития, низком давлением паров [3]. Вязкость, плотность и теплоемкость расплавов солей LiF–BeF_2 и LiF–BeF_2 + UF_4 при температуре 700°C была изучена в работах [4, 5]. Природный литий состоит из 7.42% ^{6}Li и 92.58% ^{7}Li. Тритий (^{3}H) образуется в системе вследствие поглощения нейтронов ее элементами. Соответствующие реакции имеют вид:

$$^6\mathrm{Li} + \mathrm{n}\,(\text{тепловой}) \rightarrow {}^4\mathrm{He} + {}^3\mathrm{H},$$

$$^7\mathrm{Li} + \mathrm{n}\,(\text{быстрый}) \rightarrow {}^3\mathrm{H} + {}^4\mathrm{He} + \mathrm{n},$$

$$^9\mathrm{Be} + \mathrm{n}\,(\text{быстрый}) \rightarrow {}^6\mathrm{Li} + {}^4\mathrm{He}.$$

Для тепловых ЖСР первая реакция является определяющей для производства трития, в быстрых же, помимо нее, возможны реакции с ^{7}Li и ^{9}Be, конечными продуктами которых также является ^{3}H. Кроме того, ^{6}Li является хорошим поглотителем нейтронов, из-за чего его присутствие во FLiBe негативно сказывается на безопасности реактора. Выделение трития при облучении в ядерном реакторе образцов FLiBe исследовано в работе [6].

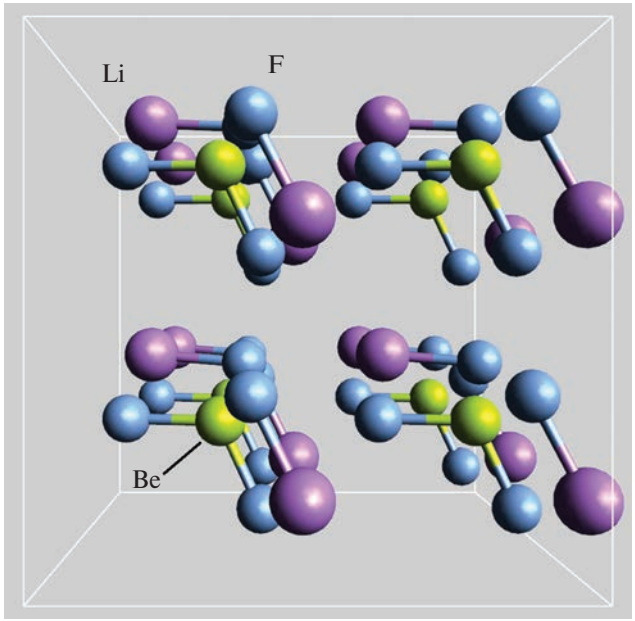


Рис. 1. Начальная структура $LiF–BeF_2$.

Несмотря на очистку, загружаемая в реактор соль все же содержит остаточный ^6Li (~0.005%), который захватывают нейтроны и генерируют нуклиды трития (T). Тритий является радиоактивным изотопом водорода с периодом полураспада 12.32 года. Как правило, тритий существует в химической форме TF и HT, но также может обнаруживаться в виде нейтрального атома T^0 [7]. Растворимость газообразного трития в расплавленной соли мала. Однако при высоких температурах тритий имеет относительно высокую растворимость и коэффициент диффузии в металлических материалах. Следовательно, тритий может проникать из расплавленной соли в первичном контуре во вторичный контур или в атмосферу через трубы теплообменника. Таким образом, HT может диффундировать через металл, вызывая водородное охрупчивание. Была создана и протестировали модель TRIDENT эволюции и диффузии трития [8]. С другой стороны, TF представляется сильным коррозионным реагентом, который разрушает конструкционный металл. Крайне опасным загрязнителем окружающей среды является тритированная вода. Управление содержанием трития в ЖСР имеет первостепенное значение. Для адсорбции TF и HT используется графит. При создании макромодели распространения трития целесообразно рассматривать производство, адсорбцию, коррозию и проникновение трития как обобщенную характеристику переноса трития [9].

Цель настоящей работы – исследовать поведение трития в расплаве FLiBe при высоких температурах методом первопринципной молекулярной динамики, а также рассчитать кинетические, энергетические и структурные характеристики этого солевого расплава, обращая особое внимание на установление ближнего окружения вокруг атомов трития.

КОМПЬЮТЕРНАЯ МОДЕЛЬ

Для моделирования расплава $LiF–BeF_2$ использовалась кубическая ячейка, в которую помещались 8 Be, 16 Li и 32 F атома, т.е. соотношение между компонентами LiF и BeF_2 было равным 66 к 34. Плотность исследуемых систем соответствовала экспериментальным значениям плотности FLiBe при заданных температурах [10]. Структура чистого FLiBe, т.е. системы, не содержащей примесей, представлена на рис. 1. Частицы трития вносились в систему путем замещения одного или двух ионов лития. Моделирование проводилось с применением программного пакета SIESTA [11], основанного на методе использующем атомноцентрированный базисный набор. В пределах радиуса удержания строго ограниченные атомные базисные орбитали представлялись произведениями, полученными умножением числовой радиальной функции на сферическую гармонику. В работе использованы двухэкспоненциальные базисные наборы с учетом поляризации. Используемая схема расчета адаптирует стандартный метод “расщепленной валентности” к устанавливаемым числовым орбиталям, т.е. базисные орбитали могут отражаться линейными комбинациями гауссиан. Задействована версия программы SIESTA-4.0-500. Первопринципное (*ab initio*) молекулярно-динамическое моделирование выполнялось с использованием обобщенного градиентного приближения в форме PBE [12]. Моделирование проводилось с использованием термостата Нозе–Гувера [13] при температурах 873, 973 и 1073 K. Временной шаг был равен 1 фс, а продолжительность расчетов составляла ~1200 временных шагов. Предварительно была выполнена динамическая релаксация системы, которая продолжалась до тех пор, пока изменение полной энергии системы не становилось меньше 0.001 эВ. Плотность трехмерной сетки, используемой для расчета электронной плотности, задавалась с помощью энергии отсечки равной 400 Ry.

Для представленных в работе систем были рассчитаны следующие характеристики:

1. Средняя энергия связей в расплаве:

$$E_b = -\frac{E_{\text{tot}} - \sum E_i N_i}{N},$$

где E_{tot} – полная энергия системы, E_i и N_i – энергия и количество i-частиц в расплаве соответственно (где i = T, Li, F, Be), а $N = \Sigma N_i$ – количество частиц в расплаве.

2. Энергия связей между обнаруженными соединениями трития с остальным расплавом:

$$E_{\mathrm{b}}^{\mathrm{TF}_x} = -(E_{\mathrm{tot}} - E_{\mathrm{tot-TF}_x} - E_{\mathrm{TF}_x}),$$

где, $E_{\mathrm{tot-TF}_x}$ – энергия, рассчитанная для расплава без учета соединения трития, а E_{TF_x} – энергия, рассчитанная для соединения трития без учета расплава.

3. Энергия связи T–F в обнаруженных соединениях трития:

$$E_{\mathrm{b}}^{\mathrm{T-F}} = -\left(E_{\mathrm{TF}} - E_{1\mathrm{T}} - E_{1\mathrm{F}}\right),$$

где E_{TF} – полная энергия, рассчитанная для атомов, составляющих связь T–F, а $E_{1\mathrm{T}}$ и $E_{1\mathrm{F}}$ – энергии, рассчитанные для трития и фтора в газовой фазе.

Коэффициент самодиффузии D атомов определялся из соотношения Эйнштейна, т.е. по наклону зависимости среднего квадрата смещения $\langle \Delta r^2 \rangle$ центра масс однородных атомов от времени

$$D = \frac{1}{6}\lim_{t\to\infty} \langle \Delta r^2 \rangle / t,$$

где расчет $\langle \Delta r^2 \rangle$ выполнялся согласно выражению

$$\langle \Delta r^2 \rangle = \left\langle \frac{1}{N}\sum_{i=0}^{N}\left[r_i\left(t_0 + dt\right) - r_i\left(t_0\right)\right]^2 \right\rangle =$$

$$= \frac{1}{Nn_t}\sum_{i=0}^{N}\sum_{j=0}^{n_t}\left[r_i(t_j + dt) - r_i(t_j)\right]^2,$$

где N – количество атомов определенного сорта, n_t – количество интервалов для определения $\langle \Delta r^2 \rangle$, t_0 и t_j – начальные моменты времени, угловые скобки обозначают усреднение по выбранным равноотстоящим моментам времени.

Парциальная функция радиального распределения определяется как

$$g_{\alpha\beta} = \frac{dn_{\alpha\beta}(r)}{4\pi r^2 dr \rho_\alpha},$$

где $dn_{\alpha\beta}(r)$ – число атомов сорта β в слое dr на расстоянии r от атома сорта α, парциальная плотность компонента α: $\rho_\alpha = V/N_\alpha = V/(Nx_\alpha)$, x_α представляет концентрацию компонента α.

Первое координационное число определяется как [14]

$$n_{\alpha\beta} = 4\pi\rho x_\beta \int_0^{r_{\min}} r^2 g_{\alpha\beta}(r) dr,$$

где ρ – числовая плотность, x_β – концентрация (N_β/N) компонента β, $r_{\min}$ – первый минимум функции $g_{\alpha\beta}(r)$.

Детальная структура окружения трития фтором изучалась методом статистической геометрии, основанном на построении полиэдров Вороного (МВ) [15, 16]. Соседи в виде атомов фтора определяются через грани многогранника, в центре которого находится атом трития. Структурный анализ, основанный на построении МВ дает более полную трехмерную информацию о структуре, чем одномерная функция радиального распределения. Традиционно используемыми топологическими характеристиками служат распределение МВ по числу граней и распределение граней по числу сторон. Первое из них устанавливает вероятность нахождения заданного количества ближайших геометрических соседей вокруг выбранных атомов. В то время как второе указывает вероятность нахождения m-членных структурных колец при наблюдении из центра МВ в направлениях местонахождения ближайших геометрических соседей. Важной метрической характеристикой является угловое распределение ближайших геометрических соседей. При его построении рассматриваются углы θ, заключенные между парами отрезков, соединяющих центр МВ с геометрическими соседями, т.е. вершина угла θ совпадает с центром МВ, а стороны перпендикулярны соответствующим граням. МВ строились для конфигураций, полученных на каждом временном шаге.

Все представленные здесь вычисления были выполнены на гибридном компьютере кластерного типа URAN в Институте математики и механики Уральского отделения Российской академии. В систематически продлеваемых расчетах использовалось разное (от 1 до 5) число процессоров. По отношению к задействованию одного процессора оценочное время выполнения расчета для каждой исследуемой системы составляло приблизительно 500 часов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 1 представлены значения средних энергий связей и средние заряды Малликена атомов, рассчитанные в расплаве $LiF–BeF_2$ в зависимости от температуры и состава расплава. Значения энергий связей в системе “чистый FLiBe” (Pure) постоянны в диапазоне температур от 873 до 1073 K. Замещение одного иона лития на тритий приводит к уменьшению энергии связи от 4.4 до 5.9% в зависимости от температуры рассматриваемой системы. Как видно из табл. 1, для систем, содержащих тритий, с ростом температуры происходит увеличение энергии связи. После передачи зарядов в рассматриваемом солевом расплаве устанавливается состояние с наиболее значительными положительными зарядами у Be. Следующие по величине положительные заряды имеет тритий, а самые низкие заряды присущи

Таблица 1. Средние энергии связи между атомами в системе и средние заряды* Малликена атомов на последнем шаге моделирования в зависимости от температуры расплава и количества трития в системе

Система	T, K	E_b, эВ	Q_{Be}, а.е.	Q_{Li}, а.е.	Q_F, а.е.	Q_T, а.е.
Чистый FLiBe	873	4.230	1.087	0.270	–0.407	–
	973	4.229	1.083	0.269	–0.405	–
	1073	4.229	1.095	0.266	–0.407	–
1T	873	4.419	1.084	0.205	–0.415	0.662
	973	4.441	1.086	0.270	–0.417	0.601
	1073	4.479	1.100	0.268	–0.422	0.675
2T	873	4.600	1.071	0.270	–0.425	0.634
	973	4.629	1.066	0.258	–0.421	0.652
	1073	4.655	1.104	0.259	–0.429	0.641

* Атомной единицей (а.е.) заряда служит единица элементарного заряда.

литию. Отрицательные заряды у F незначительно (максимум на 5%) увеличиваются при добавлении трития к расплаву FLiBe.

На рис. 2 представлены геометрические структуры системы "чистый FLiBe" полученные для температуры 973 K. Во всех рассмотренных беспримесных системах первая координационная сфера бериллия включает в себя четыре атома фтора, образующих треугольную пирамиду (тетраэдр), центром которой является атом бериллия. Координация бериллия в солевом расплаве FLiBe, содержащем тритий, исследовалась в работе [7]. Была показана возможность объединения двух несимметричных тетраэдров, в центре каждого из которых находится атом бериллия, с

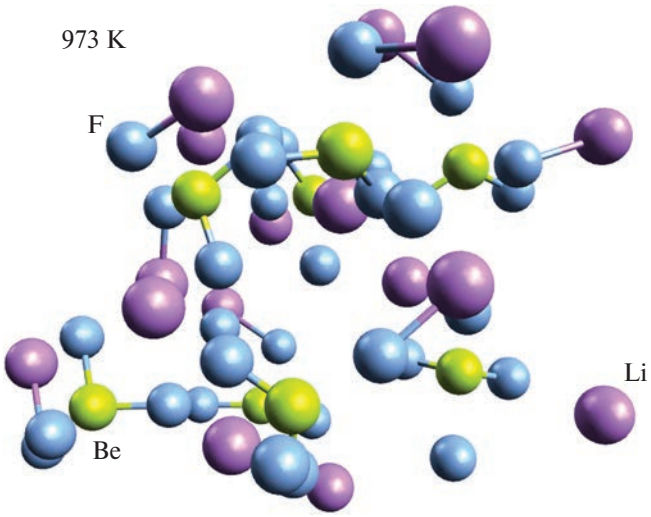


Рис. 2. Геометрическая структура, полученная для системы "чистый FLiBe" при температуре 973 K.

формированием общей вершины. В итоге на каждый атом Be приходилось 3.5 атома F.

Первое координационное число, определенное через парциальную функцию радиального распределения $g_{Li-F}(r)$ изменяется от 4.4 до 4.3 при увеличении температуры солевого расплава ($LiF-BeF_2-T$) с 773 до 1073 K [7]. Мы установили, что в ближнее окружение лития должно попадать от 3 до 6 атомов F с длинами связей от 1.61 до 2.80 Å и средней длиной 2.06 Å. Возможные конфигурации ближнего окружения лития и бериллия представлены на рис. 3. Замена иона лития ионом трития не ведет к изменению геометрических структур, сформированных литием. Однако, полученная в ходе расчетов первая координационная сфера бериллия при внесении в систему трития может сократиться с четырех до трех атомов фтора. Ион $[BeF_3]^-$ образуется вследствие возникновения в расплаве соединения TF, что вызывает выход иона фтора из первой координационной сферы $[BeF_4]^{2-}$. При данном переходе средние длины связей T–F меняются с 1.63 для $[BeF_4]^{2-}$ до 1.56 Å в комплексе $[BeF_3]^-$.

На рис. 4 представлены примеры зависимостей длин связей T–F от времени при температуре 973 K. Верхняя зависимость отражает изменение во времени длины связи атома трития с постоянно находящимся вблизи него атомом фтора. Две нижние зависимости показывают замену одного соседствующего атома фтора на другой. В этом случае один из них удаляется от атома трития перед моментом времени 600 фс, а другой, напротив, начиная с этого момента времени, приближается к нему. Амплитуды колебаний длины связи для постоянного соседа оказываются значительно меньше, чем для покидающего и вновь приобретенного соседа.

Было получено следующее количество временных зависимостей длин связи T–F: 3 – для систем, содержащих один атом трития и 6 – для систем, содержащих 2 атома трития. Во всех случаях поведение длин связей во времени оказывается различным. Однако исходя из полученных данных можно выделить три средних длины связей 1.05, 1.2 и 1.5 Å. Этим характеристикам соответствуют следующие диапазоны колебаний длин связей: от 0.86 до 1.15 Å, от 1 до 1.3 Å и от 1.3 до 1.7 Å. Основываясь на полученных данных, сделаны предположения о существовании соединений $[TF_2]^-$ и TF, представленных на рис. 5. Соединение TF имеет длину связи T–F ~1 Å, а соединения $[TF_2]^-$ могут быть двух видов: с равными длинами связей T–F (~1.2 Å) и с различными длинами связей T–F (~1 Å и ~1.5 Å). В соединении $[TF_2]^-$ с одинаковыми длинами связи энергия каждой связи составляет ~3.65 эВ. При переходе к соединению $[TF_2]^-$ с различными длинами

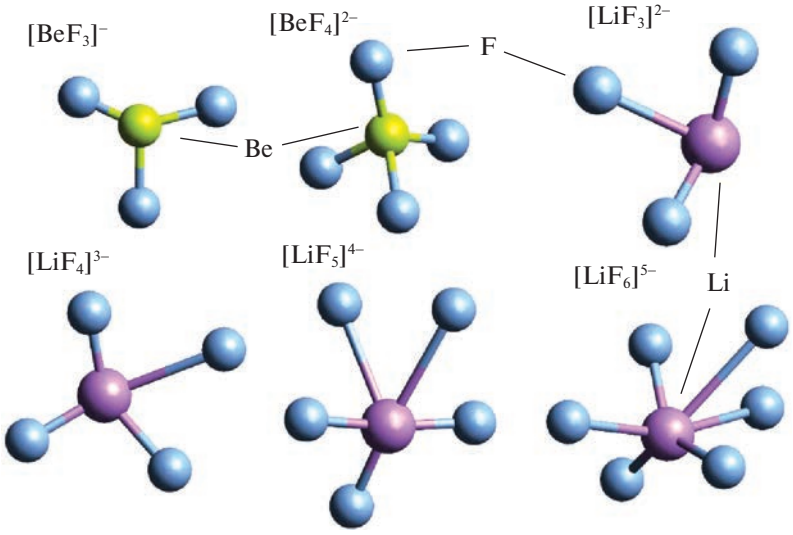


Рис. 3. Геометрические структуры первых координационных сфер бериллия и лития.

связи происходит изменение в энергии данных связей, так более длинная связь обладает энергией ~2.18 эВ, а короткая ~5.24 эВ. При этом возможен дальнейший переход от соединения $[TF_2]^-$ с различными длинами связей к соединению TF. Когда около атома трития удерживается один атом фтора, образуется устойчивое соединение TF с энергией связи ~5.37 эВ. Вместе с тем, соединение TF имеет отрицательную энергию связи (–318.9 эВ) с расплавом, что указывает на выделение TF в виде газа.

Средние квадраты смещений атомов трития и фтора, полученные при температурах 873 и 1073 K, показаны на рис. 6. Как видно из рисунка, для атомов F зависимость $\langle(\Delta r)^2\rangle(t)$ близка к линейной при всех исследуемых температурах (зависимость $\langle(\Delta r)^2\rangle(t)$ при $T = 973$ K на рисунке не показана). В то же время, возрастающую во времени зависимость $\langle(\Delta r)^2\rangle(t)$ для атомов трития нужно аппроксимировать линейной зависимостью, чтобы определить соответствующий коэффициент самодиффузии. В работах [17, 18] было показано, что локализированный заряд замедляет динамику ионов в ионных жидкостях и солевых расплавах. Другими словами, величина заряда иона оказывает существенно более сильное влияние на коэффициент самодиффузии ионов, чем их масса. Рассчитанные коэффициенты самодиффузии атомов T и F для системы FLiBe + 2T представлены в табл. 2. Видно, что коэффициенты самодиффузии атомов T и F увеличиваются с ростом температуры. При этом рост D для более легких атомов T происходит значительно быстрее. При этом подвижность ионов в первую очередь определяется их индуцированным зарядом [19], который у трития выше, чем у фтора.

В работе [19] был измерен коэффициент диффузии трития в солевом расплаве FLiBe в температурном диапазоне 773–973 K. В процессе эксперимента тритий пребывал как в молекулярной форме T_2, так и в атомарной форме. Кроме того, он мог связываться с ионами T^+ и BeF_4^-, либо формировать соединение HT, либо какое-либо другое соединение Температурная зависимость эффективного коэффициента диффузии была представлена выражением:

$$D\left[\frac{\text{м}^2}{\text{с}}\right] = 9.3\times10^{-7}\exp\left(-\frac{42154}{RT}\right),$$

где $R = 8.31$ Дж/моль K – молярная газовая постоянная.

Экспериментальные значения эффективного коэффициента диффузии трития из работы [20] также приведены в табл. 2. В отличие от экспериментальных эффективных значений D, когда три-

Таблица 2. Рассчитанные и экспериментальные коэффициенты самодиффузии (в единицах 10^{-5} см^2/с) атомов T и F, а также T_2 и TF в расплаве FLiBe

Атом	873 K	973 K	1073 K
T	1.95	7.60	10.5
T_2 [15]	2.79	5.07	8.25*
T_2 [16]	1.00	6.30	11.35
F	5.8	6.4	8.8
TF [16]	0.95	3.0	6.30

* Экстраполированное значение, полученное из зависимости $D(T)$ при более низких температурах.

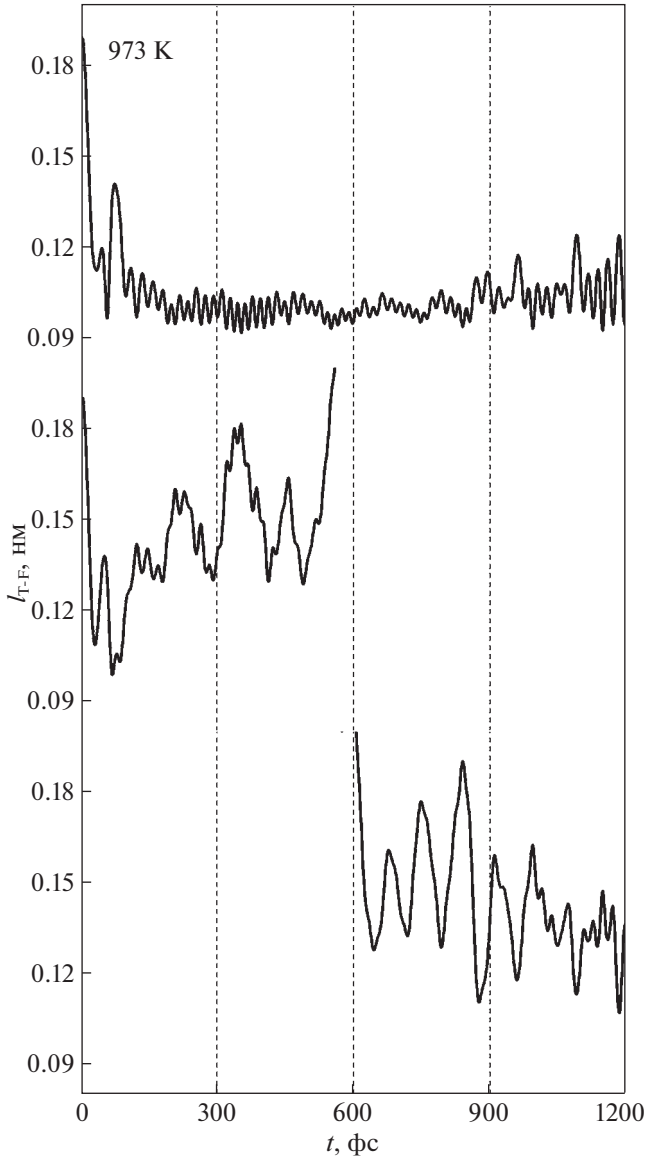


Рис. 4. Изменение длин связей T–F (l_{T-F}) в зависимости от длины расчета при температуре 973 K, показанные на графике зависимости относятся к трем атомам фтора.

тий диффундировал через никелевую пластинку, в компьютерной модели тритий всегда присутствовал в атомарной форме. Поэтому при высоких температурах (973 и 1073 K) расчетные значения выше экспериментальных.

Значения коэффициентов самодиффузии молекул T_2 и соединения TF были рассчитаны методом равновесной молекулярной динамики и также представлены в табл. 2 [20]. Рассчитанный коэффициент самодиффузии для T_2 оказался в среднем в 2.5 раза больше, чем для TF. Это можно объяснить корреляциями в размещении TF с комплексами фторида бериллия и фтором в моделируемой смеси. Температурная зависимость рассчитанных значений D для T_2 и TF представляется выражениями

$$D[10^{-5}\ \text{см}^2/\text{с}] = -44.1694 + 0.0517 \times T\ [\text{K}]$$

и

$$D[10^{-5}\ \text{см}^2/\text{с}] = -16.7199 + 0.0202 \times T\ [\text{K}],$$

соответственно.

Парциальные функции радиального распределения $g(r)_{T-F}$ и $g(r)_{T-FLiBe}$ во многом похожи как для системы “один атом T во FLiBe”, так и для системы “два атома T во FLiBe”. Это связано с тем, что атомы трития оказываются окруженными преимущественно атомами фтора, а остальные атомы находятся от атомов T на значительном расстоянии и в основном оказывают влияние на формирование второй координационной сферы. Первое координационное число n_{T-F} для систем, содержащих тритий, незначительно уменьшалось с ростом температуры и составляло от 2.13 до 1.86. Функция $g(r)_{T-F}$, полученная для системы 2T + + FLiBe при температурах 873 и 1073 K показана на рис. 7. Особенностью этих функций является то, что высота первого пика возрастает с ростом температуры, а его местоположение незначительно (на 0.005 нм) смещается в сторону меньших расстояний. Не типичное поведение первого пика функции $g(r)_{T-F}$ связано с усилением химического связывания атомов T и F с ростом температуры. Другими словами, температура здесь является основным параметром, определяющим разность химических потенциалов ($\Delta\mu$) между продуктами и реагентами, которая выступает в качестве движущей силы реакции между T- и F-атомами. Эта связь часто представляется в лите-

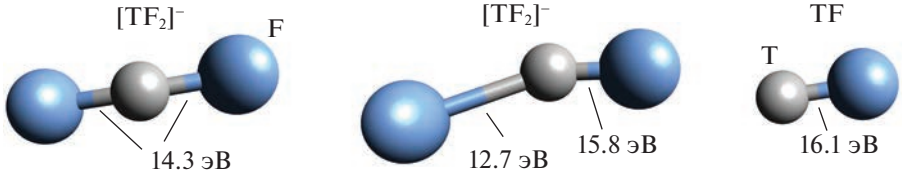


Рис. 5. Форма полученных соединений трития в системе.

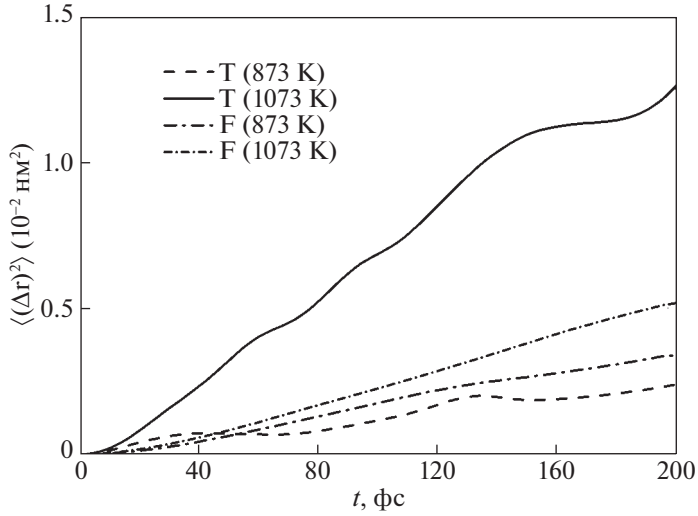


Рис. 6. Средний квадрат смещения атомов в системе FLiBe + 2T при температурах 873 и 1073 K.

ратуре как связь между термодинамикой и кинетикой и выражается уравнением Михаэлиса–Ментен [21]:

$$\Delta\mu = -RT\ln(J^+/J^-),$$

где R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура, J^+, J^- – потоки (скорости) реакций, протекающих в прямом и обратном направлении, так что фактическая скорость реакции определяется как $J = J^+ + J^-$.

Ближний порядок в солевом расплаве, отражаемый многогранниками Вороного, распространяется на расстояния, превышающие внешний радиус первой координационной сферы [22]. Другими словами, грани МВ образуются от сосе-

дей, формирующих не только первую, но частично и вторую координационную сферу. В данном случае представляет интерес исследовать размещение атомов F вокруг атомов трития. На рис. 8 представлено распределение гибридных МВ по числу граней для системы FLiBe + 2T при температурах 873 и 1073 K. Гибридные МВ строились вокруг атомов T, а окружением, дающим грани МВ служили атомы F. Как видно из рисунка максимум n-распределения, полученного при 873 K, приходится на $n = 8$, в то время как при 1073 K местоположение максимума соответствует значению $n = 9$. Таким образом, создание более благоприятных условий для диффузии, т.е. увеличение температуры и уменьшение плотности расплава,

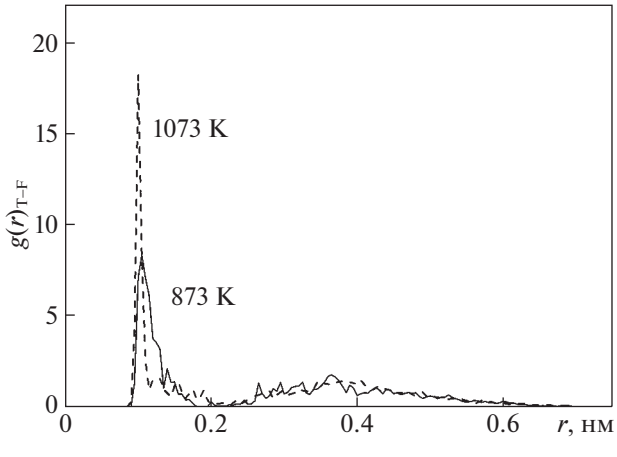


Рис. 7. Парциальная функция радиального распределения $g(r)_{T-F}$ для системы FLiBe + 2T при температурах 873 и 1073 K.

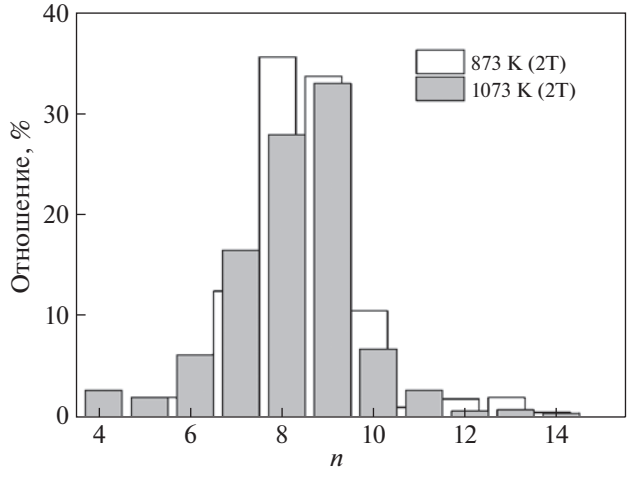


Рис. 8. Распределение многогранников Вороного по числу граней в случае построения МВ для атомов трития, окруженных только атомами фтора, при температурах 873 и 1073 K.

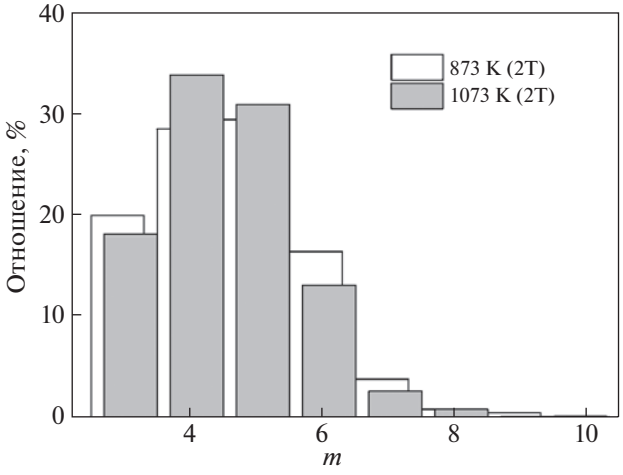


Рис. 9. Распределение граней многогранников Вороного по числу сторон в случае построения МВ для атомов трития, окруженных только атомами фтора, при температурах 873 и 1073 K.

увеличило вероятность более значительного окружения атомов трития атомами фтора.

С ростом температуры распределение атомов F вокруг атомов T становится все более упорядоченным и предсказуемым. В частности, в распределении МВ граней по числу сторон совместная доля наиболее вероятных четырех- и пятисторонних граней увеличилась с 58.1 до 65.0% при увеличении температуры системы от 873 K до 1073 K (рис. 9). Кроме того, при 1073 K доля четырехугольных граней (34%) превысила долю пятиугольных граней (31%). Другими словами, присущая кристаллу вращательная симметрия четвертого порядка стала преобладать над симметрией пятого порядка, свойственной для неупорядоченных систем. В то же время, доля граней с числом сторон $m \geq 6$ при увеличении температуры от 873 K до 1073 K сократилась на 5%.

Распределение углов θ, образованных парами F геометрических соседей с атомом трития, находящимся в вершине этого угла, показано на рис. 10. Представленные на рисунке θ-распределения получены для системы FLiBe + 2T при температурах 873 и 1073 K. Максимумы θ-распределений приходятся на углы θ, равные 60° (873 K) и 70° (1073 K). Именно под такими углами чаще всего можно наблюдать расположения пар атомов фтора из центра атома трития. Расширение наиболее вероятного угла θ коррелирует с увеличением числа ближайших геометрических соседей из атомов фтора, окружающих атом трития. Куполообразная форма обоих распределений, хотя и с изрезанным внешним контуром, указывает на преимущественную нерегулярность размещения атомов F вокруг атома трития [18].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе выполнено моделирование расплавленной соли $LiF–BeF_2$ при соотношении составляющих ее компонентов 66 : 34% и наличии включений трития в температурном диапазоне $873 \leq T \leq 1073$ K. Показано, что пока не установились прочные связи между тритием и фтором, т.е. атом T диффундирует отдельно от атомов F, коэффициент самодиффузии трития

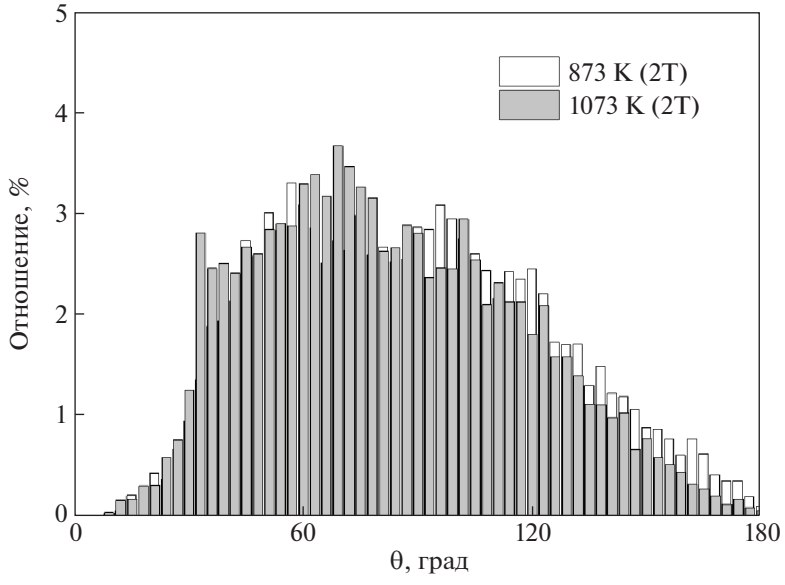


Рис. 10. Угловое распределение ближайших геометрических соседей из атомов фтора, окружающих атомы трития при температурах 873 и 1073 K.

растет с температурой быстрее, чем коэффициент D для фтора. Рост температуры способствует сближению атомов T и F и формированию более стабильного ближнего упорядочения атомов F вокруг атома T. Исследована передача заряда между атомами в системе. Замещение лития тритием в системе ведет к увеличению средней энергии всех связей и может повлечь за собой переход от ионного комплекса $[BeF_4]^{2-}$ к комплексу $[BeF_3]^-$. Установлены три возможных состояния трития в рассматриваемой системе: TF и два соединения $[TF_2]^-$ и возможность перехода между этими состояниями.

Понимание механизмов взаимодействия трития с расплавом FLiBe важно для разработки технологии снижения образования соединений трития в работающем ЖСР, а также создания условий для безопасного высвобождения накопленного трития.

Работа выполнена по теме гос. задания № 122020100205-5 (FUME-2022-0005) и в рамках соглашения № 075-03-2022-011 от 14.01.2022 (FEUZ-2020-0037).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Yu S.H., Liu Y.F., Yang P. et al.* // NUCL. SCI. TECH. 2021. V. 32. № 9. https://doi.org/10.1007/s41365-020-00844-0
2. *Nasser S.A., Shayan M.E., Ghasemzadeh F. et al.* Nuclear Power Plants – The Processes from the Cradle to the Grave, 2021, 166 c. https://doi.org/10.5772/intechopen.90939
3. *Shishido H., Yusa N., Hashizume H. et al.* // Fussion Sci. Technol. 2017. V. 68. P. 669–673. https://doi.org/10.13182/FST14-975
4. *Redkin A., Khudorozhkova A., Il'ina E. et al.* // J. Mol. Liq. 2021. V. 341. P. 117215. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117215
5. *Tkacheva O.Yu., Rudenko A.V., Kataev A.A. et al.* // RUSS J NON-FERR MET+. 2022. V. 63. P. 272–283. https://doi.org/10.3103/S1067821222030117
6. *Dolan K., Zheng G., Sun K. et al.* // Prog. Nucl. Energy. 2021. V. 131. P. 103576. https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2020.103576
7. *Wang H., Yue B., Yan L. et al.* // J. Mol. Liquids 2022. V. 345. № 117027. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117027
8. *Stempien J.D., Ballinger R.G., Forsberg C.W.* // Nucl. Eng. Design 2016. V. 310. P. 258–272. https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2016.10.051
9. *Qin H., Wang C., Zhang D. et al.* // Prog. Nucl. Energy 2019. V. 117. № 103064. https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2019.103064
10. *Cantor S., Ward W.T., Moynihan C.T.* // J. Chem. Phys. 1969. V. 50. P. 2874.
11. *Soler J.M., Artacho E., Gale J.D. et al.* // J. Phys. Condens. Matter. 2002. V. 14. P. 2745. https://doi.org/10.1088/0953-8984/14/11/302
12. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 3865.
13. *Nose S.* // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. P. 511.
14. *Karki B.B., Bhattari D., Stixrude L.* // Phys. Rev. 2006. V. 73. № 174208.
15. *Галашев А.Е.* // ЖФХ 2022. Т. 96. № 12. С. 1815. [Galashev A.E. Rus. J. Phys. Chem. A, 2022. V. 96. P. 2748.]
16. *Galashev A.Y., Zaikov Yu.P.* // J. Appl. Electrochem. 2019. V. 49. P. 1027–1034.
17. *Philippi F., Welton T.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2021. V. 23. P. 6993–7021. https://doi.org/10.1039/D1CP00216C
18. *Galashev A.Y.* // Appl. Sci. 2023. V. 13. P. 1085. https://doi.org/10.3390/app13021085
19. *Calderoni P., Sharpe P., Hara M. et al.* // Fusion Eng. Design 2008. V. 83. P. 1331–1334. https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2008.05.016
20. *Lam S.T., Li Q.-J., Mailoa J. et al.* // J. Mater. Chem. A. 2021. V. 9. P. 1784–1794. https://doi.org/10.1039/D0TA10576G
21. *Pekar M.* // ChemPhysChem. 2015. V. 16. P. 884–885. https://doi.org/10.1002/cphc.201402778
22. *Galashev A.Y.* // Nucl. Eng. Technol. 2023. https://doi.org/10.1016/j.net.2022.12.029

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 12, с. 1699–1706

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 66.021.3

ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ И ДИНАМИКИ СОРБЦИИ ЦЕЛЕВОЙ МОЛЕКУЛЫ ГЛЮКОЗЫ МОЛЕКУЛЯРНО ИМПРИНТИРОВАННЫМ ПОЛИМЕРОМ

© 2023 г. И. С. Гаркушина[a],*, А. С. Панюта[a]

[a]*Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, 199004, Россия*

**e-mail: irin-g16@yandex.ru*

Поступила в редакцию 05.04.2023 г.
После доработки 21.06.2023 г.
Принята к публикации 23.06.2023 г.

Исследовано влияние импринтирования полимерной матрицы на основе этиленгликоль диметакрилата на кинетику и динамику связывания целевой молекулы глюкозы. Установлен вклад акта адсорбции в кинетику сорбции целевого сорбтива молекулярно импринтированным полимером. Выявлено смешаннодиффузионное лимитирование массопереноса и совместная адсорбция молекул глюкозы при сорбции как импринтированными, так и неимпринтированными полимерными гранулами. Показано увеличение скорости связывания и доступности сорбционных центров импринтированного полимера, а также реализация регулярного режима фронтальной сорбции.

Ключевые слова: массоперенос, регулярный режим, молекулярный импринтинг, полимерные сорбенты, кинетика сорбции, динамика сорбции

DOI: 10.31857/S0044453723120117, **EDN:** YQKQZR

ВВЕДЕНИЕ

Метод молекулярного импринтинга позволяет создавать в полимерной матрице аффинные сорбционные центры комплементарные молекуле целевого сорбтива (темплата), моделируя структуру природных рецепторов, тем самым обеспечивая их биоспецифичность и высокую селективность [1–5]. Однако при исследовании молекулярно импринтированных полимерных сорбентов (МИП) в основном внимание уделяется методам синтеза, величинам сорбционных емкостей, значениям параметра селективности и импринтинг фактора [6–8]. В то же время важной составляющей сорбционного процесса является массоперенос молекул сорбтива, который зависит от многих факторов, таких как размер гранул, природа сорбционных центров, температура среды и т.д. Однако особенности массопереноса молекул сорбтива в МИП остаются малоизученными.

Одновременно знание закономерностей массопереноса и связывания молекул сорбтива внутри полимерной матрицы является основой для создания одноактного метода извлечения целевых молекул из многокомпонентных смесей. При этом решение проблемы масштабирования лабораторного динамического сорбционного процесса извлечения целевого объекта из многокомпонентной смеси заключается в определении условий осуществления регулярного режима сорбции целевого сорбтива. Поэтому также актуальной задачей является определение влияния импринтирования полимерной матрицы на регулярность режима сорбции.

Целью данного исследования являлось выявление влияния импринтирования молекулами глюкозы полимерной матрицы на основе этиленгликоль диметакрилата на кинетику и динамику связывания целевой молекулы.

В качестве молекулы целевого объекта была выбрана глюкоза, поскольку она является гидрофильным гидроксиальдегидом, способным к образованию водородных связей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Глицерин (97%, Вектон, Санкт-Петербург), этиленгликоль диметакрилат (ЭГДМА, 98%, Aldrich, Германия), динитрил-2-азобисизомасляной кислоты (ДАК, 99%, Реахим Санкт-Петербург), NaCl (99%, Реахим, Санкт-Петербург), глюкоза (99%, Вектон, Санкт-Петербург).

Таблица 1. Физико-химические свойства полимеров на основе ЭГДМА [9]

Сорбент	$K_{наб}$	$\rho_н$, г/см^3
КП	1.1	0.70
МИП	1.5	0.29

Синтез молекулярно импринтированных полимерных сорбентов

По ранее разработанной методике в ИВС РАН [9] были синтезированы полимерные сорбенты: МИП при введении в полимеризационную смесь глюкозы в количестве 4 мас. % (МИП) и контрольный неимпринтированный полимер (КП) – без введения молекул темплата. Синтез осуществлялся следующим образом: в трехгорлую колбу объемом 250 мл, снабженную механической мешалкой, был введен глицерин (100 мл), в котором для синтеза МИП была растворена глюкоза (4 г), далее был введен ЭГДМА в количестве 25 мас. % (31.5 г). Смесь барботировалась аргоном при постоянном перемешивании и температуре 70°С. В качестве инициатора использовался ДАК в количестве 0.5 мас. % (0.16 г) от количества мономера. После образования твердой фазы (~через 30 мин) полимеризационная смесь выдерживалась на водяной бане при постоянной температуре в течение 4–5 ч. Для удаления олигомеров и остаточных мономеров полученные полимеры были промыты несколько раз водой и этиловым спиртом. Вымывание остаточных мономеров ЭГДМА контролировали спектрофотометрически при $\lambda = 210$ нм. Экстракцию глюкозы из полимерной сетки осуществляли в аппарате Сокслета смесью вода–этанол (1 : 1), контроль осуществляли о-толуидиновым методом с учетом материального балланса. Затем полимер высушивали до постоянного веса. В результате были получены стекловидные сферические гранулы хорошо сшитые и устойчивые к изменению pH. Выход конечного продукта составил около 98%.

Используемый мономер способен к взаимодействию с молекулами глюкозы путем водородных и/или Ван-дер-Ваальсовых связей. Однако по отдельности эти межмолекулярные взаимодействия настолько слабы, что могут создать только очень слабое сродство полимера к молекулам темплата. В результате молекула глюкозы не будет прочно связываться полимерной матрицей. В совокупности же, при формировании импринтированной ячейки, данные силы способны создать более сильное сродство сорбционных центров, что может привести к улучшению сорбционных свойств МИПа.

Для исследования физико-химических и сорбционных свойств полимеров использовали фракцию с размером гранул 160–315 мкм.

Насыпную плотность $\rho_н$ сорбентов определяли весовым методом путем взвешивания на аналитических весах 1 см^3 сорбента. Данная величина включает в себя истинную плотность сорбентов, пустоты (пористость) и межчастичное пространство.

Коэффициент набухания $K_{наб}^{вода}$ сорбентов определяли как отношение между объемом набухшего в течение 24 ч в дистиллированной воде сорбента $V_{наб}$ (мл) к объему сухого сорбента $V_{сух}$ (мл). Физико-химические свойства исследуемых полимеров представлены в табл. 1.

Кинетика сорбции глюкозы

Кинетика сорбции глюкозы КП и МИП исследовалась на фракциях полимеров диаметром 80–100 мкм, 100–160 мкм и 160–315 мкм в статических условиях. С этой целью навески определенных фракций КП и МИП взвешивали на аналитических весах (50 мг) и помещали в стеклянные химические стаканы с физиологическим раствором до установления равновесного набухания. Затем вводили по 50 мл физиологического раствора глюкозы с начальной концентрацией 6 ммоль/л. В ходе эксперимента при непрерывном перемешивании через определенные промежутки времени отбирали пробы по 1 мл до достижения насыщения сорбента. Эксперимент проводился при комнатной температуре.

Концентрацию глюкозы в растворе определяли спектрофотометрическим методом по цветной реакции с пикриновой кислотой, протекающей с образованием пикраминовой кислоты в результате восстановления сахаром группы NO_2 до NH_2 [10]. Интенсивность образовавшейся окраски пропорциональна количеству определяемого сахара в испытуемом растворе препарата. Для количественного определения глюкозы по продукту реакции с пикриновой кислотой метод оптимизировали с использованием метода добавки. Для этого к испытуемым пробам и к раствору сравнения был добавлен раствор глюкозы с концентрацией 1 мг/мл в количестве 1 мл. Затем к каждой пробе (1 мл) добавили 1 мл 1% раствора пикриновой кислоты, 3 мл 20% раствора Na_2CO_3. Аналогично был приготовлен раствор сравнения: для этого вместо пробы использовали физиологический раствор. Все пробирки выдерживали 8 мин в кипящей водяной бане. После охлаждения до комнатной температуры измеряли оптическую плотность при длине волны 550 нм на спектрофотометре СФ-256 УВИ. Измерения проводили в кварцевых кюветах размером 10 мм × 10 мм. Калибровочная кривая сохраняла линейность до концентрации глюкозы 1 мг/мл.

Сорбционная емкость сорбентов (q_{eq}, ммоль/кг) была рассчитана согласно формуле:

$$q_{eq} = \frac{(C_0 - C_{eq})V}{m},$$

где C_0 и C_{eq} – исходная и равновесная концентрации глюкозы в растворе, соответственно, ммоль/л; V – объем раствора, мл; m – масса сухого сорбента, г.

Степень завершенности сорбционного процесса, т.е. заполнения сорбционных центров полимера, рассчитывалась согласно формуле:

$$F = q_t/q_{eq},$$

где q_t и q_{eq} – сорбционная емкость сорбента в момент времени t и при достижении равновесия соответственно.

Для анализа влияния импринтирования полимерной матрицы импринтинг факторы (*IF*), характеризующие количество импринт-сайтов, участвующих во взаимодействии с молекулами сорбата, были рассчитаны согласно следующему уравнению:

$$IF = q_{eq}^{MIP}/q_{eq}^{CP},$$

где q_{eq}^{MIP} и q_{eq}^{CP} равновесные емкости сорбции глюкозы на МИП и на КП, соответственно.

Анализ экспериментальных кинетических кривых сорбции глюкозы на исследуемых полимерах осуществлялся методом нелинейной регрессии посредством теоретических моделей кинетики связывания: диффузионной моделью Бойда [11], адсорбционными моделями псевдопервого (модель Лагегрена) [12, 13] и псевдовторого (модель Хо и Макей) [14] порядков, с помощью программы OriginProLab при использовании алгоритма Levenberg Marguardt.

При преобладании внутренней диффузии в массопереносе молекул сорбтива уравнение гомогенной модели Бойда имеет вид [11]:

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2}\sum_{n=1}^{n=\infty}\frac{1}{n^2}\exp(-\bar{D}n^2\pi^2 t/r_0^2),$$

где F – доля насыщения сорбента сорбтивом, являющаяся функцией параметра $\bar{D}t/r_0^2$; $\bar{D}$ – эффективный коэффициент диффузии, см^2/с; t – время, в течение которого достигается величина F; r_0 – средний радиус зерна сорбента, см; n – число слагаемых – целые числа 1,2,3...; отношение $B_{inter} = \bar{D}\pi^2/r_0^2$ – кинетический коэффициент.

В случае преобладания внутридиффузионного характера лимитирования кинетики сорбции целевой молекулы наблюдается линейная зависимость Bt от t. Если зависимость не является прямолинейной, то лимитирующей стадией скорости адсорбции будет пленочная (внешняя) диффузия. Величины Bt рассчитаны для любых степеней завершенности процесса F и определяются по соответствию экспериментальным значениям F [11].

В случае преобладания внешнедиффузионного характера лимитирования кинетики сорбции целевого компонента на сферических частицах выполняется следующая зависимость:

$$\ln(1 - F) = -\frac{3DC_{eq}}{r_0\delta q_t}t,$$

где D – коэффициент диффузии вещества через пленку жидкости толщиной δ, покрывающей гранулу сорбента; q_t – концентрация сорбата в сорбенте; отношение $B_{exter} = -3DC_0/(r\delta q_t)$ – кинетический коэффициент. Линейная зависимость $-\ln(1 - F) = f(t)$ свидетельствует в пользу пленочной (внешней) диффузии.

Оценку линейности зависимостей $-\ln(1 - F) = f(t)$ и $Bt = f(t)$ осуществляли путем линейной регрессии в программном обеспечении OriginProLab согласно коэффициентам корреляции (R^2) и суммам квадратов оценок ошибок (*RSS*). Коэффициент R^2 используется для анализа степени соответствия теоретической модели экспериментальным данным, его значение варьируется от 0 до 1 [13]. Если значения R^2 стремятся к единице, то теоретические модели наиболее соответствуют экспериментальным кривым. Для линейной регрессии при наибольшем соответствии экспериментальных значений теоретическим *RSS* близок к 0. Высокое значение *RSS* указывает на значительное несоответствие экспериментальных и теоретических данных. Следовательно наиболее подходящей моделью будет являться модель, при аппроксимации которой будет наблюдаться наименьшее значение *RSS*, а также значение R^2 будет стремиться к 1.

С целью исследования взаимодействия сорбат–сорбент кинетика сорбции глюкозы была исследована с помощью модели Лагегрена (модели псевдопервого порядка) [12, 13]. Уравнение Лагегрена описывает сорбцию из жидкой среды твердыми сорбентами, и может быть представлено в виде:

$$dq_t/dt = k_1(q_{eq} - q_t),$$

где k_1 – константа скорости псевдопервого порядка для кинетической модели (мин$^{-1}$). При интегрировании с граничными условиями от $t = 0$ до $t = t$ и $q_t = 0$ до $q_t = q_t$ уравнение принимает следующий вид:

$$\lg(q_{eq} - q_t) = \lg(q_{eq}) - \frac{k_1}{2.303}t.$$

Таблица 2. Равновесные сорбционные емкости и *IF* исследуемых сорбентов

Сорбент	Фракция, мкм	q_{eq}, ммоль/г	*IF*
КП	80–100	1.69 ± 0.03	–
	100–160	1.23 ± 0.03	–
	160–315	1.44 ± 0.03	–
МИП	80–100	5.27 ± 0.06	3.11 ± 0.07
	100–160	5.31 ± 0.06	4.32 ± 0.12
	160–315	5.27 ± 0.06	3.66 ± 0.09

Следовательно, по углу наклона (*Slope*) при линеаризации зон массопереноса кинетических кривых в координатах псевдопервого порядка можно определить константы скоростей связывания молекул глюкозы сорбционными центрами исследуемых полимеров. Линейность зависимостей также оценивали по значениям коэффициентов корреляции R^2, полученных при осуществлении линейной регрессии в программном обеспечении OriginProLab.

Модель Хо и Маккей [14] учитывает не только взаимодействия сорбат–сорбент, но и межмолекулярные взаимодействия между молекулами сорбата и описывается уравнением:

$$dq_t/dt = k_2(q_{eq} - q_t)^2.$$

Линеаризованная форма уравнения имеет вид:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{eq}^2} + \frac{t}{q_{eq}},$$

где k_2 – константа скорости сорбции модели псевдовторого порядка (мин$^{-1}$); t – время (мин). Определение q_{eq} и k_2 осуществлялось графически с помощью линеаризованной формы уравнения в координатах $t/q_t - t$ по тангенсу угла наклона (*Slope*) и свободному члену (*Intersept*) линейной зависимости.

Кроме того, модель псевдовторого порядка позволяет определить начальную скорость сорбции (ммоль/(г мин)):

$$h = k_2 q_{eq}^2.$$

Динамика сорбции глюкозы

Динамику сорбции глюкозы изучали с использованием стеклянных колонок, заполненных сорбентами КП и МИП. Внутренний диаметр колонок – 1.2 см. Колонки набивали сорбентами в набухшем состоянии. Для набухания сорбенты КП и МИП были помещены в стеклянные стаканы, заполненные раствором 0.9% NaCl, до установления равновесия. Набухшими гранулами сорбентов заполняли стеклянные колонки (H = = 3 см), а затем промывали физиологическим раствором до равномерного распределения гранул в сорбционном слое. Эксперименты по исследованию сорбции целевого компонента в динамических условиях проводили с постоянной скоростью протекания подвижной фазы 0.2 мл/мин и концентрацией 15 ммоль/л. Для построения фронтальных динамических кривых пробы (2 мл) на выходе из колонок отбирали через равные интервалы времени. Концентрацию глюкозы в пробах определяли спектрофотометрическим методом (в соответствии с методикой определения глюкозы по цветной реакции с пикриновой кислотой).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Влияние размера гранул КП и МИП на массоперенос молекул глюкозы

Исследование влияния размера гранул полимерных сорбентов на кинетику связывания глюкозы позволит выявить изменение массопереноса молекул глюкозы к специфичным сорбционным центрам импринтированного полимера по сравнению с его контрольным аналогом.

Кинетические кривые сорбции глюкозы на КП указывают на быстрое насыщение ~50% сорбционных центров (рис. 1а), что свидетельствует о их легкой доступности. При этом массоперенос молекул глюкозы к глубокорасположенным сорбционным центрам КП затруднен, т.к. на кривых присутствует плато (рис. 1а). Импринтирование полимерной матрицы привело к увеличению количества доступных сорбционных центров до ~80% вне зависимости от размера гранул, о чем также свидетельствует их быстрое насыщение (рис. 1б). При этом схожий характер кинетических кривых (рис. 1б) сорбции глюкозы МИП также свидетельствует о практически одинаковом массопереносе молекул глюкозы и распределении сорбционных центров в толще гранул вне зависимости от их размера. Следовательно, импринтирование полимерной матрицы приводит к улучшению доступности сорбционных центров и массопереноса молекул целевого сорбтива к ним.

Влияние импринтирования полимерной матрицы на связывание целевого объекта традиционно оценивается по импринтинг фактору (*IF*). Наибольшим *IF* обладала фракция МИП 100–160 мкм (табл. 2), что указывает на большее количество импринтированных сорбционных центров в матрице по сравнению с гранулами других размеров. Однако значения сорбционных емкостей различных фракций МИП были равны. Отсутствие корреляции между этими взаимосвязанными величинами обусловлено вкладом значений сорбционных емкостей КП, используемых при расчете.

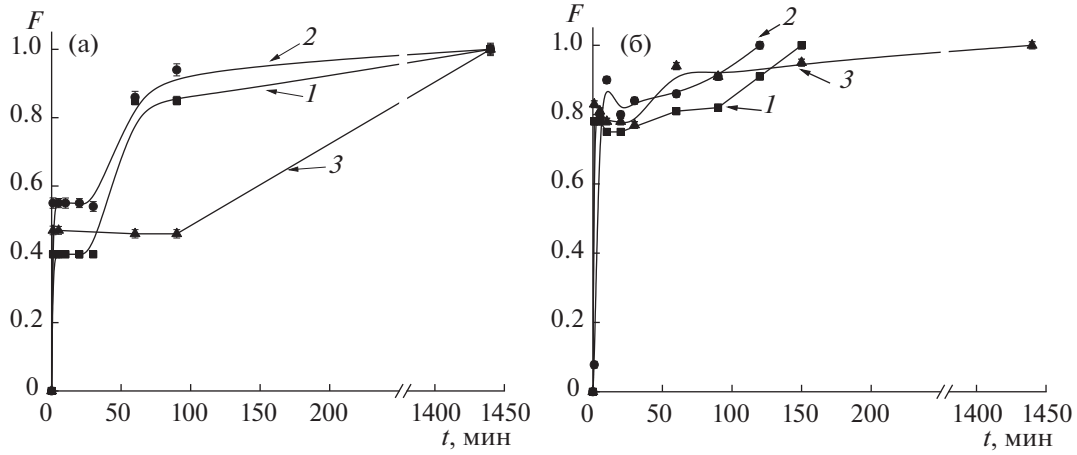


Рис. 1. Кинетические кривые сорбции глюкозы аффинными сорбентами: а – КП, б – МИП; *1* – фракция с размером гранул 80–100 мкм, *2* – фракция с размером гранул 100–160 мкм, *3* – фракция с размером гранул 160–315 мкм.

Следует учесть, что при синтезе МИП и КП используется одинаковое количество мономера, т.е. на формирование импринтированной ячейки сетчатого полимера затрачивается часть мономера, которая в КП способна взаимодействовать с молекулами целевого объекта при повторном встраивании и вносить свой вклад в сорбционную емкость. Следовательно, модификация полимерной матрицы в результате самоорганизации мономера вокруг молекулы темплата приводит не только к формированию новых импринтированных сорбционных центров МИП, но и к снижению количества неспецифичных сорбционных центров. Следовательно сорбционная емкость КП, внося больший вклад в расчет параметра *IF*, искажает оценку количества импринт-сайтов в МИП. Поэтому параметр *IF* может быть использован только как очень приближенная, а не абсолютная характеристика импринтированного полимера.

Таким образом, импринтирование полимерной матрицы способствует увеличению сорбционных емкостей МИП по сравнению с КП и улучшению доступности сорбционных центров и массопереноса целевого сорбтива к ним вне зависимости от размера гранул полимера, а параметр *IF* может быть использован только как очень приближенная характеристика сорбционной системы и не несет смысла как физическая характеристика полимера.

Влияние импринтирования полимерной матрицы на лимитирование диффузии молекул глюкозы

Лимитирование кинетики сорбционного процесса определяется наиболее длительной стадией диффузии молекул сорбтива к сорбционным центрам и транспортными процессами межфазного переноса. Определить лимитирующую стадию диффузионного массопереноса позволяет анализ экспериментальных кинетических данных на соответствие линеаризованным формам уравнения диффузионной модели Бойда. Оценка линейности кинетических кривых в координатах для внешне- ($-\ln(1 - F) = f(t)$) и внутридиффузионного ($Bt = f(t)$) массопереноса осуществлялась с помощью коэффициента корреляции (R^2) (табл. 3). Для всех фракций КП R^2 были достаточно высокими для обеих зависимостей, что свидетельствует о смешаннодиффузионном лимитировании кинетики сорбции. При этом с ростом размера гранул сорбента вклады внешней и внутренней диффузии в массоперенос молекул глюкозы увеличивались. Однако для средней фракции 100–160 мкм вклад внутренней диффузии превалировал.

Величины R^2 линеаризации кинетических кривых обеих зависимостей для МИП были значительно ниже по сравнению с R^2 для КП и для гранул с размером 80–100 мкм и 100–160 мкм составляли менее 0.5 (табл. 3). Такие величины R^2 указывают на отсутствие линейности у обеих зависимостей и, соответственно, отсутствие диффузионного лимитирования кинетики связывания глюкозы МИП. Это может быть обусловлено вкладом дополнительного не диффузионного, а адсорбционного процесса. При этом вклады внутренней и внешней диффузии были практически одинаковыми и зависели от размера гранул, что также свидетельствует о смешанной диффузии глюкозы к сорбционным центрам.

Таким образом, установлен смешаннодиффузионный характер лимитирования кинетики сорбции глюкозы КП и наличие дополнительного не диффузионного процесса в кинетике связывания глюкозы МИП.

С целью выявления влияния акта адсорбции на кинетику связывания глюкозы импринтиро-

Таблица 3. Значения коэффициентов корреляции R^2 линеаризации диффузионной модели Бойда для КП и МИП

Зависимость	Фракция, мкм	КП		МИП	
		R^2	*RSS*	R^2	*RSS*
$Bt = f(t)$	80–100	0.7963	0.3	0.4433	0.4
	100–160	0.9706	0.3	0.2509	1.3
	160–315	0.9329	3×10^{-5}	0.7355	0.7
$-\ln(1 - F) = f(t)$	80–100	0.8043	0.5	0.4355	0.5
	100–160	0.8909	0.4	0.2141	2.3
	160–315	0.9524	1×10^{-5}	0.7157	0.7

Таблица 4. Параметры сорбции глюкозы исследуемыми сорбентами, определенные путем линеаризации кинетических кривых в координатах псевдовторого порядка

Сорбент	КП			МИП		
Фракция, мкм	80–100	100–160	160–315	80–100	100–160	160–315
R^2	0.9990	0.9997	0.9928	0.9995	0.9879	0.9999
Intercept	10.9 ± 3.5	8.3 ± 2.6	31.4 ± 18.5	1.5 ± 0.6	1.2 ± 0.5	0.9 ± 0.2
Slope	0.58 ± 0.01	0.81 ± 0.01	0.68 ± 0.03	0.19 ± 0.01	0.19 ± 0.01	0.19 ± 0.01
q_{eq}, ммоль/г	1.72 ± 0.01	1.24 ± 0.01	1.48 ± 0.04	5.29 ± 0.02	5.38 ± 0.13	5.29 ± 0.02
k_2, мин$^{-1}$	0.03 ± 0.01	0.08 ± 0.01	0.02 ± 0.01	0.02 ± 0.01	0.03 ± 0.01	0.04 ± 0.01
h, г/(ммоль мин)	0.09 ± 0.02	0.12 ± 0.02	0.03 ± 0.01	0.67 ± 0.15	0.84 ± 0.21	1.12 ± 0.14

ванным полимером и его неимпринтированным аналогом были исследованы экспериментальные кинетические зависимости сорбции на соответствие моделям псевдопервого и псевдовторого порядков. Экспериментальные данные кинетики сорбции глюкозы как КП, так и МИП не удовлетворяли модели Лагегрена, так как не наблюдалось линейности в ее координатах. Поскольку модель Лагегрена справедлива только для взаимодействий сорбат–сорбент и не учитывает взаимодействия между молекулами сорбата, то можно предположить совместную адсорбцию молекул глюкозы как на КП, так и на МИП. Для проверки данной гипотезы была осуществлена аппроксимация экспериментальных данных в координатах модели Хо и МакКей, учитывающей также взаимодействия между молекулами адсорбата (табл. 4). Высокие значения R^2 указывают на удовлетворение экспериментальных данных сорбции глюкозы КП и МИП данной модели. Одновременно, расчетные величины q_{eq} совпадают с экспериментальными. Следовательно, кинетика связывания глюкозы КП и МИП осуществляется путем совместной адсорбции. При этом значения константы скорости модели псевдовторого порядка (k_2) и начальной скорости сорбции (h) глюкозы увеличиваются с ростом размера гранул МИП (табл. 4), в то время как для КП не наблюдалось однозначной зависимости. Одновременно величины h, определенные для МИП, значительно превышают значения для КП. Следовательно, сорбционные центры, сформированные методом нековалентного молекулярного импринтинга в полимерной матрице поли(ЭГДМА), способствуют увеличению скоростей сорбции глюкозы по сравнению с контрольным аналогом.

Таким образом, установлен вклад в кинетику сорбции глюкозы МИП самого акта адсорбции. Кроме того, сорбционные центры, сформированные методом нековалентного молекулярного импринтинга в полимерной матрице поли(ЭГДМА), способствуют увеличению скоростей сорбции глюкозы по сравнению с контрольным аналогом. При этом связывание глюкозы и КП, и МИП осуществляется путем совместной адсорбции, а вклады внешней и внутренней диффузии в массоперенос молекул к сорбционным центрам обоих полимеров практически равны.

Динамика сорбции глюкозы

С целью оценки влияния импринтирования полимерной матрицы поли(ЭГДМА) на протекание фронтальной сорбции было исследовано связывание глюкозы КП и МИП в динамическом режиме (рис. 2). Характер фронтальных кривых сорбции глюкозы исследуемыми полимерами резко отличается: для КП характерен плавный подъем кривой с первых минут проведения эксперимента, свидетельствующий о проскоке целе-

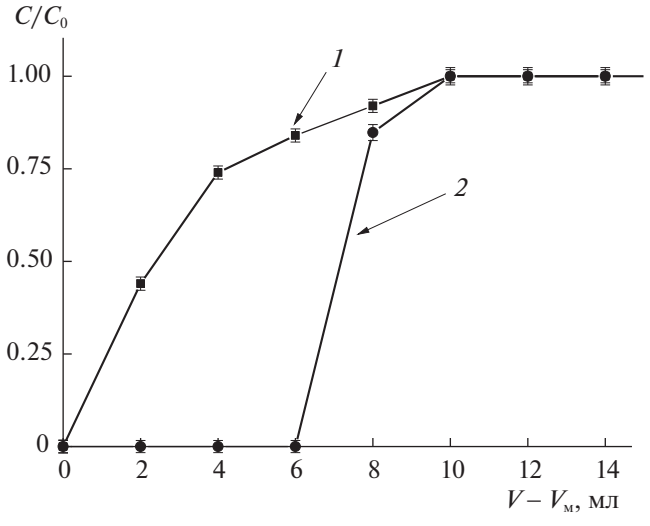


Рис. 2. Фронтальные кривые сорбции глюкозы: *1* – КП, *2* – МИП.

вого вещества, в то время как для МИП показано начальное плато на фронтальной кривой, свидетельствующее о 100% извлечении целевого компонента и указывающее на реализацию регулярного режима сорбции в данных условиях. При этом динамическая сорбционная емкость МИП значительно превосходит сорбционную емкость КП (табл. 5). Параметр *IF*, рассчитываемый как соотношение динамических сорбционных емкостей МИП и КП, с учетом того, что динамические сорбционные емкости существенно зависят от условий осуществления сорбции (таких как скорость подвижной фазы, температура окружающей среды, ионная сила раствора и т.д.), будет указывать только на то во сколько раз сорбционная емкость МИП больше сорбционной емкости КП в конкретных условиях сорбции. Значение величины *IF* в данном случае существенно превышает 1 (табл. 5), что свидетельствует об увеличении способности к связыванию глюкозы полимерной матрицы поли(ЭГДМА) в результате ее импринтирования по сравнению с неимпринтированным аналогом.

Следовательно, для динамики сорбции глюкозы на МИП характерен параллельный перенос концентрационного фронта, который определяют как регулярный режим сорбции. Динамические процессы, протекающие на КП, характеризуются сильным размыванием фронта что приводит к нерегулярному режиму сорбции.

Таблица 5. Динамические сорбционные емкости и *IF* исследуемых сорбентов

Сорбент	$q_{дин}$, мкмоль/г	*IF*
КП	22.99 ± 0.01	–
МИП	134.84 ± 0.03	5.866 ± 0.001

Таким образом, показано, что импринтирование полимерной матрицы поли(ЭГДМА) приводит к увеличению связывания глюкозы и реализации регулярного режима сорбции целевого компонента в динамических условиях по сравнению с неимпринтированным аналогом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследования влияния импринтирования молекулами глюкозы полимерной матрицы поли(ЭГДМА) на кинетику и динамику связывания целевой молекулы установлено, что создание комплементарных молекуле целевого объекта сорбционных центров способствует увеличению сорбционных емкостей импринтированного полимера как в условиях ограниченного объема подвижной фазы (кинетика сорбции), так и в условиях постоянно обновляемого раствора (динамика сорбции). Кроме того, в результате импринтирования улучшается доступность сорбционных центров матрицы поли(ЭГДМА) и увеличивается скорость связывания молекул глюкозы, при этом массоперенос практически не зависит от размера гранул. Одновременно, показано смешанодиффузионное лимитирование массопереноса целевого сорбтива к сорбционным центрам как КП, так и МИП и связывание молекул глюкозы путем совместной адсорбции, а также впервые выявлен вклад самого акта адсорбции в массоперенос глюкозы к импринтированным сорбционным центрам. Кроме того, показано, что импринтирование полимерной матрицы поли(ЭГДМА) приводит к реализации регулярного режима сорбции глюкозы в динамических условиях в отличие от неимпринтированного аналога, динамика сорбции на котором характеризуется сильным размыванием фронта, что приводит к неравновесному режиму. Данные закономерности могут быть использованы для разработки методов выделения, разделения, очистки и концентрирования целевого компонента при использовании молекулярно импринтированных полимерных сорбентов.

Также показано, что вклад величины сорбции целевого сорбтива неимпринтированным аналогом при расчете параметра *IF* приводит к искажению оценки импринтирования полимерной матрицы поли(ЭГДМА) и данный параметр может быть использован только как очень приближенная характеристика сорбционной системы, а не физическая характеристика полимера, свидетельствующая о том во сколько раз сорбционная емкость МИП больше сорбционной емкости КП в конкретных условиях сорбции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wulff G., Sarhan A.* // Angew. Chem. Int. Ed. in English. 1972. V. 11. I. 4. P. 341. https://doi.org/10.1002/anie.197203341.
2. *Wulff G., Grobe-Einsler R., Vesper W., Sarhan A.* // Die Makromol. Chemie. 1977. V. 178. I. 10 P. 2817. https://doi.org/10.1002/macp.1977.021781005
3. *Arshady R., Mosbach K.* // Die Makromol. Chemie. 1981. V. 182. I. 2. P. 687. https://doi.org/10.1002/macp.1981.021820240
4. *Asadi E., Abdouss M., Leblanc R.M. et al.* // Polymer. 2016. V. 97. P. 226. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.05.031
5. *Mayes A.G., Whitcombe M.J.* Synthetic strategies for the generation of molecularly imprinted organic polymers // Adv. Drug Deliv. Rev. 2005. V. 57. I. 12. P. 1742. https://doi.org/10.1016/J.ADDR.2005.07.011
6. *Podjava A., Šilaks A.* // J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol. V. 44. I. 3–4. P. 181. https://doi.org/10.1080/10826076.2021.1874980
7. *Aguilar J.F.F., Miranda J.M., Rodriguez J.A. et al.* // J. Polym. Res. 2020. V. 27. I. 7. Art. 176. https://doi.org/10.1007/s10965-020-02139-9
8. *Madikizela L.M., Nomngongo P.N., Pakade V.E.* // J. Pharm. Biomed. Anal. 2022. V. 208. P. 114447. https://doi.org/10.1016/J.JPBA.2021.114447
9. *Захарова М.А., Полякова И.В., Грошикова А.Р. и др.* // НТВ СПбГПУ. Физико-математические науки. 2011. Т. 4. № 3. С. 127.
10. *Willaman J.J., Davison F.R.* // J. Agric. Res. 1924. V. 28. I. 5. P. 479.
11. *Boyd G.E., Adamson A.W., Myers L.S.* // J. Am. Chem. Soc. 1947. V. 69. I. 11. P. 2836. https://doi.org/10.1021/ja01203a066
12. *Lagergren S.* Zur Theorie der sogenannten Adsorption gelöster Stoffe // undefined. Springer-Verlag, 1907. V. 2. № 1. P. 15.
13. *Jasper E.E., Ajibola V.O., Onwuka J.C.* // Appl. Water Sci. 2020. V. 10. I. 6. P. 1. https://doi.org/10.1007/s13201-020-01218-y
14. *Ho Y.S., McKay G.* // Process Biochem. 1999. V. 34. I. 5. P. 451.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 12, с. 1707–1717

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 628.316.12

ФЕНТОН-ПОДОБНЫЕ ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ ДЕСТРУКЦИИ АЗОКРАСИТЕЛЕЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2023 г. М. Р. Сизых[a], А. А. Батоева[a,*]

[a] *Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ, Россия*

**e-mail: abat@binm.ru*

Поступила в редакцию 31.03.2023 г.
После доработки 22.06.2023 г.
Принята к публикации 27.06.2023 г.

Изучены кинетические закономерности деструкции азокрасителя метилового оранжевого (МО) в фотоинициированных окислительных системах, с использованием в качестве источника квазисолнечного излучения ксеноновой лампы (UV-Vis). По эффективности и скорости деструкции красителя рассмотренные окислительные системы можно выстроить в следующий ряд: {UV-Vis} < {UV-Vis/$S_2O_8^{2-}$} < {$S_2O_8^{2-}$/Fe^0} < {UV-Vis/$S_2O_8^{2-}$/Fe^0} < {UV-Vis/$S_2O_8^{2-}$/Fe^{2+}}. Установлено, что лишь в фотоинициированных Фентон-подобных окислительных системах происходит не только полное превращение МО, но и его глубокая минерализация в водном растворе, снижение содержания общего органического углерода достигает 60%. При этом удельная каталитическая активность ионов железа в комбинированной системе {UV-Vis/$S_2O_8^{2-}$/Fe^0} значительно выше чем в {UV-Vis/$S_2O_8^{2-}$/Fe^{2+}}. С использованием ингибиторов радикальных реакций доказано, что в комбинированной системе {UV-Vis/$S_2O_8^{2-}$/Fe^0} в окислительной деструкции принимают участие как гидроксильные, так и сульфатные анион-радикалы. Установлено ингибирующее влияние анионов (гидрокарбонатов, хлоридов, нитратов, сульфатов) и природного растворенного органического вещества (Suwanee River 2R101N) на процесс минерализации общего органического углерода при окислительной деструкции МО в комбинированной системе {UV-Vis/$S_2O_8^{2-}$/Fe^0}.

Ключевые слова: Фентон-подобная окислительная система, квазисолнечное излучение, метиловый оранжевый, персульфат, окислительная деструкция, минерализация, активные формы кислорода

DOI: 10.31857/S0044453723120270, **EDN:** RSTUNC

В последние десятилетия Фентон-подобные окислительные системы привлекают все большее внимание исследователей при разработке технологий глубокой очистки загрязненных почв, природных и сточных вод [1–3]. Традиционная система Фентона (Fe^{2+}/H_2O_2) известна уже более 120 лет и детально изучена [4], однако трудности в транспортировке пероксида водорода, его взрывоопасность, а также необходимость поддержания низкого уровня pH при реализации процесса, ограничивают ее практическое применение для решения экологических задач [5]. В связи с этим возрастает внимание исследователей к возможности использования в качестве альтернативных окислителей персульфатов (пероксимоносульфатов и пероксидисульфатов), являющихся источниками сульфатных анион-радикалов, имеющих более высокий окислительно-восстановительный потенциал ($E^0_{(SO_4^{\bullet-})}$ = 2.5–3.1 В по сравнению с до $E^0_{(HO^\bullet)}$ = 1.7–2.8 В) и более длительное время существования в растворе ($t_{1/2(SO_4^{\bullet-})}$ = 30–40 мкс по сравнению с $t_{1/2(HO^\bullet)}$ = 20 нс) [6, 7].

Пероксидисульфат (ПС) является основным прекурсором для получения $SO_4^{\bullet-}$ в водных растворах. Для этого его активируют УФ-облучением, ультразвуковым или термическим воздействием, либо каталитически – соединениями переходных металлов (Fe, Co, Cu, Ag, Ni и Mn) [8, 9]:

$$S_2O_8^{2-} \xrightarrow{\text{УФ/УЗ/}t^\circ\text{C}} 2SO_4^{\bullet-}, \quad (1)$$

$$S_2O_8^{2-} + Me^{n+} \rightarrow Me^{(n+1)+} + SO_4^{2-} + SO_4^{\bullet-}. \quad (2)$$

Наиболее часто для каталитической активации персульфатов используют соединения железа, благодаря их экологичности (низкой токсичности и большой распространенности в природе),

экономичности и технологичности применения [10]. Однако, для эффективной активации персульфата, позволяющей достичь полного удаления органических загрязнителей, нередко требуются относительно высокие концентрации железа, что в дальнейшем приводит к образованию значительного количества осадков [10]. Для решения этой проблемы, предлагается использовать комбинированную активацию, включающую применение соединений железа в небольших концентрациях и физическое воздействие, в частности облучение ультрафиолетовым светом. Такое сочетание обеспечивает высокую эффективность деструкции органических соединений и снижает эксплуатационные расходы [11].

Установлено, что в фотоинициированных Фентон-подобных окислительных системах, повышение эффективности деструкции органических соединений обусловлено не только дополнительной фотоактивацией персульфата, но и фотовосстановлением Fe(III)-гидроксокомплексов $[Fe(OH)(H_2O)_5]^{2+}$ и Fe(III)-координированных органическими лигандами $[Fe(OOC–R)]^{2+}$ комплексов вследствие переноса заряда от лиганда к металлу, что приводит к регенерации Fe^{2+} и образованию дополнительных радикалов, участвующих в реакциях инициирования радикально-цепных превращений [12–14]:

$$[Fe(OH)(H_2O)_5]^{2+} + H_2O \xrightarrow{h\nu} [Fe(H_2O)_6]^{2+} + HO^{\bullet}\ (<410\ нм), \quad (3)$$

$$Fe^{3+} + H_2O \xrightarrow{h\nu} Fe^{2+} + HO^{\bullet} + H^{+}, \quad (4)$$

$$[Fe(OOC–R)]^{2+} \xrightarrow{h\nu} Fe^{2+} + R^{\bullet} + CO_2\ (<500\ нм). \quad (5)$$

Для фотоактивации персульфатов используются, как правило, ртутные лампы низкого давления, хотя в последнее время все больше исследований направлено на изучение возможности применения для этих целей безртутных источников излучения (эксимерных, диодных и др.) [15–17].

Метиловый оранжевый, являясь типичным представителем класса азокрасителей, отличается биорезистентностью и относительной фотостойкостью и поэтому широко используется в качестве тестового соединения при изучении закономерностей окислительной деструкции органических соединений в фотоактивированных системах [18–21]. Ранее была показана эффективность применения современного безртутного источника квазимонохроматического UV-C-излучения KrCl-эксилампы (222 нм) для фотоинициирования процесса окислительной деструкции азокрасителя метилового оранжевого в Фентон-подобной окислительной системе $\{Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}/UV\}$ [15]. Повысить экономическую и экологическую устойчивость фотохимических методов деструкции трудноокисляемых органических соединений позволит использование солнечной энергии. Исследования по изучению возможности использования солнечного излучения в Фентон-подобных железо-персульфатных окислительных системах для деструкции и минерализации азокрасителя метилового оранжевого представляют теоретический и практический интерес и проведены впервые.

Настоящая работа посвящена изучению закономерностей комбинированных процессов деструкции органических соединений в фотоинициированных Фентон-подобных окислительных системах, с использованием в качестве источника квазисолнечного света ксеноновой лампы (на примере азокрасителя метилового оранжевого).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводили на растворах кислотного азокрасителя метилового оранжевого ([4-(4-диметиламинофенилазо) бензолсульфонат натрия]) с концентрацией 30 мкМ, приготовленных на дистиллированной воде (pH 5.7 ± ± 0.2, УЭП 2 мкСм/см).

Эксперименты проводили на лабораторной установке, детальное описание которой представлено в работе [22]. Объем обрабатываемого раствора составлял 200 мл, скорость потока 0.25 л/мин. Для имитации солнечного излучения использовали ксеноновую лампу HID 4300 KH (“MaxLight”, South Korea) – источник оптического излучения с квазисолнечным спектром (UV-Vis). Спектр излучения ксеноновой лампы полихроматический (от 300 до 800 нм) и близок к солнечному. Это позволяет проводить корректное моделирование режимов работы солнечных фотореакторов в лабораторных условиях.

В работе использовали метиловый оранжевый (99.9%, Merck, Germany), пероксидисульфат калия (>99%, Sigma–Aldrich, USA), сульфат железа (II) (100%, Scharlab, Spain), железо металлическое Fe^0 (100%, Panreac), сульфат натрия, хлорид натрия, нитрат натрия, карбонат натрия (ч.д.а., ООО “Химреактивснаб”, Россия), стандартный образец природного органического вещества (Suwanee River 2R101N, International Humic Substances Society, USA). Для контроля pH применяли портативный многопараметрический измеритель Multi 3410 (WTW, Germany) с цифровым комбинированным электродом с жидким гель-электролитом и встроенным датчиком температуры SenTix®940.

Изменение концентрации красителя в растворе контролировали методом ВЭЖХ (Agilent 1260 Infinity с диодно-матричным УФ-детектором, колонка Zorbax SB-C18 4.6 × 150 мм). Объем пробы

50 мкл, температура 35°C, элюент – ацетонитрил: 75 мМ раствор уксусной кислоты (40 : 60). Скорость потока 0.5 мл/мин. Перед анализом пробы доводили до pH 7–8 0.1% раствором NaOH и фильтровали через мембранные фильтры ФМПТФЭ-0.45 мкм (ЗАО "Владисарт", Россия).

Степень минерализации органических субстратов оценивали по изменению содержания общего органического углерода (ООУ), определяемого на анализаторе Shimadzu TOC-L CSN (предел обнаружения 50 мкг/л). Калибровку прибора проводили по стандартным образцам бифталата калия и двууглекислого натрия.

Изменение спектров поглощения водных растворов в УФ- и видимой областях контролировали на спектрофотометре Shimadzu UV-1800.

Эффективность процесса окисления оценивали по степени превращения метилового оранжевого (МО) и минерализации ООУ в обрабатываемом растворе, по формуле:

$$E\,(\%) = \left(1 - \frac{C_\tau}{C_0}\right) \times 100,$$

где C_0 и C_τ – исходная и в момент времени τ (мин) концентрация МО или ООУ соответственно.

Степень обесцвечивания раствора оценивали по изменению оптической плотности, измеренной на характеристической длине волны красителя МО ($\lambda = 463$ нм), до и после обработки.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Окислительная деструкция в системе {$Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}$/UV-Vis}

Прямой фотолиз МО при облучении квазисолнечной лампой происходит медленно, за 60 мин экспозиции степень превращения красителя и эффективность обесцвечивания раствора составили 7%, снижения содержания ООУ не наблюдалось (рис. 1, табл. 1). При добавлении в раствор персульфата, в окислительной системе {$S_2O_8^{2-}$/UV-Vis}, степень превращения красителя увеличилась до 30%, однако эффективность обесцвечивания осталась на том же уровне, концентрация ООУ не изменилась. Ранее на примере окисления красителя МО нами показана возможность использования KrCl-эксилампы ($\lambda = 222$ нм) для активации персульфата [15]. В аналогичных условиях (концентрация окислителя, температура, время экспозиции) степень превращения красителя достигала 100%, а эффективность обесцвечивания 95%. Максимальное поглощение раствора персульфата наблюдается в низковолновой области спектра (190–250 нм). Интенсивность

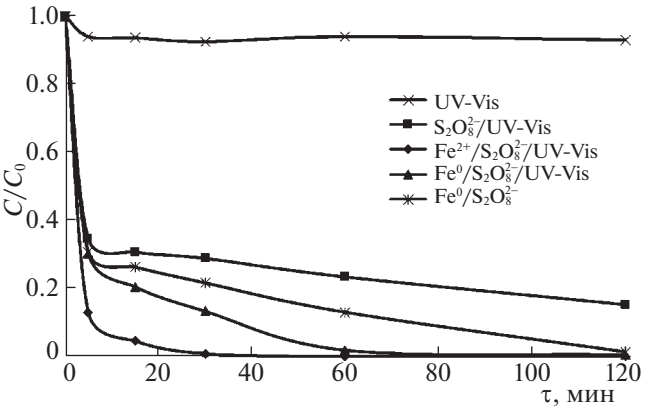


Рис. 1. Деструкция МО в разных окислительных системах. $[S_2O_8^{2-}] : [MO] = 36 : 1$, $[Fe^{2+}] = 180$ мкМ, $C(Fe^0) = 100$ мг л$^{-1}$.

излучения ксеноновой лампы в данном диапазоне невелика и составляет около 6% от общего излучения и в 4 раза ниже чем у KrCl-эксилампы, что обуславливает более низкую скорость фотоактивации персульфата.

При добавлении в раствор Fe^{2+} через 60 мин экспозиции наблюдается полное превращение МО, эффективность обесцвечивания раствора достигает 84%. С увеличением концентрации персульфата эффективность обесцвечивания раствора изменяется незначительно, однако минерализация ООУ возрастает до 42% (табл. 1).

Таблица 1. Окисление МО в комбинированной системе {$Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}$/UV-Vis}

$[S_2O_8^{2-}]$, мкМ	$[Fe^{2+}]$, мкМ	W_0, мкМ мин$^{-1}$	α, %	γ, %	C, %
0	0	0.6	7	7	0
360	0	1.9	30	8	0
360	180	5.9	100	84	7
720	180	7.9	100	89	18
1080	180	6.5	100	89	34
1440	180	6.9	100	92	42
360	360	5.6	100	82	5
1080	360	6.5	100	89	34

Обозначения: α – степень превращения красителя, время экспозиции 60 мин; γ – эффективность обесцвечивания раствора, время экспозиции 60 мин; C – минерализация, время экспозиции 120 мин.

Таблица 2. Окисление МО в комбинированной системе $\{Fe^0/S_2O_8^{2-}/UV\text{-}Vis\}$

$[S_2O_8^{2-}]$, мкМ	Fe^0, мг $л^{-1}$	$Fe_{общ}$ в растворе, мг $л^{-1}$	W_0, мкМ $мин^{-1}$	α, %	γ, %	*C*, %
360	100	2.07 ± 0.23	2.46	86	57	23
720	100	4.28 ± 0.47	3.26	96	64	32
1080	100	5.08 ± 0.56	4.58	98	72	37
1440	100	7.64 ± 0.84	4.83	100	82	59
1080	20	2.08 ± 0.23	4.19	95	52	22
1080	200	15.98 ± 1.28	4.63	100	95	60

Обозначения: α – степень превращения красителя, время экспозиции 60 мин; γ – эффективность обесцвечивания раствора, время экспозиции 60 мин; *C* – минерализация, время экспозиции 120 мин.

Таблица 3. Сравнительная оценка Фентон-подобных окислительных систем, $[S_2O_8^{2-}] = 1.08$ мМ

Окислительные системы	$[Fe^0]$, мг $л^{-1}$	$[Fe_{общ}]$ в растворе*, мг $л^{-1}$	$\varepsilon_{уд}$, мкмоль $мг_{Fe}^{-1}$	$C_{уд}$, мг $мг_{Fe}^{-1}$
$\{Fe^0/S_2O_8^{2-}/UV\text{-}Vis\}$	20	2.08 ± 0.23	13.7	0.60
	100	4.28 ± 0.47	6.9	0.48
	200	15.98 ± 1.28	1.9	0.21
$\{Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}/UV\text{-}Vis\}$	–	10	3.0	0.19
	–	20	1.5	0.097

Обозначения: $\varepsilon_{уд}$ – удельная конверсия, время экспозиции 60 мин; $C_{уд}$ – удельная минерализация, время экспозиции 120 мин; $[Fe_{общ}]$ в растворе – время экспозиции 120 мин.

Окислительная деструкция в системе $\{Fe^0/S_2O_8^{2-}/UV\text{-}Vis\}$

Одним из недостатков использования гомогенных катализаторов является образование значительного количества осадка и неизбежное внесение в раствор анионов. Решить эти проблемы позволяет использование металлического железа (Fe^0) в качестве источника Fe^{2+} ($E^0(Fe^0/Fe^{2+}) = 0.44$ В) [23].

Установлено, что в Фентон-подобной окислительной системе $\{Fe^0/S_2O_8^{2-}/UV\text{-}Vis\}$ через 60 мин экспозиции наблюдается практически полное превращение МО (98%), эффективность обесцвечивания раствора и степень минерализации ООУ достигает 72 и 37% соответственно (рис. 1, табл. 2). Степень превращения МО и минерализация ООУ зависит от концентрации ионов Fe^{2+} в растворе, которая определяется как концентрацией окислителя, так и навеской Fe^0 (табл. 2). При этом, удельная каталитическая активность ионов железа, генерируемых в системе $\{Fe^0/S_2O_8^{2-}/UV\text{-}Vis\}$, существенно выше как по конверсии красителя, так и по минерализации ООУ (табл. 3). Подобный эффект был установлен при окислении гербицида диурона, кофеина и бисфенола-А персульфатом, активированным Fe^{2+} или Fe^0 [24, 25]. В присутствии Fe^0 активация персульфата происходит ионами Fe^{2+}, непрерывно поступающими в раствор как за счет коррозионных процессов, так и в результате взаимодействия с персульфатом

$$Fe^0 - 2e \rightarrow Fe^{2+}, \quad (6)$$

$$Fe^0 + 1/2O_2 + H_2O \rightarrow Fe^{2+} + 2OH^-, \quad (7)$$

$$Fe^0 + 2H_2O \rightarrow Fe^{2+} + 2OH^- + H_2, \quad (8)$$

$$Fe^0 + S_2O_8^{2-} \rightarrow Fe^{2+} + 2SO_4^{2-}, \quad (9)$$

что снижает вероятность нецелевого расходования сульфатных анион-радикалов

$$Fe^{2+} + SO_4^{\bullet -} \rightarrow SO_4^{2-} + Fe^{3+}. \quad (10)$$

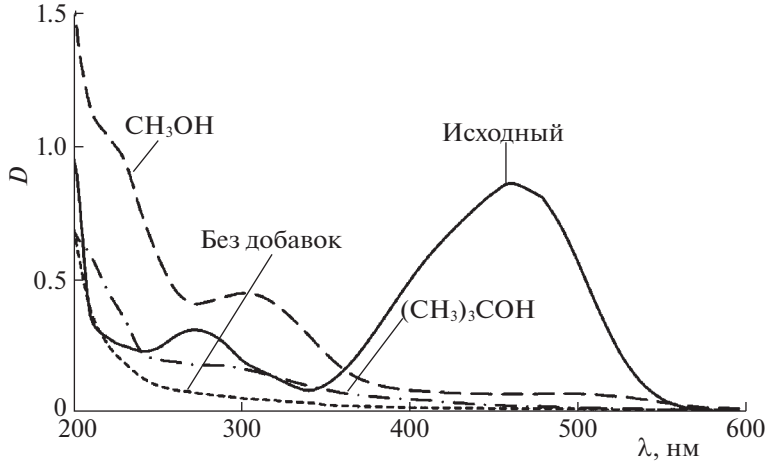


Рис. 2. Влияние радикальных "ловушек" на изменение спектров поглощения раствора после деструкции МО в комбинированной системе $\{Fe^0/S_2O_8^{2-}/UV\text{-}Vis\}$, $[S_2O_8^{2-}] : [MO] = 36 : 1$, $C(Fe^0) = 100$ мг л$^{-1}$, $[ROH] : [S_2O_8^{2-}] = 500 : 1$, $\tau =$ 120 мин, D – оптическая плотность.

Кроме того, возможно дополнительное образование сульфатных анион-радикалов в результате прямого переноса электронов между Fe^0 и персульфатом [26]:

$$Fe^0 + 2S_2O_8^{2-} \rightarrow 2SO_4^{\bullet-} + Fe^{2+} + 2SO_4^{2-}. \quad (11)$$

Циркуляция ионов Fe^{2+}/Fe^{3+} на поверхности Fe^0 (реакция 12) также способствует поддержанию радикально-цепного механизма реакции окисления красителя [27]

$$2Fe^{3+} + Fe^0 \rightarrow 3Fe^{2+}. \quad (12)$$

Необходимо отметить, что в "темновых" условиях, в системе $\{Fe^0/S_2O_8^{2-}\}$, процесс окислительной деструкции МО протекает медленней (рис. 1). Полное превращение МО наблюдается через 120 мин обработки, а минерализации ООУ не происходит ($Fe_{общ}$ в растворе $= 3.1 \pm 0.34$ мг л$^{-1}$).

Для выявления роли активных форм кислорода (АФК), гидроксильных и сульфатных анион-радикалов, в процессе деструкции МО в окислительной системе $\{Fe^0/S_2O_8^{2-}/UV\text{-}Vis\}$ использован метод введения ингибиторов радикально-цепных превращений, широко применяемый для косвенного доказательства вовлечения свободных радикалов в процессы окисления [28]. В качестве радикальных "ловушек" использовали метиловый и трет-бутиловый спирты. Константа взаимодействия метанола с $^{\bullet}OH$-радикалами составляет $1.2–2.8 \times 10^8$ л моль$^{-1}$ с$^{-1}$; с $SO_4^{\bullet-}$ $1.6–7.7 \times 10^7$ л моль$^{-1}$ с$^{-1}$, тогда как константа взаимодействия *трет*-бутанола с $^{\bullet}OH$ составляет $3.8–7.6 \times 10^8$ л моль$^{-1}$ с$^{-1}$, а с $SO_4^{\bullet-}$ значительно ниже- $4.0–9.1 \times 10^5$ л моль$^{-1}$ с$^{-1}$ [29]. Таким образом метанол будет взаимодействовать сразу как с $^{\bullet}OH$, так и $SO_4^{\bullet-}$, в то время как *трет*-бутанол в первую очередь с $^{\bullet}OH$.

Анализ спектров поглощения растворов красителя после обработки свидетельствует о том, что при введении метанола процесс деструкции МО ингибируется, наблюдаются продукты неполного разложения красителя (полосы с максимумом поглощения 230 и 300 нм) (рис. 2). При добавлении *трет*-бутанола данный эффект менее выражен. Полученные данные позволяют сделать вывод, что при деструкции метилового оранжевого в рассматриваемой комбинированной системе $\{Fe^0/S_2O_8^{2-}/UV\text{-}Vis\}$ в качестве АФК выступают как гидроксильные радикалы, так и сульфатные анион-радикалы.

Известно, что процесс окисления азокрасителя происходит через разрыв азо-связи и образование ароматических аминов, являющихся высокотоксичными соединениями [30, 31]. При реализации деструктивных методов важно, чтобы в растворе не происходило накопление более токсичных продуктов, чем само исходное соединение.

Методом биотестирования, по ингибированию люминесценции рекомбинированного штамма *E. coli K12 TG1*, несущих lux-опероны морских люминесцентных бактерий *Photobacterium leiognathi* [32], установлено, что после 30 минут обработки в окислительной системе $\{Fe^0/S_2O_8^{2-}/UV\text{-}Vis\}$ токсичность раствора резко повышается и достигает уровня "очень токсичный", вероятно, за счет формирования полупродуктов, возможно, аро-

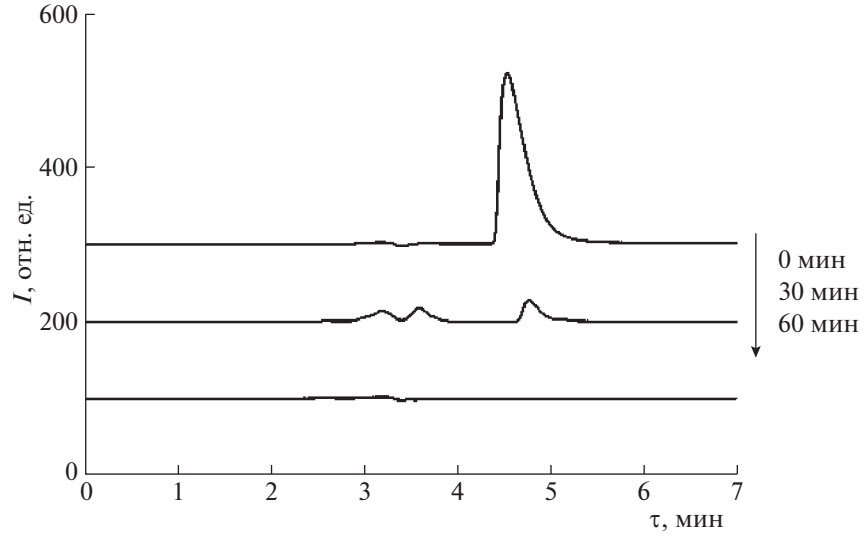


Рис. 3. Хроматограммы растворов МО до и после обработки в комбинированной окислительной системе $\{Fe^0/S_2O_8^{2-}/UV\text{-}Vis\}$, $[S_2O_8^{2-}] : [MO] = 36 : 1$, $C(Fe^0) = 100$ мг л$^{-1}$.

матических аминов. Образование полупродуктов также подтверждается при хроматографическом анализе растворов (рис. 3). При увеличении времени экспозиции раствор становился нетоксичным.

Тогда как в "темновых" условиях, в системе $\{Fe^0/S_2O_8^{2-}\}$, токсичность раствора МО также увеличилась после 30 мин обработки до уровня "очень токсичный" и не снижалась даже после 120 мин реакции.

Влияние анионов в системе $\{Fe^0/S_2O_8^{2-}/UV\text{-}Vis\}$

Известно, что присутствующие в водных растворах анионы могут оказывать как ингибирующий, так и промотирующий эффект на процесс окислительной деструкции органических соединений в фотоинициированных Фентон-подобных системах [33–35]. Это обусловлено взаимодействием анионов с окислителем, катализатором и образующимися в растворе АФК.

Изучено влияние анионов (хлоридов, сульфатов, нитратов, гидрокарбонатов), характерных для природных и сточных вод, на деструкцию МО в окислительной системе $\{Fe^0/S_2O_8^{2-}/UV\text{-}Vis\}$ (табл. 4, рис. 4). Установлено, что введение хлоридов, сульфатов и гидрокарбонатов, в широком концентрационном диапазоне (1–100 мМ), ингибирует процесс окисления МО. Наблюдается снижение эффективности обесцвечивания раствора красителя и минерализации ООУ.

Рассматриваемые анионы реагируют с образующимися в растворе АФК

$$SO_4^{\bullet-} + HCO_3^- \rightarrow SO_4^{2-} + CO_3^{\bullet-} + H^+, \quad k_{13} = 8.6\times10^6\ M^{-1}\ c^{-1}\ [38], \tag{13}$$

$$OH^\bullet + HCO_3^- \rightarrow CO_3^{\bullet-} + H_2O, \quad k_{14} = 2.8\times10^6\ M^{-1}\ c^{-1}\ [38], \tag{14}$$

$$HO^\bullet + SO_4^{2-} \rightarrow SO_4^{\bullet-} + OH^-, \tag{15}$$

$$SO_4^{\bullet-} + Cl^- \rightleftarrows SO_4^{2-} + Cl^\bullet, \quad k_{16} = 4.7\times10^8\ M^{-1}\ c^{-1}, \quad k_{16'} = 2.5\times10^8\ M^{-1}\ c^{-1}\ [27], \tag{16}$$

$$HO^\bullet + Cl^- \rightleftarrows ClHO^{\bullet-}, \quad k_{17} = 4.3\times10^9\ M^{-1}\ c^{-1}, \quad k_{17'} = 6.1\times10^9\ c^{-1}\ [39], \tag{17}$$

что снижает общий окислительный потенциал системы и влияет, прежде всего, на эффективность окислительной деструкции промежуточных продуктов реакции, о чем свидетельствует низкая минерализация ООУ. Хотя в случае с хлоридами, образующиеся хлор-радикалы (16), (17) и

$$ClHO^{\bullet-} + H^+ \rightarrow Cl^\bullet + H_2O, \quad k_{18} = 2.6\times10^{10}\ c^{-1}\ M^{-1}\ c^{-1}\ [39] \tag{18}$$

Таблица 4. Влияние анионов на окисление МО в комбинированной системе $\{Fe^0/S_2O_8^{2-}/UV\text{-}Vis\}$, $[S_2O_8^{2-}] : [MO] = 36 : 1$, $C(Fe^0) = 100$ мгл$^{-1}$, $\tau = 120$ мин

Анионы		W_0, мкМ мин$^{-1}$	$[Fe_{общ}]$ в растворе, мг л$^{-1}$	α, %	γ, %	C, %
Без добавок		4.58	4.28 ± 0.47	100	95	37
Cl^-	1 мМ	4.23	2.65 ± 0.29	100	91	3
	10 мМ	4.38	2.90 ± 0.32	100	92	2
	50 мМ	4.97	2.71 ± 0.29	100	93	0
	100 мМ	4.88	2.09 ± 0.23	100	96	0
SO_4^{2-}	1 мМ	3.55	2.1 ± 0.23	100	93	7
	10 мМ	3.64	2.7 ± 0.29	97	79	2
	50 мМ	4.28	3.07 ± 0.34	96	75	0
	100 мМ	4.57	2.84 ± 0.31	98	71	0
NO_3^-	1 мМ	4.47	2.3 ± 0.25	100	92	33
	10 мМ	4.68	2.83 ± 0.31	100	93	42
	50 мМ	5.57	2.0 ± 0.22	100	93	19
	100 мМ	4.35	2.4 ± 0.26	100	95	16
HCO_3^-	1 мМ	4.28	4.17 ± 0.46	90	52	0
	10 мМ	3.89	3.87 ± 0.42	93	51	0
	50 мМ	4.06	3.36 ± 0.37	91	45	0
	100 мМ	4.56	3.25 ± 0.35	95	40	0

Обозначения: α – степень превращения красителя, γ – эффективность обесцвечивания раствора, C – минерализация.

обладают достаточно высокой окислительной способностью ($E_0 = 2.4$ В), однако они в отличие от гидроксильных радикалов являются более селективными, а при избытке хлоридов могут образовывать дихлоридный анион-радикал

$$Cl^{\bullet} + Cl^- \rightleftarrows Cl_2^{\bullet -},$$
$$k_{19} = 7.8\times10^9 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}, \quad (19)$$
$$k_{19'} = 5.7\times10^4 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1} \text{ [39]}$$

с меньшим окислительным потенциалом ($E_0 = 2.0$ В) [36]. Ранее исследователями было экспериментально установлено, что при окислении органических субстратов сульфатными анион-радикалами в присутствии хлоридов в кислой и нейтральных средах дихлоридные анион-радикалы являются превалирующими хлорсодержащими окислителями [27, 37].

Предположение о влиянии анионов на окислительную деструкцию промежуточных продуктов реакции подтверждает также анализ изменения спектров поглощения МО в присутствии хлоридов (рис. 5). В коротковолновой области спектра (<300 нм) появляются новые полосы поглощения, свидетельствующие о накоплении в водном растворе продуктов неполного окисления МО.

Нитраты в меньшей степени влияют на минерализацию ООУ. Скорость взаимодействия нитратов с сульфатными анион-радикалами и гидроксильными радикалами сравнительно низкая

$$SO_4^{\bullet -} + NO_3^- \rightarrow SO_4^{2-} + NO_3^{\bullet},$$
$$k_{20} = (5\text{–}210)\times10^4 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1} \text{ [40]}, \quad (20)$$

$$HO^{\bullet} + NO_3^- \rightarrow NO_3^{\bullet} + OH^-,$$
$$k_{21} = 5\times10^5 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1} \text{ [40]}, \quad (21)$$

что, вероятно, и объясняет меньшую степень их влияния на окислительный процесс.

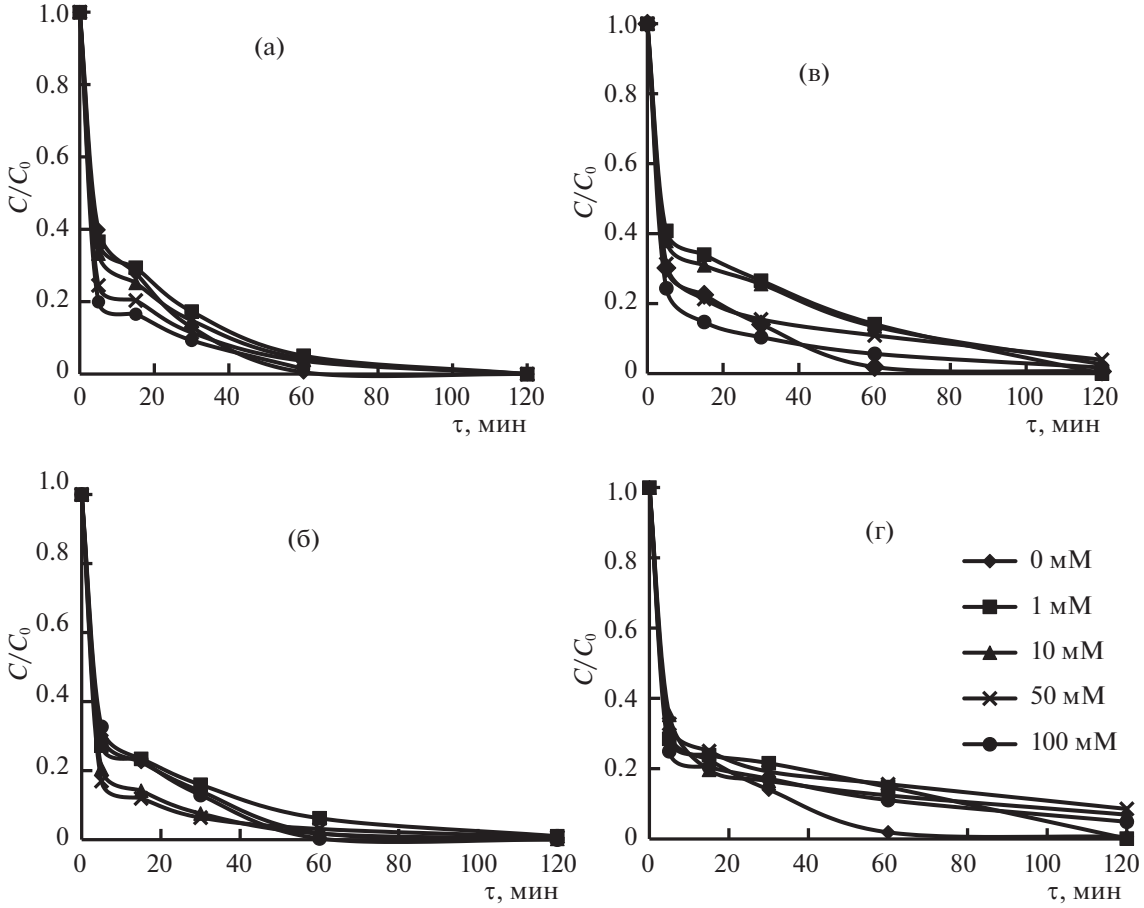


Рис. 4. Влияние анионов на кинетику превращения МО в комбинированной системе $\{Fe^0/S_2O_8^{2-}/UV\text{-}Vis\}$, $[S_2O_8^{2-}] : [MO] = 36 : 1$, $C(Fe^0) = 100$ мг л$^{-1}$. Хлориды (а), нитраты (б), сульфаты (в), гидрокарбонаты (г).

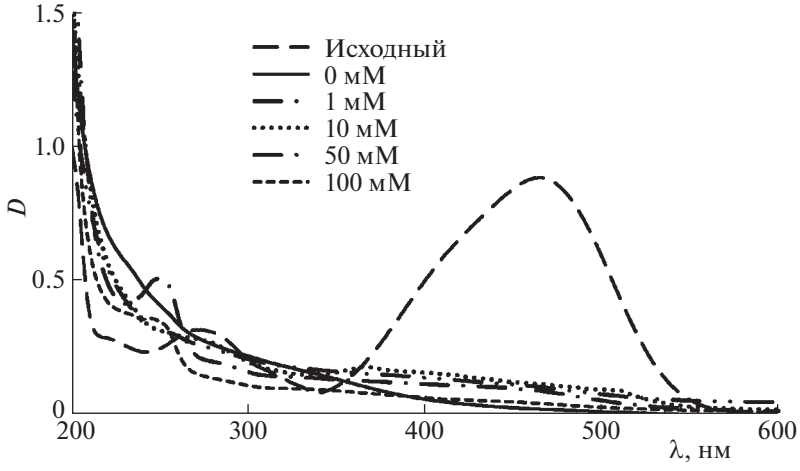


Рис. 5. Влияние концентрации хлоридов на изменение спектров поглощения раствора после деструкции МО в комбинированной системе $\{Fe^0/S_2O_8^{2-}/UV\text{-}Vis\}$, $[S_2O_8^{2-}] : [MO] = 36 : 1$, $C(Fe^0) = 100$ мг л$^{-1}$, $\tau = 120$ мин.

Стоит отметить, что количество растворенного железа в растворе при добавлении сульфатов, хлоридов и нитратов снижается практически в два раза. Вероятно, данные анионы сорбируются на поверхности Fe^0 [34, 41], что затрудняет выход Fe^{2+} и приводит к ингибированию окислительного процесса.

Таблица 5. Влияние РОВ на окисление МО в комбинированной системе $\{Fe^0/S_2O_8^{2-}/UV\text{-}Vis\}$, $[S_2O_8^{2-}] : [MO] = 36 : 1$, $C(Fe^0) = 100$ мгл$^{-1}$, $\tau = 120$ мин

РОВ, мг л$^{-1}$	W_0, мкМ мин$^{-1}$	$[Fe_{общ}]$ в растворе, мг л$^{-1}$	α, %	γ, %	*C*, %
0	4.58	4.28 ± 0.47	100	95	37
1	3.72	3.78 ± 0.41	100	97	40
2	2.37	3.45 ± 0.38	100	83	18

Ингибирующий эффект гидрокарбонатов проявляется, прежде всего, в резком снижении эффективности обесцвечивания растворов, вследствие дезактивации железа в нейтральной и слабощелочной среде (pH 7.14–8.2).

Влияние природного растворенного органического вещества в системе $\{Fe^0/S_2O_8^{2-}/UV\text{-}Vis\}$

Органические вещества, присутствующие в природных водах, состоящие из гуминовых и фульвокислот, могут также оказывать как ингибирующий [11, 42], так и промотирующий [43] эффект на деградацию органических соединений в комбинированных окислительных системах. Характер влияния зависит от его концентрации, количества фенольных и карбоксильных групп в растворенном органическом веществе, типа окислительной системы, а также от химической природы исходного соединения [11].

Изучено влияние природного растворенного органического вещества (РОВ) на деструкцию МО в комбинированной системе $\{Fe^0/S_2O_8^{2-}/UV\text{-}Vis\}$. Для этого использовали стандартный образец органического вещества реки Suwanee (смесь природных гуминовых и фульвокислот), широко используемый в научных исследованиях.

Экспериментально установлено, что добавление в раствор 1 мг·л$^{-1}$ РОВ существенно не влияет на степень превращения МО, обесцвечивание раствора и минерализацию ООУ (табл. 5, рис. 6). При увеличении концентрации РОВ до 2 мг/л несмотря на полное превращение исходного соединения, наблюдается ингибирование процесса окисления. Так, начальная скорость снизилась в 1.9 раза (с 4.58 до 2.37 мкМ мин$^{-1}$), а эффективность обесцвечивание раствора и минерализация ООУ до 82 и 18% соответственно (табл. 5). Причиной ингибирующего эффекта РОВ может быть нецелевое расходование АФК

$$OH^{\bullet} + \text{РОВ} \rightarrow \text{продукты}, \quad k_{22} = 1.4\times10^4\ \text{M}^{-1}\ \text{c}^{-1}\ [38], \tag{22}$$

$$SO_4^{\bullet-} + \text{РОВ} \rightarrow \text{продукты}, \quad k_{23} = 6.8\times10^3\ \text{M}^{-1}\ \text{c}^{-1}\ [38], \tag{23}$$

а также “экранирующий” эффект молекул растворенного органического вещества, препятствующих проникновению света в объем раствора.

Полученные результаты хорошо согласуются с опубликованными ранее данными, полученными при исследовании процесса окисления атразина персульфатом, активированным УФ-излучением (λ = 254 нм), в присутствии РОВ Suwanee river (1–

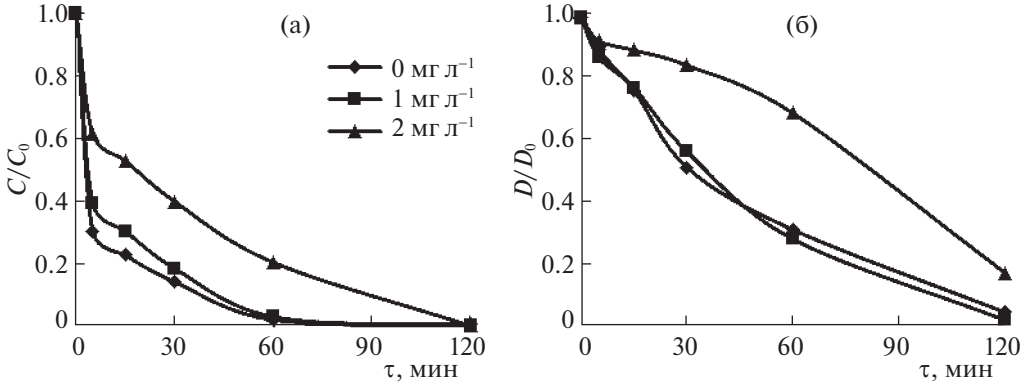


Рис. 6. Влияние природного растворенного органического вещества на кинетику превращения МО (а) и обесцвечивание раствора (б) в комбинированной системе $\{Fe^0/S_2O_8^{2-}/UV\text{-}Vis\}$, $[S_2O_8^{2-}] : [MO] = 36 : 1$, $C(Fe^0) = 100$ мг л$^{-1}$.

3 мг/л) [37], где при повышении концентрации РОВ константа скорости реакции окисления атразина снижалась в 7 раз.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о высокой эффективности комбинированной системы $\{Fe^0/S_2O_8^{2-}/UV\text{-}Vis\}$ для глубокой деструкции трудноокисляемых органических соединений и перспективности дальнейших исследований с использованием полихроматического естественного солнечного излучения.

Исследование выполнено в рамках государственного задания Федерального государственного бюджетного учреждения науки Байкальского института природопользования Сибирского отделения Российской академии наук FWSU-2021-0006, с использованием оборудования ЦКП БИП СО РАН (Улан-Удэ).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Han M., Wang H., Jin W. et al.* // J. Environ. Sci. 2023. V. 128. P. 181. https://doi.org/10.1016/j.jes.2022.07.037
2. *Li L., Yuan X., Zhou Zh. et al.* //J. Clean. Prod. V. 372. P. 133420. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.133420
3. *Ramos B., Ferreira L.B., Palharim P.H. et al.* // Chem. Eng. J. Adv. 2023. V. 14. P. 100473. https://doi.org/10.1016/j.ceja.2023.100473
4. *Giannakis S., Samoili S., Rodríguez-Chueca J.* // Curr. Opin. Green Sustain. Chem. 2021. V. 29. P. 100456. https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2021.100456
5. *Linden K.G., Mohseni M.* // Compr. Water Q. Purif. 2014. V. 2. P. 148.
6. *Karim A.V., Jiao Y., Zhou M., Nidheesh P.* // Chemosphere. 2021. V. 265. P. 129057. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129057
7. *Ghanbari F., Moradi M., Gohari F.* // J. Water Process. Eng. 2016. V. 9. P. 22. https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2015.11.011
8. *Wang W., Chen M., Wang D. et al.* // Sci. Total Environ. 2021. V. 772. P. 145522 https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145522
9. *Zawadzki P.* // Curr. Opin. Green Sustain. Chem. 2022. V. 37. P. 100837. https://doi.org/10.1016/j.coche.2022.100837
10. *Gao Y., Champagne P., Blair D.* // Water Sci. Technol. 2020. V. 81. P. 853. https://doi.org/10.2166/wst.2020.190
11. *Khan J.A., He X., Khan H.M.* // Chem. Eng. J. 2013. V. 218. P. 376. https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.12.055
12. *Ahmed M.M., Chiron S.* //Water Res. 2014. V. 48. P. 229. https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.09.033
13. *Yang J., Zhu M., Dionysiou D.D.* // Water Res. 2021. V. 189. P. 116627. https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116627
14. *Pozdnyakov I.P., Glebov E.M., Plyusnin V.F. et al.* // Mendeleev Commun. 2020. V. 10. P. 185. https://doi.org/10.1070/MC2000v010n05ABEH001316
15. *Сизых М.Р., Батоева А.А.* // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 12. С. 1773. (*Sizykh M.R., Batoeva A.A.* // Rus. J. Phys. Chem. A. 2019. V. 93. P. 2349.) https://doi.org/10.1134/S003602441912029X
16. *Ioannidi A., Frontistis Z., Mantzavinos D.* // J. Environ. Chem. Eng. 2018. V. 6. P. 2992. https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.04.049
17. *Rivas-Zaballos I., Romero-Martínez L., Moreno-Garrido I.* // J. Water Process. Eng. 2023. V. 51. P. 103361. https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.103361
18. *Omri A., Hamza W., Benzina M.* // J. Photochem. Photobiol. A Chem. 2020. V. 393. P. 112444. https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.112444
19. *Li P., Liu Z., Wang X. et al.* // Chemosphere. 2017. V. 180. P. 100. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.04.019
20. *Zhang L., Xiao C., Li Z. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2023. V. 618. P. 156595. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.156595
21. *Wang J., Wang S.* // Chem. Eng. J. 2021. V. 411. P. 128392. https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.128392
22. *Хандархаева М.С., Батоева А.А., Асеев Д.Г., Сизых М.Р.* // Журн. прикл. химии. 2015. Т. 88. № 5. С. 1420 [*Khandarkhaeva M.S., Batoeva A.A., Aseev D.G., Sizykh M.R.* // Russ. J. Appl. Chem. 2015. V. 88. P. 1605.].
23. *Mengqi H., Hui W., Wei J.* // J. Environ. Sci. (China). 2023. V. 128. P. 181. https://doi.org/10.1016/j.jes.2022.07.037
24. *Jiang X., Wu Y., Wang P. et al.* // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2013. V. 20. P. 4947. https://doi.org/10.1007/s11356-013-1468-5
25. *Rodriguez S., Santos A., Romero A.* // Chem. Eng. J. 2017. V. 318. P. 197. https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.06.057
26. *Oh S.-Y., Kang S.-G., Chiu P.C.* // Sci. Total Environ. 2010. V. 408. P. 3464. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.04.032
27. *Liang C., Guo Y.Y.* // Environ. Sci. Technol. 2010. V. 44. P. 8203. https://doi.org/10.1021/es903411a
28. *Michael-Kordatou I., Iacovou M., Frontistis Z. et al.* // Water Res. 2015. V. 85. P. 346. https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.08.050
29. *Li B., Li L., Lin K. et al.* // Ultrason. Sonochem. 2013. V. 20. P. 855. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2012.11.014
30. *Joseph J.M., Destaillats H., Hung H.M., Hoffman M.R.* // J. Phys. Chem. A. 2000. Vol. 104. P. 301–307. https://doi.org/10.1021/jp992354m
31. *Ge D., Zeng Z., Arowo M., Zou H.* // Chemosphere. 2016. V. 146. P. 413. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.12.058
32. Методика экспрессного определения интегральной химической токсичности питьевых, поверхностных, грунтовых, сточных и очищенных сточных вод с помощью бактериального теста “Эколюм”. Методические рекомендации № 01.021-07.

М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора. 2007. 16 с.

33. *Wang L., Zhang Q., Chen B. et al.* // Water Res. 2020. V. 174. P. 115605. https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115605
34. *Ghanbari F., Riahi M., Kakavandi B. et al.* // J. Water Process. Eng. 2020. V. 36. P. 101321. https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101321
35. *Сизых М.Р., Батоева А.А., Мункоева В.А.* // Журн. физ. хим. 2021. Т. 95. С. 947. (*Sizykh M.R., Batoeva A.A., Munkoeva V.A.* // Rus. J. Phys. Chem. A. 2021. V. 95. P. 1230.) https://doi.org/10.1134/S0036024421060236
36. *Wang J., Wang S.* // Chem. Eng. J. 2021. V. 411. P. 128392. https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.128392
37. *Fang G.-D., Dionysiou D. D., Wang Y. et al.* // J. Hazard. Mater. 2012. V. 227–228. P. 394. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.05.074
38. *Luo C., Ma J., Jiang J. et al.* // Water Res. 2015. V. 80. P. 99. https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.05.019
39. *Yu X.-Y., Barker J.R.* // J. Phys. Chem. A. 2003. V. 107. P. 1313. https://doi.org/10.1021/jp0266648
40. *Yang S., Zhang X., Tang J., Zhang A.* // J. Environ. Chem. Eng. 2022. V. 10. P. 108806 https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108806
41. *Fan J., Guo Y., Wang J., Fan M.* // J. Hazard. Mater. 2009. V. 166. P. 904. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.11.091
42. *Basfar A.A., Mohamed K.A., Al-Abduly A.J., Al-Shahrani A.A.* // Ecotoxicol. Environ. Saf., 2009. V. 72. P. 948. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2008.05.006
43. *Garbin J.R., Milori D.M.B.P., Simões M.L., da Silva W.T et al.* // Chemosphere. 2007. V. 66. P. 1692. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.07.017

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 12, с. 1718–1728

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 544.032.732:547.466.22

ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ ГЛИЦИНА И ГЛИЦИЛГЛИЦИНА: СТРУКТУРА ИОННЫХ ФОРМ И ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ПРОЦЕССОВ

© 2023 г. В. А. Исаева[a], Г. А. Гамов[a], К. В. Граждан[a,*]

[a] *Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*

******e-mail: grazhdan_kv@isuct.ru*

Поступила в редакцию 17.03.2023 г.
После доработки 12.04.2023 г.
Принята к публикации 15.06.2023 г.

Проведены квантово-химические расчеты структуры молекулярных форм глицина и глицилглицина и сопряженных с ними ионных форм. Обобщены собственные и литературные данные по термодинамическим характеристикам реакций кислотно-основных взаимодействий глицина и глицилглицина в водно-органических растворах, рассмотрено влияние состава смешанных растворителей на константу кислотной диссоциации амидной группы в пептидном комплексе меди(II).

Ключевые слова: глицин, глицилглицин, протонирование, диссоциация, константа равновесия, изменение энтальпии, водно-органический растворитель

DOI: 10.31857/S0044453723120142, **EDN:** ZLVIAV

Актуальность исследований свойств аминокислот и пептидов, а также равновесных процессов с их участием определяется широким спектром применения этих соединений в медицинской практике и фармацевтике [1, 2], косметологии [3, 4], электрохимии [5, 6], в сельском хозяйстве [7, 8], пищевой промышленности [9], для решения экологических проблем [10], как катализаторов в органическом синтезе [11]. Использование неводных и смешанных растворителей позволяет изменять растворимость аминокислот и пептидов [12], повысить эффективность трансдермального переноса биологически активных веществ [13], улучшить условия протекания электрохимических [14] и каталитических [11] процессов с участием аминокислот, оптимизировать условия аминокислотного и пептидного синтеза [15, 16].

Теоретической основой исследований свойств и реакционной способности аминокислот и пептидов является выявление структурных характеристик их молекул и сопряженных ионов. Изучение протолитических равновесий глицина и глицилглицина в неводных и водно-органических растворах представляет интерес как для установления общих закономерностей влияния природы и состава растворителя на смещение кислотно-основных равновесий, так и для выявления особенностей влияния среды на протолитические свойства соединений, содержащих различные функциональные группы. Без изучения кислотно-основных свойств аминокислот и пептидов в водно-органических растворителях невозможна корректная интерпретация термодинамических характеристик реакций комплексообразования с участием данных лигандов в этих же средах.

РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

Геометрические параметры цвиттер-ионной, молекулярной, а также диссоциированной форм глицилглицина и глицина и их комплексов меди(II), оптимизированы при помощи программного обеспечения Firefly QC версия 8.2.0 [17], частично основанного на коде GAMESS (US) [18] в рамках теории функционала плотности. Использовался трехпараметрический функционал Беке–Ли–Янга–Парра B3LYP [19] и базисный набор cc-pVTZ [20]. С целью проверки достижения минимума потенциальной энергии проводилось вычисление матриц вторых производных. Во всех случаях отмечалось отсутствие мнимых частот в расчетном колебательном спектре. Визуализация молекулярных моделей проводилась при помощи программного обеспечения ChemCraft [21]. Все расчеты проводились с учетом растворителя (воды) в рамках модели поляризованного континуума (PCM) [22].

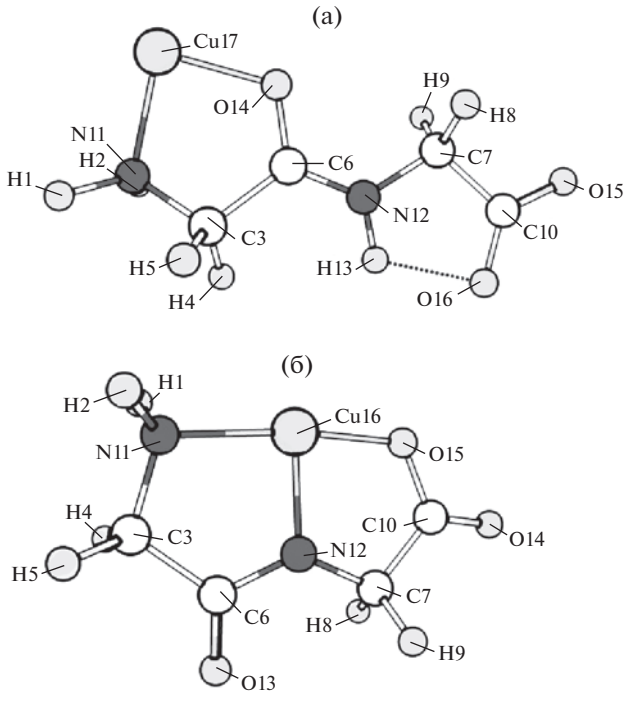


Рис. 1. Оптимизированная структура глицилглицинатного (а) и депротонированного глицилглицинатного (б) комплексов меди(II).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Аминоуксусная кислота глицин (NH_2CH_2COOH) и простейший представитель ряда дипептидов глицилглицин ($NH_2CH_2CONHCH_2COOH$) имеют в своем составе амино- и карбоксильную группы, способные к протонированию и диссоциации. В водных растворах глицин и глицилглицин существуют в виде биполярных цвиттер-ионов ($HG^{\pm}$, $HGG^{\pm}$). Протонирование таких соединений протекает по карбоксильной группе, а диссоциация их цвиттер-ионных форм – по аминогруппе. Схему кислотно-основных равновесий представим в виде:

$$^{+}NH_3CH_2COOH \leftrightarrow {}^{+}NH_3CH_2COO^{-} + H^{+}, \quad pK_1, \quad \Delta H_{r1}, \tag{1}$$

$$^{+}NH_3CH_2CONHCH_2COOH \leftrightarrow \leftrightarrow {}^{+}NH_3CH_2CONHCH_2COO^{-} + H^{+}, \quad pK_1, \tag{2}$$

$$^{+}NH_3CH_2COO^{-} \leftrightarrow NH_2CH_2COO^{-} + H^{+}, \quad pK_2, \quad \Delta H_{r2}, \tag{3}$$

$$^{+}NH_3CH_2CONHCH_2COO^{-} \leftrightarrow \leftrightarrow NH_2CH_2CONHCH_2COO^{-} + H^{+}, \quad pK_2. \tag{4}$$

Амидная (пептидная) группа глицилглицина является амфотерной и весьма инертной. Однако в комплексных частицах в присутствии металла легкость ионизации пептидного протона увеличивается, что обуславливает возможность образования в системе депротонированных глицилглицинатных комплексов с некоторыми *d*-металлами [23]. Диссоциация пептидной группы становится возможной в комплексах *d*-металлов с глицилглицинат-ионом, имеющих высокую константу устойчивости. В данной работе рассмотрен процесс диссоциации амидной группы в глицилглицинатном комплексе меди(II):

$$[CuGG]^{+} \leftrightarrow [CuGG_{-H}] + H^{+}, \quad pK_3. \tag{5}$$

Результаты квантово-химических расчетов показывают (рис. 1), что реакция (5) сопровождается структурной перестройкой комплекса с изменением двугранного угла $N_{11}–C_3–C_6–N_{12}$ от 17.8° до 174.6°.

При этом, комплекс с дианионом дополнительно стабилизирован за счет образования координационной связи между центральным ионом и атомом кислорода карбоксильной группы O_{15}. Таким образом, комплексообразование, вероятно, способствует диссоциации моноаниона глицилглицина по –NH-группе. Отметим, что экспериментально для глицилглицинатного комплекса меди(II) в водном растворе было получено относительно высокое значение константы диссоциации по пептидной группе $pK_3 = 4.10$ ($I = 0.1$) [24], что согласуется с предположением, сделанным на основании квантово-химического расчета.

В водном растворе диссоциация глициний- и глицилглициний-ионов, протекающая по карбоксильной группе, характеризуется константами равновесия соответственно равными $pK_1 = 2.36$ ($I = 0.1$ M) [25] и $pK_1 = 3.07$ ($I = 0.1$ M) [26] и тепловых эффектов, соответственно равными $\Delta H =$ $= 4.45$ ($I = 0.1$ M) [27] и $\Delta H^{\circ} = 0.65$ кДж/моль [28]. Значения констант диссоциации протонированных глицина и глицилглицина сопоставимы со значениями констант диссоциации уксусной кислоты ($pK_1 = 4.56$ ($I = 0.3$ M) [29] и карбоновых кислот (например, малеиновой ($pK_1 = 1.73$ ($I =$ $= 0.1$ M) [30]), янтарной ($pK_1 = 4.37$ ($I = 0.1$ M) [31]). Невысокое значение эндоэффекта процессов (1) и (2) сопоставимо с энтальпиями диссоциации карбоксильных групп других соединений, существующих в водном растворе в цвиттер-ионной форме, например, аланина $\Delta H^{\circ}_{r1} =$ $= 3.39$ кДж/моль [32], L-фенилаланина $\Delta H^{\circ}_{r1} =$ $= 1.68$ кДж/моль [33], никотиновой кислоты $\Delta H_{r1} =$ $= 2.38$ кДж/моль ($I = 0.25$ M) [34], и приближено к тепловому эффекту диссоциации уксусной кислоты ($\Delta H^{\circ}_{r} = 0.39$ кДж/моль [35]).

Отрыв протона от цвиттер-ионных форм глицина и глицилглицина осуществляется в водном растворе по аммонийной группе с константами диссоциации равными соответственно $pK_2 = 9.55$

(I = 0.1 M) [36] и pK_2 = 8.12 (I = 0.1 M) [26]. Сопоставимые значения констант диссоциации порядка 9.0–9.7 лог. единиц получены для прочих аминокислот (например, L-гистидина, L-метионина, L-аспаргина, L-треонина, L-серина, L-лейцина, α-аланина и др. [37, 38]). Для пептидов (например, глицилвалина, глициллейцина, глицилтреонина, глицилметионина [38]) значения констант диссоциации по аммонийной группе лежат в пределах 7.9–8.5 лог. единиц. Реакции диссоциации $^+NH_3$-групп аминокислот и пептидов характеризуются практически равными тепловыми эффектами в водном растворе (для глицина ΔH_{r2} = 43.3 кДж/моль (I = 0.1 M) [39], для глицилглицина ΔH_{r2} = 44.3 кДж/моль (I = 0.1 M) [40], для L-α-фенилаланина ΔH_{r2} = 44.64 кДж/моль (I = = 0.1 M) [41], для β-аланина ΔH°_{r2} = 46.1 кДж/моль [42]), сопоставимыми с энтальпиями диссоциации иона аммония (ΔH°_r = 53.8 кДж/моль [43]), протонированного этилендиамина (ΔH_r = = 48.8 кДж/моль (I = 0.3 M) [44]).

Диссоциация амидной группы в глицилглицинатном комплексе меди(II) в водном растворе характеризуется значением константы диссоциации pK_3 = 4.10 (I = 0.1 M) [24] и сопровождается эндоэффектом (ΔH° = 3.52 кДж/моль), который рассчитан, исходя из энтальпий образования глицилглицинатного комплекса меди(II) (–1.81 кДж/моль [45]) и комплекса меди(II) с депротонированным по пептидной группе глицилглицинатом (1.71 кДж/моль [45]). Легкость отщепления пептидного водорода в глицилглицинатных комплексах увеличивается в ряду кобальт–никель–медь–палладий [23, 46], что согласуется с рядом повышения устойчивости глицилглицинатных комплексов d-металлов: $\lg k_{уст}([CoGG]^+)$ [47] < < $\lg k_{уст}([NiGG]^+)$ [48] < $\lg k_{уст}([CuGG]^+)$ [24] < < $\lg k_{уст}([PdGG]^+)$ [46]. Это приводит к тому, что диссоциация пептидной группы в глицилглицинате меди(II) происходит в области pH 5–7 с pK_3 = 4.10 (I = 0.1 M) [24], в глицилглицинате никеля(II) при pH > 10 с pK_3 = 3.02 (I = 0.0) [49].

Добавление в водный раствор органических сорастворителей приводит к изменению термодинамических параметров реакций.

С ростом концентрации органического компонента наблюдается прямолинейный рост значений pK_1 процессов диссоциации карбоксильных групп глициний- [50–53] и глицилглициний-ионов [54–59] (рис. 2). Представленные на рис. 2а данные согласуются с результатами исследований кислотно-основных равновесий глицина, выполненных другими авторами, в водно-этанольных растворах [37, 38, 52, 60], в водно-метанольных растворах [37], в водно-изопропанольных растворах [38, 61], в водно-диметилсульфоксидных растворах [38, 62], в водно-диоксановых растворах [38, 63], в водных растворах мочевины [53]. Приведенные на рис. 2(б) зависимости констант диссоциации глицилглициний-иона от состава растворителя согласуются с данными, полученными другими авторами для водно-этанольных смесей [38, 57], водно-ацетонитрильных смесей [57, 64]. Уменьшение склонности к отрыву протона в водно-органических растворах характерно для процессов диссоциации карбоксильных групп прочих аминокислот [37, 38], так же как карбоновых кислот (например, янтарной, малеиновой [65, 66]) и уксусной кислоты [29]. Из всех рассматриваемых растворителей только в водных растворах мочевины наблюдается возрастание константы диссоциации глициний-иона [52, 53] (рис. 2а). При этом данные [52, 53] расходятся с результатами работы [67], в которой авторы установили, что в водных растворах мочевины pK диссоциации глицина, α- и β-аланина и ряда L-аминокислот возрастает. На наш взгляд, данные [52, 53] представляются более достоверными. Мочевина имеет малую константу основности (pK_b = 13.82 [68]), тем не менее установлено, что наличие мочевины в воде увеличивает pH водных растворов [69, 70]. И, хотя значение pH водных растворов мочевины невелико (по данным [70] pH 7.6 при содержании мочевины 0.18 мол. доли), тем не менее это способствует процессу диссоциации кислот. Также исследованиями [69, 71, 72] было подтверждено, что мочевина усиливает диссоциацию слабых карбоновых кислот. Это обусловливает для глициний-иона отличный от прочих растворителей характер изменения pK_1 = = $f(X_{орг.комп})$ в водных растворах мочевины.

Как показывает рис. 3, с ростом концентрации органических сорастворителей в растворе происходит ухудшение диссоциации пептидной группы лиганда в глицилглицинате меди(II) [24]. Депротонирование пептидной группы в глицилглицинате меди(II) идет по типу диссоциации незаряженных кислот и линейно возрастающий характер зависимости pK_3 = $f(X_{орг.комп})$ пептидной группы соответствует аналогичным зависимостям для процессов диссоциации карбоксильной группы глициний- и глицилглициний-ионов [36, 50, 54–56], а также карбоновых кислот [65, 66].

В отличие от диссоциации незаряженных кислот в водно-органических смесях процесс диссоциации катионных кислот (протонированных аминов) в большинстве случаев охарактеризован экстремальной с минимумом зависимостью pK = = $f(X_{орг.комп})$. Глубина и положение минимума на зависимости определяется природой амина и смешанного растворителя (по данным [44, 51, 64, 73–77]). Изменение констант диссоциации цвиттер-ионов аминокислоты и пептида в водно-органических растворах зависит от природы орга-

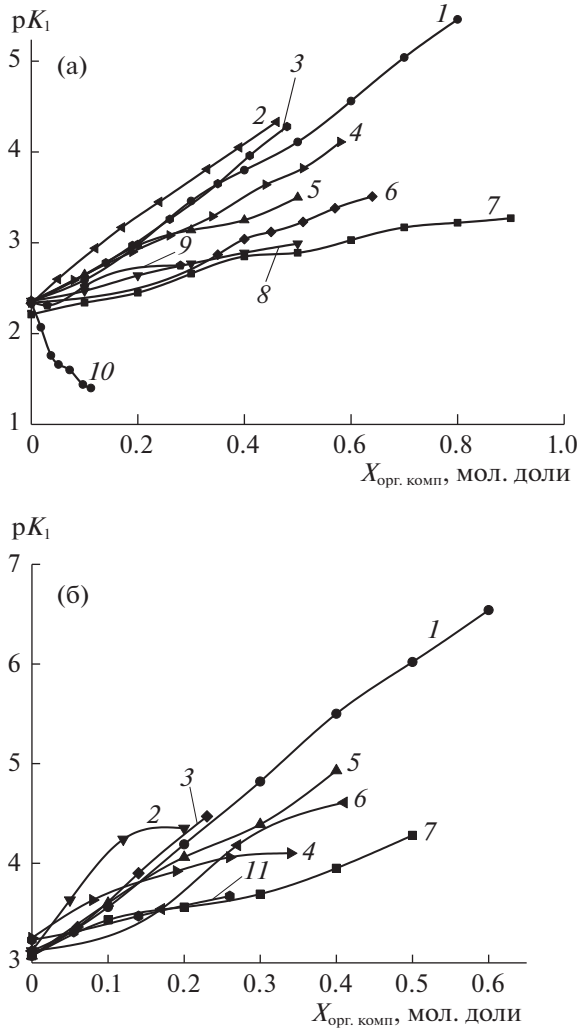


Рис. 2. Константы диссоциации глициний-иона (а) и глицилглициний-иона (б) в водных растворах: *1* – диметилсульфоксида ($I = 0.3$ (а) [50], $I = 0.1$ (б) [56]), *2* – диоксана ($I = 0.1$ (а) [51], (б) [57]), *3* – диметилформамида ($I = 0.1$ (а) [51], (б) [57]), *4* – ацетонитрила ($I = 0.1$ (а) [51], $I = 0.16$ (б) [58]), *5* – ацетона ($I = 0.3$ (а) [36], $I = 0.1$ (б) [54]), *6* – метанола ($I = 0.1$ (а) [51], (б) [57]), *7* – этанола ($I = 0.1$ (а) [36], (б) [55]), *8* – изопропанола ($I = 0.1$ (а) [25]), *9* – глицерина ($I = 0.0$ (а) [53]), *10* – мочевины ($I = 0.0$ (а) [52]), *11* – пропиленгликоля ($I = 0.16$ (б) [59]), ($T = 298$ K, за исключением [58, 59] при $T = 303$ K).

нического сорастворителя: в ряде растворителей зависимость $pK_2 = f(X_{орг.комп})$ для глицина и глицилглицина имеет схожий вид с характером изменения pK диссоциации протонированных аминов, в других смешанных растворителях наблюдается рост величины pK_2 с ростом концентрации органического компонента в растворе.

В смесях воды со спиртами, диметилсульфоксидом, ацетоном, мочевиной, пропиленгликолем [25, 36, 51, 54–57, 59, 78] наблюдается уменьшение численного значения pK_2 в области низких

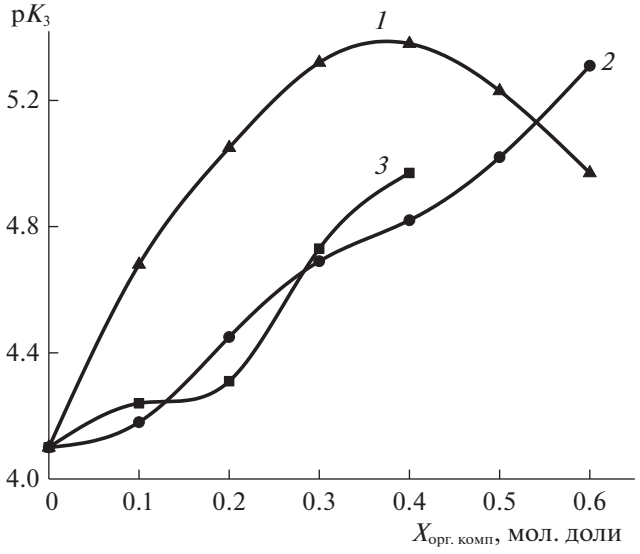


Рис. 3. Константы депротонирования пептидной группы глицилглицината меди(II) в водных растворах: *1* – диметилсульфоксида, *2* – этанола, *3* – этанола ($I = 0.1$, $T = 298$ K [24]).

концентраций органических компонентов и ростом либо постоянством значений pK_2 в области высоких концентраций органических сорастворителей (рис. 4). Некоторое отличие от представленных на рис. 4б данных [56] получено в работе [57] при изучении диссоциации глицилглицина в водно-диметилсульфоксидных смесях, где авторы констатируют постоянство значений pK_2 в области низких концентраций диметилсульфоксида. В остальном данные, представленные на рис. 4, хорошо, либо удовлетворительно согласуются исследованиями других авторов протолитических равновесий глицина в водных растворах спиртов [37, 38, 52, 60], диметилсульфоксида [38, 62], мочевины [53], а также глицилглицина в водно-этанольных растворах [38, 57]. Аналогичный, представленным на рис. 4, вид зависимостей $pK_2 = f(X_{орг.комп})$ в водно-этанольных и водно-диметилсульфоксидных растворах наблюдается для процессов диссоциации по аммонийной группе других аминокислот и пептидов [37, 38].

В смесях воды с диоксаном [51, 57, 59, 63], ацетонитрилом [51, 58], глицерином [53]) с первых добавок органического сорастворителя наблюдается рост численного значения pK_2 для процессов диссоциации глицина и глицилглицина (рис. 4). Ухудшение диссоциации в водно-диоксановых растворах было также установлено для некоторых аминокислот (DL-аланина, L-валина, DL-валина, DL-лейцина) в работе [74]. В работе [63] в области концентраций диоксана 0.0–0.1 мол. доли процессы диссоциации глицина и других аминокислот характеризуются постоянством либо ро-

стом значений pK_2. В водных растворах ацетонитрила отмечается ухудшение диссоциации не только глицилглицина [57, 58, 64], но и ряда других пептидов [64]. Возрастание значений pK_2 глицилглицина происходит также в смесях воды с диметилформамидом [57], в то время, как для процесса диссоциации глицина в данном растворителе на зависимости p$K_2 = f(X_{орг.комп})$ наблюдается незначительный минимум [51] (рис. 4).

Различное изменение констант диссоциации глицина и глицилглицина в области малых концентраций органического сорастворителя в растворе, полагаем, связано со смещением равновесия цвиттер-ион ↔ нейтральная молекула:

$$^{+}NH_3CH_2COO^{-} \leftrightarrow NH_2CH_2COOH, \quad pK_{zw}, \quad (6)$$

$$^{+}NH_3CH_2CONHCH_2COO^{-} \leftrightarrow \leftrightarrow NH_2CH_2CONHCH_2COOH, \quad pK_{zw}. \quad (7)$$

В высокополярных растворителях, каким является вода, основной формой существования аминокислот и пептидов является цвиттер-ионная [79, 80]. Отметим, что квантовохимические расчеты предсказывают преобладание цвиттерионной формы в рамках модели поляризованного континуума только для глицина. Для глицилглицина нейтральная молекула обладает более низкой полной энергией, и, как следствие, именно эта форма является предпочтительной (рис. 5).

Главная причина большей стабилизации цвиттер-ионной формы глицина заключается в образовании внутримолекулярной водородной связи ($O_9...H_3$), понижающей полную энергию молекулы. Такая связь нехарактерна для молекулярной формы аминокислоты. В случае глицилглицина, обе формы которого имеют водородную связь ($O_{17}...H_{14}$ и $O_{15}...H_1$), выигрыш в энергии молекулярной формы пептида достигается за счет более короткой (т.е. более устойчивой [81]) Н-связи. Эффект межмолекулярных водородных связей, например, с молекулами растворителя мог бы проявляться еще сильнее [82].

Тут следует принимать во внимание, что учет растворителя в виде поляризованного континуума не в полной мере отражает взаимодействие растворитель–растворенное вещество. В частности, именно наличие молекул растворителя (воды) как промежуточных акцепторов протона позволяет молекулярной форме пептида переходить в цвиттер-ион, понижая активационный барьер. Однако, явный учет растворителя даже для простейшей системы глицин : вода = 1 : 1 является трудоемкой задачей. Авторы работ [83, 84] идентифицировали несколько десятков различных структур для этой системы. В значительной мере, это структурное многообразие обусловлено конформационной свободой самого глицина, для которого выделяют три конформационных равновесия и как минимум восемь устойчивых основных состояний [85].

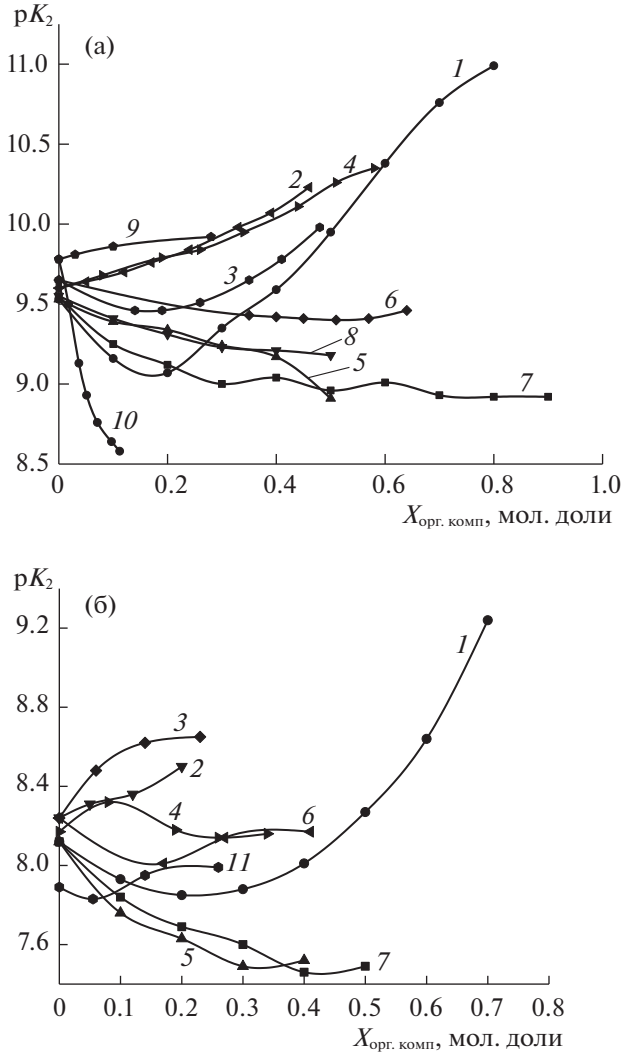


Рис. 4. Константы диссоциации глицина (а) и глицилглицина (б) в водных растворах: *1* – диметилсульфоксида ($I = 0.3$ (а) [78], $I = 0.1$ (б) [56]), *2* – диоксана ($I = 0.1$ (а) [51], (б) [57]), *3* – диметилформамида ($I = 0.1$ (а) [51], (б) [57]), *4* – ацетонитрила ($I = 0.1$ (а) [51], $I = 0.16$ (б) [58]), *5* – ацетона ($I = 0.3$ (а) [36], $I = 0.1$ (б) [54]), *6* – метанола ($I = 0.1$ (а) [51], (б) [57]), *7* – этанола ($I = 0.1$ (а) [36], (б) [55]), *8* – изопропанола ($I = 0.1$ (а) [25]), *9* – глицерина ($I = 0.0$ (а) [53]), *10* – мочевины ($I = 0.0$ (а) [52]), *11* – пропиленгликоля ($I = 0.16$ (б) [59]), ($T = 298$ K, за исключением [58, 59] при $T = 303$ K).

Тем не менее, если все же добавить от одной до трех молекул воды, ассоциированных посредством водородной связи с двумя различными таутомерами глицилглицина (см. оптимизированную геометрию ансамблей на рис. 6), можно отметить, что разность полных энергий молекулярной формы и цвиттер-иона меняется в зави-

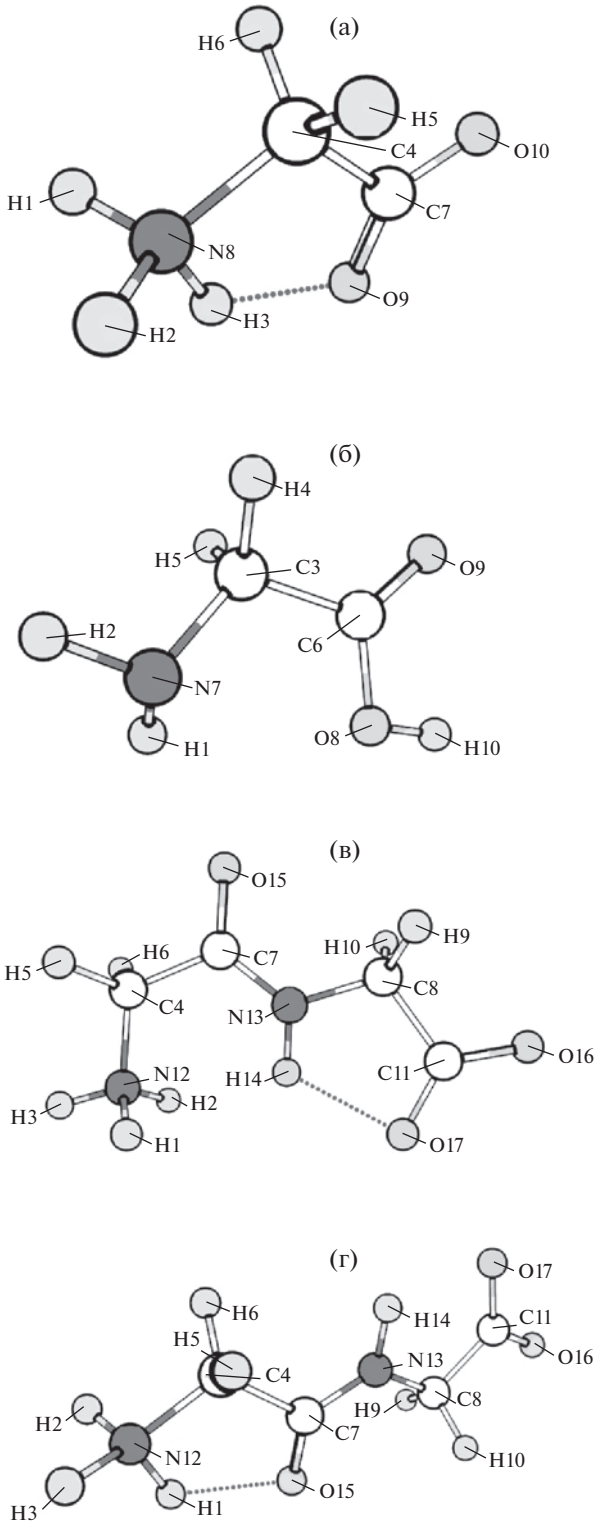


Рис. 5. Оптимизированная структура цвиттер-ионной (а, в) и нейтральной (б, г) форм глицина (а, б) и глицилглицина (в, г).

симости от числа молекул растворителя. При включении в сольват трех молекул воды, цвиттер-ион становится более энергетически выгодным, чем молекулярная форма глицилглицина, связанная с таким же количеством молекул растворителя (рис. 7). При этом, необходимо учитывать, что начальное размещение молекул растворителя, влияющее на результат оптимизации, в целом является достаточно произвольным (однако, начальное положение молекул воды в комплексах разных таутомерных форм глицилглицина было одинаковым). Из возможных конформеров глицина, при этом, принималась во внимание лишь структура, обозначенная в работе [85] как *gct*, использованная, как основная авторами [86]. По этим причинам, не следует воспринимать данные рис. 7 как строгую закономерность; тем не менее, тенденция к большей стабилизации цвиттер-ионной формы по сравнению с молекулярной при добавлении молекул растворителя в расчете, по нашему мнению, реальна.

Органические растворители (спирты, диметилсульфоксид, ацетонитрил, диметилформамид, этиленгликоль, глицерин) имеют меньшую, чем вода, диэлектрическую проницаемость [87], поэтому их присутствие в растворе способствует изменению соотношения цвиттер-ионной и нейтральной форм глицина и глицилглицина. В водном растворе для глицина константа равновесия (6) характеризуется величиной $pK_{zw} = 5.37$ [88]. Значение константы растет в смесях воды с метанолом ($pK_{zw} = 4.58$), этанолом ($pK_{zw} = 4.11$), диметилсульфоксидом ($pK_{zw} = 4.76$), ацетонитрилом ($pK_{zw} = 4.36$), диоксаном ($pK_{zw} = 3.54$), диметилформамидом ($pK_{zw} = 2.74$) [88] (значения констант приведены для водно-органических смесей с концентрацией органического компонента 0.3 мол. доли, за исключением диметилсульфоксида с концентрацией 0.1 мол. доли). Исследования показывают, что даже в высококонцентрированных по органическому сорастворителю водно-органических растворах молекулярная форма амфолитов является доминирующей [79, 89], тем не менее процесс диссоциации цвиттер-ионов глицина и глицилглицина по аммонийной группе в водно-органических смесях частично замещается процессом диссоциации молекулярных форм этих соединений по карбоксильной группе. Поскольку доля молекулярных форм глицина и глицилглицина невелика, совместный вариант протекания указанных выше процессов количественно проявляется в тех случаях, когда в области малых концентраций органического сорастворителя не происходит сильного изменения константы диссоциации аммонийной группы. Процессы диссоциации протонированных алифатических аминов в водных растворах спиртов, диметилсульфоксида, ацетона [44, 51, 64, 73–75] характеризуются значительным уменьшением значения pK при малых концентрациях органического сорастворителя: на 0.5 и более логариф-

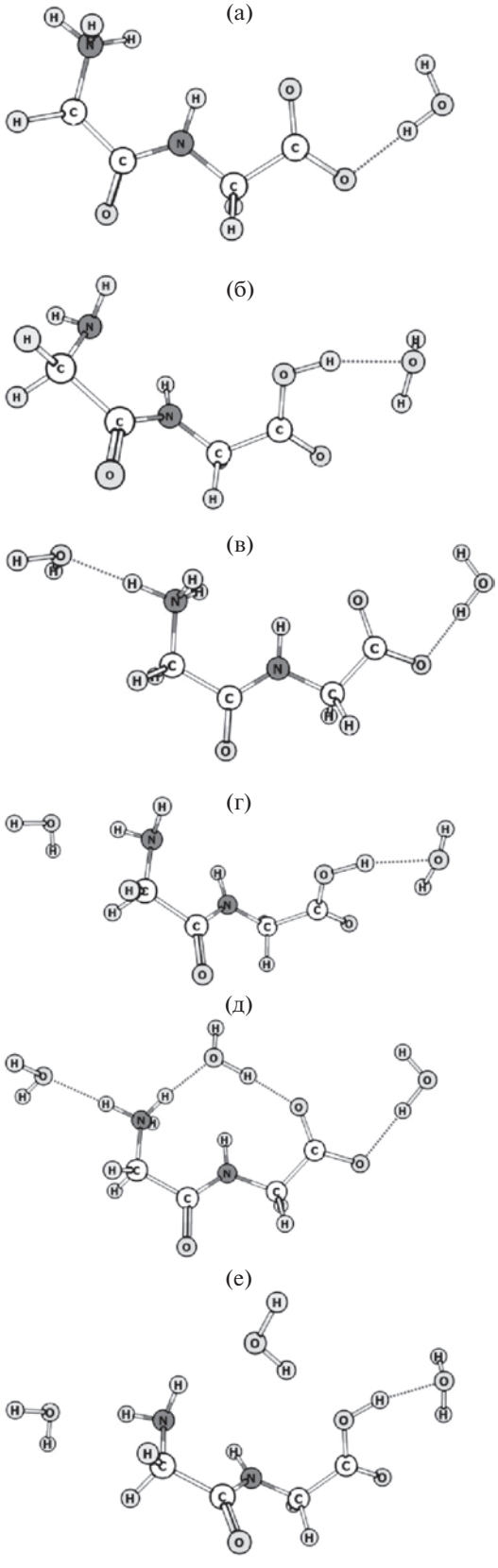


Рис. 6. Оптимизированные структуры комплексов водородной связи цвиттер-ионной (а, в, д) и молекулярной (б, г, е) форм глицилглицина с одной (а, б), двумя (в, г) и тремя (д, е) молекулами воды.

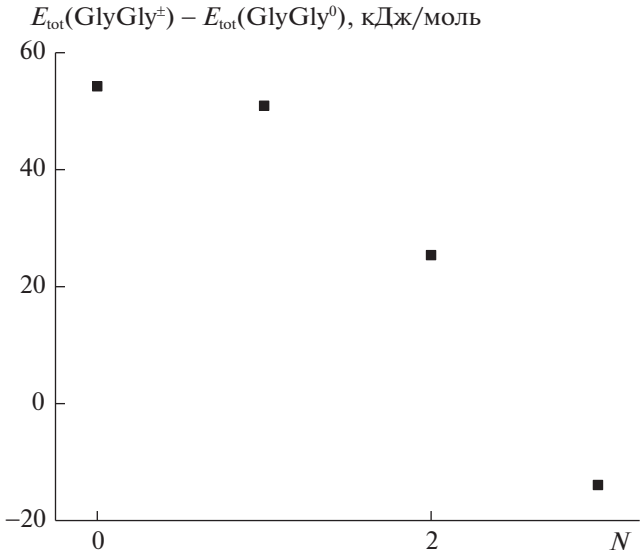


Рис. 7. Зависимость разности расчетной полной энергии комплексов водородной связи цвиттер-ионной и молекулярной форм глицилглицина от количества молекул воды (N), связанных в комплексе.

мических единиц (оценено по точке минимума на зависимостях $pK = f(X_{орг.комп})$). Для процессов диссоциации глицина и глицилглицина в данных растворителях также наблюдается снижение величины pK_2 в области низких концентраций органического компонента. Для процессов диссоциации протонированных аминов в водных растворах ацетонитрила [51, 77], этиленгликоля [77] и диоксана по данным [51] значение pK снижается менее, чем на 0.2 логарифмические единицы, диметилформамида [51] и диоксана по данным [76] – на 0.4 логарифмические единицы. В данных растворителях с первых добавок органического компонента происходит рост значений pK_2 для глицина и глицилглицина.

Если изменение констант диссоциации незаряженных кислот в различных смешанных растворителях происходит однотипно, но отлично от изменения констант диссоциации катионных кислот, то изменение энтальпий реакций диссоциации в водно-органических смесях не зависит от типа диссоциирующего соединения, но зависит от природы растворителя. Как показывает рис. 8, различия в изменении ΔH реакций в разных смешанных растворителях носят не только количественный, но и качественный характер. В водно-этанольных и водно-изопропанольных растворах зависимость $\Delta_{tr}H = f(X_{орг.комп})$ для процессов диссоциации как карбоксильной группы глициний-иона [27, 52, 90, 91], так и протонированной аминогруппы глицина [52, 92] и глицилглицина [90] характеризуется наличием эндотермического максимума в области низких концен-

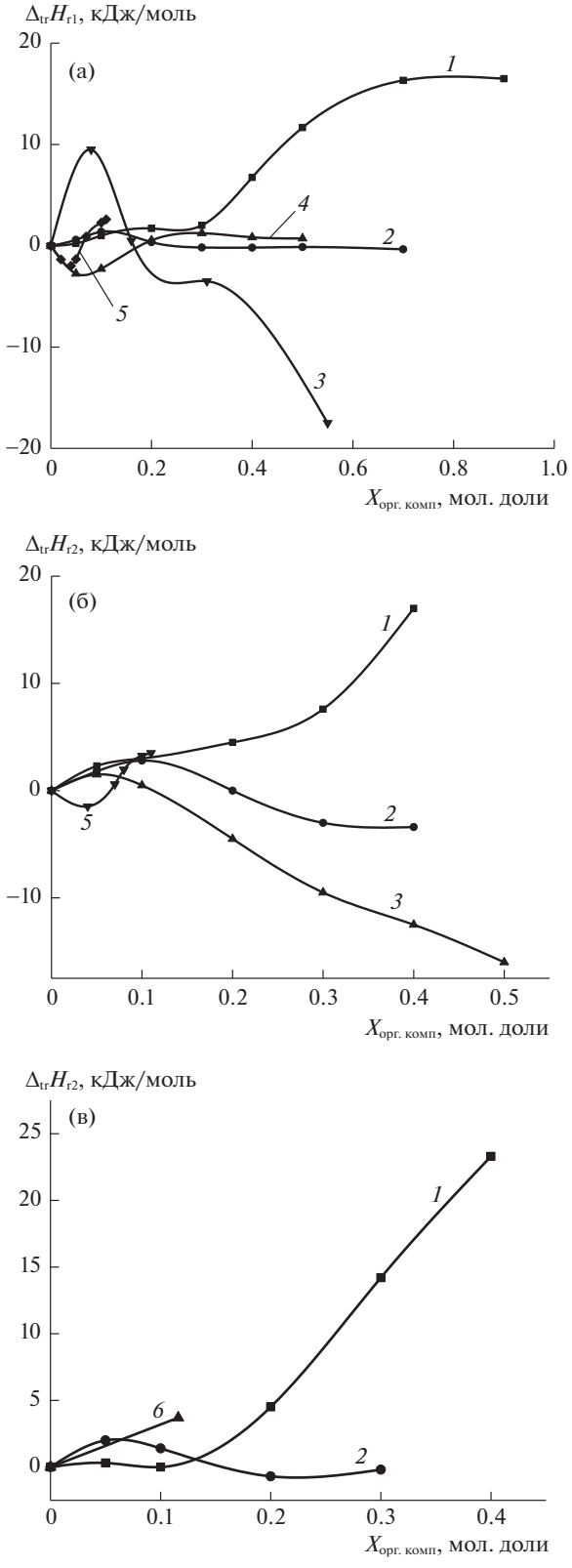


Рис. 8. Изменение энтальпии реакций диссоциации глициний-иона (а), глицина (б) и глицилглицина (в) в водных растворах: *1* – диметилсульфоксида ($I = 0.3$ (а) [27], $I = 0.0$ (б) [97], (в) [92]), *2* – этанола ($I = 0.1$ (а) [27], $I = 0.0$ (б), (в) [92]), *3* – изопропанола ($I = 0.0$ (а), (б) [91]), *4* – ацетона ($I = 0.3$ (а) [27]), *5* – мочевины ($I = 0.0$ (а), (б) [52]), *6* – диоксана ($I = 0.0$ (в) [96]), ($T = 298$).

траций спирта с последующим нарастанием отрицательного значения $\Delta_{tr}H$. Аналогичный вид имеют зависимости изменения энтальпии реакции диссоциации других аминокислот и их катионов в водно-спиртовых смесях [90, 92, 93], а также карбоновых кислот (например, адипиновой кислоты [94]) и протонированных аминов (например, этилендиамина [44]). В смесях воды с мочевиной и ацетоном [27, 52], напротив, диссоциация глициний-иона и глицина сопровождается экзотермическим минимумом (рис. 8а и б). Экзотермический минимум на зависимости $\Delta_{tr}H = f(X_{орг.комп})$ установлен для процесса диссоциации протонированного этилендиамина в водно-ацетоновой среде [95]. В водно-диоксановых смесях диссоциация протонированного этилендиамина характеризуется незначительным увеличением энтальпии реакции [76], также как процесс диссоциации глицилглицина [96] (рис. 8в). В водно-диметилсульфоксидных растворах при малом содержании органического компонента тепловой эффект реакции изменяется незначительно как для процессов диссоциации глициний-иона [27], так и цвиттер-ионов [92, 97], зато в области высоких концентраций диметилсульфоксида наблюдается резкий рост значения энтальпии реакций [92, 96, 97] (рис. 8). Аналогичный характер изменения энтальпии в водно-диметилсульфоксидных смесях наблюдается для процесса диссоциации как катионных кислот (протонированного этилендиамина), так и незаряженных кислот (бензойной кислоты [98]).

Таким образом, обобщение результатов исследований протолитических равновесий глицина и глицилглицина, сопоставление этих данных с работами по изучению кислотно-основных свойств других соединений, демонстрирует различие в изменении констант диссоциации катионных и незаряженных кислот в водно-органических растворах. Характер изменения энтальпии в смешанных растворах, напротив, зависит не от типа диссоциирующего соединения, а от природы органического сорастворителя.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки России (проект FZZW-2023-0008) при финансовой поддержке Совета по грантам при Президенте Российской Федерации (проект № МК-923.2022.1.3) с использованием ресурсов Центра коллективного пользования Ивановского государственного химико-технологического университета при поддержке Министерства образования и науки России (соглашение № 075-15-2021-671).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rai A., Ferrao R., Palma P., et al.* // J. Mater. Chem. B. 2022. № 10. P. 2384. https://doi.org/10.1039/d1tb02617h
2. *Хавинсон В.Х.* // Клиническая медицина. 2020. Т. 98. № 3. С. 165. https://doi.org/10.30629/0023-2149-2020-98-3-165-177
3. *Diaz I., Namkoong J., Qiang Wu J., Giancola G.* // J. Cosmet. Dermatol. 2022. V. 21. № 7. P. 3046. https://doi.org/10.1111/jocd.14544
4. *Wyrzykowski D., Kloska A., Zdrowowicz M. et al.* // Polyhedron. 2022. V. 222. P. 115948. https://doi.org/10.1016/j.poly.2022.115948
5. *Karahan I.H.* // Scientific World J. 2013. V. 10. P. 273953. https://doi.org/10.1155/2013/273953
6. *Sekar R., Jagadesh K.K., Ramesh Bapu G.N.K.* // Transactions of the IMF. 2015. V. 93. № 3. P. 132. https://doi.org/10.1179/0020296715Z.000000000239
7. *Lin S., Chen X., Chen H. et al.* // Engineering. 2022. https://doi.org/10.1016/j.eng.2022.08.011
8. *Wu G.* // Adv. Exp. Med. Biol. 2022. V. 1354. P. 1. https://doi.org/10.1007/978-3-030-85686-1_1
9. *Baindara P., Mandal S.M.* // Foods. 2022. V. 11. P. 2415. https://doi.org/10.3390/foods11162415
10. *Yudaev P., Chistyakov E.* // Metals. 2022. V. 12. P. 1275. https://doi.org/10.3390/met12081275
11. *Patil S., Pawar P.B., Jadhav S.D., Deshmukh M.B.* // Asian J. Chem. 2013. V. 25. № 17. P. 9442. https://doi.org/10.14233/ajchem.2013.15018
12. *Malavolta L., Pinto M.R.S., Cuvero J.H., Nakaie C.R.* // Protein Sci. 2006. V. 15. № 6. P. 1476. https://doi.org/10.1110/ps.051956206
13. *Ledwon P., Errante F., Papini A. M. et al.* // Chem. Biodiversity. 2021. V. 18. № 2. e2000833. https://doi.org/10.1002/cbdv.202000833
14. *Kuznetsov V.V., Pavlov L.N., Filatova E.A., Vinokurov E.G.* // J. Solid State Electrochem. 2020. V. 24. № 7. P. 1711. https://doi.org/10.1007/s10008-017-3728-7
15. *Masaaki U., Takashi S., Jun S. et al.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1988. V. 61. № 10. P. 3653. https://doi.org/10.1246/bcsj.61.3653
16. *Короткин М.Д., Филатова С.М., Дениева З.Г., и др.* // Тонкие химические технологии. 2022. Т. 17. № 1. С. 50. https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-1-50-64
17. *Granovsky A.A.* Firefly computational chemistry program (version 8). http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html
18. *Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A. et al.* // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. № 11. P. 1347. https://doi.org/10.1002/jcc.540141112
19. *Becke A.D.* // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 5648. https://doi.org/10.1063/1.464913
20. *Kendall R.A., Dunning T.H., Harrison R.J.* // J. Chem. Phys. 1992. V. 96. P. 6796. https://doi.org/10.1063/1.462569
21. *Zhurko G.A., Zhurko D.A.* Chemcraft – graphical program for working with quantum chemistry computations. http://www.chemcraftprog.com/index.html
22. *Tomasi J., Mennucci B., Cammi R.* // Chem. Rev. 2005. V. 105. P. 2999. https://doi.org/10.1021/cr9904009
23. *Эйхгорн Г.* Неорганическая химия. Т. 1 / Пер. с англ. под ред. Вольпина М.Е., Яцимирского К.Б. М.: Мир, 1978. 713 с.
24. *Исаева В.А., Молчанов А.С., Кипятков К.А. и др.* // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 10. С. 1490. [*Isaeva V.A., Kipyatkov K.A., Grazhdan K.V. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2020. V. 94. № 10. C. 2024. DOI: 10.1134/S0036024420100155] https://doi.org/10.31857/S0044453720100155
25. *Исаева В.А., Ганичева Н.В., Шарнин В.А.* // Там же. 2002. Т. 76. № 12. С. 2151. [*Isaeva V.A., Ganicheva N.V., Sharnin V.A.* // Ibid. 2002. V. 76. № 12. P. 1953.]
26. *Наумов В.В., Исаева В.А., Шарнин В.А.* // Журн. неорган. химии. 2011. Т. 56. № 7. С. 1208. [*Naumov V.V., Isaeva V.A., Sharnin V.A.* // Russ. J. Inorgan. Chem. 2011. V. 56. № 7. P. 1139. DOI: 10.1134/S0036023611070199]
27. *Исаева В.А., Шарнин В.А.* // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 11. С. 1727. [*Isaeva V.A., Sharnin V.A.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2018. V. 92. № 11. P. 2176. DOI: 10.1134/S003602441811016X] https://doi.org/10.1134/S004445371811016X
28. *Кочергина Л.А., Емельянов А.В., Горболетова Г.Г., Крутова О.Н.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. № 1. С. 78.
29. *Исаева В.А., Шарнин В.А., Шорманов В.А.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 8. С. 1371. [*Isaeva V.A., Sharnin V.A., Shormanov V.A.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 1997. V. 71. № 8. P. 1226.]
30. *Бычкова С.А., Катровцева А.Н., Козловский Е.В., Васильев В.Н.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. № 7. С. 16.
31. *Шарнин В.А., Тукумова Н.В.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. № 6. С. 24.
32. *Кочергина Л.А., Емельянов А.В., Крутова О.Н.* Там же. 2012. Т. 55. № 11. С. 28.
33. *Кочергина Л.А., Емельянов А.В., Крутова О.Н., Горболетова Г.Г.* // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 10. С. 1829. [*Kochergina L.A., Emel'yanov A.V., Krutova O.N., Gorboletova G.G.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2007. Т. 81. № 10. С. 1632. https://doi.org/10.1134/S0036024407100160]
34. *Куранова Н.Н., Душина С.В., Шарнин В.А.* // Там же. 2010. Т. 84. № 5. С. 892. [Kuranova N.N., Dushina S.V., Sharnin V.A. // Ibid. 2010. Т. 84. № 5. С. 792. https://doi.org/10.1134/S0036024410050146]
35. *Харнед Г., Оуэн Б.* Физическая химия растворов электролитов / Пер. с англ. М.: ИЛ, 1952. – 630 с.
36. *Исаева В.А., Шарнин В.А., Шорманов В.А., Баранова И.А.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 8. С. 1421.
37. *Chakravorty S.K., Lahiri S.C.* // J. Indian Chem. Soc. 1987. V. 64. № 7. P. 399.
38. *El-Sherif A.A., Shoukry M.M., Abd Elkarim A.T., Barakat M.H.* // Bioinorg. Chem. Appl. 2014. P. 18. https://doi.org/10.1155/2014/626719

39. *Гессе Ж.Ф., Исаева В.А., Репкин Г.И., Шарнин В.А.* // Журн. физ. химии. 2012. Т. 86. № 1. С. 59. [*Gesse Z.F., Isaeva V.A., Repkin G.I., Sharnin V.A.* Russian Journal of Physical Chemistry A. 2012. V. 86. № 1. P. 53. https://doi.org/10.1134/S0036024412010104]
40. *Brunetti A., Lim M., Nancollas G.* // J. Am. Chem. Soc. 1968. V. 90. № 19. P. 5120. https://doi.org/10.1021/ja01021a012
41. *Christensen J.J., Izatt R.M., Wrarhall D.P., Hansen L.D.* // J. Chem. Soc. (A). 1969. № 8. P. 1212. https://doi.org/10.1039/J19690001212
42. *Tsurco E.N., Kuchtenko Yu.S.* // J. Molecular Liquinds. 2014. V. 189. P. 95. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2013.03.023
43. *Нищенков А.В., Шарнин В.А., Шорманов В.А., Крестов Г.А.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 1. С. 114.
44. *Невский А.В., Шорманов В.А., Крестов Г.А.* // Там же. 1987. Т. 61. № 9. С. 2544.
45. *Кочергина Л.А., Емельянов А.В.* // Там же. 2015. Т. 89. № 4. С. 592. [*Kochergina L.A., Emel'Yanov A.V.* // Ibid. 2015. Т. 89. № 4. С. 580. https://doi.org/10.1134/S0036024415040135] https://doi.org/10.7868/S0044453715040147
46. *El-Sherif A.A.* Coordination Chemistry of Palladium(II) Ternary Complexes with Relevant Biomolecules. In book: Stoichiometry and Research – The Importance of Quantity in Biomedicine. Edited by *A. Innocenti*. ISBN 978-953-51-0198-7. 2012. P. 79. https://doi.org/10.5772/35667
47. *Исаева В.А., Молчанов А.С., Шишкин М.В., Шарнин В.А.* // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 5. С. 629. [*Isaeva V.A., Molchanov A.S., Shishkin M.V., Sharnin V.A.*// Russ. J. Inorgan. Chem. 2022. V. 67. № 5. P. 699–704. https://doi.org/10.1134/S0036023622050084] https://doi.org/10.31857/S0044457X22050087
48. *Исаева В.А., Молчанов А.С., Кипятков К.А., Шарнин В.А.* // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 1. С. 16. [*Isaeva V.A., Sharnin V.A., Molchanov A.S., Kipyatkov K.A.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2020. V. 94. № 1. P. 13. https://doi.org/10.1134/S0036024420010100] https://doi.org/10.31857/S0044453720010100
49. *Martin R.B., Chamberlin M., Edsall J.T.* // J. Am. Chem. Soc. 1960. V. 82. № 2. P. 495. https://doi.org/10.1021/ja01487a064
50. *Исаева В.А., Леденков С.Ф., Шарнин В.А., Шорманов В.А.* // Координац. химия. 1995. Т. 21. № 5. С. 396.
51. *Mui K.K., McBryde W.A.E., Nieboer E.* // Canad. J. Chem. 1974. V. 52. № 10. P. 1821. https://doi.org/10.1139/v74-261
52. *Gao H., Hu X., Lin R.* // Thermochim. Acta. 2000. V. 346. P. 1. https://doi.org/10.1016/S0040-6031(99)00397-4
53. *Talukdar H., Rudra S., Kund K.K.* // Canad. J. Chem. 1989. V. 67. № 2. P. 315. https://doi.org/10.1139/v89-052
54. *Исаева В.А., Наумов В.В., Гессе Ж.Ф., Шарнин В.А.* // Журн. физ. химии. 2009. Т. 83. № 3. С. 477. [*Isaeva V.A., Naumov V.V., Gesse Zh.F., Sharnin V.A.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2009. V. 83. № 3. P. 396. https://doi.org/10.1134/S0036024409030133]
55. *Наумов В.В., Исаева В.А., Шарнин В.А.* // Журн. неорган. химии. 2011. Т. 56. № 7. С. 1208. [*Naumov V.V., Isaeva V.A., Sharnin V.A.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2011. V. 56. № 7. P. 1139. https://doi.org/10.1134/S0036023611070199]
56. *Наумов В.В., Исаева В.А., Шарнин В.А., Кузина Е.Н.* // Журн. физ. химии. 2011. Т. 85. № 10. С. 1881. [*Naumov V.V., Isaeva V.A., Sharnin V.A., Kuzina E.N.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2011. V. 85. № 10. P. 1752. https://doi.org/10.1134/S003602441110013X]
57. *Azab H.A., El-Nady A.M., Hamed M.M.A., Ahmed I.T.* // J. Chin. Chem. Soc. 1995. V. 42. № 5. P. 769. https://doi.org/10.1002/jccs.199500103
58. *Srinu B., Kumari V.G., Rao Ch.N., Sailaja B.B.V.* // Chem. Speciat. Bioavailab. 2015. V. 27. № 3. P. 99. https://doi.org/10.1080/09542299.2015.1087161
59. *Zekarias M.T., Hirpaye B.Y., Rao G.N.* // Der Pharma Chemica. 2011. V. 3. № 4. P. 69.
60. *Niazi M.S., Mollin J.* // Bull. Chem. Soc. Japan. 1987. V. 60. № 7. P. 2605. https://doi.org/10.1246/bcsj.60.2605
61. *Курицын Л.Н., Калинина Н.В.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 10. С. 1855.
62. *Васильев В.П., Гречина Н.К., Рынова Г.Л.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1982. Т. 25. С. 948.
63. *Koseoglu F., Kilic E., Dogan A.* // Analytic. Biochem. 2000. V. 277. № 2. P. 243. https://doi.org/10.1006/abio.1999.437
64. *Kilic E., Gokce G., Canel E.* // Turk. J. Chem. 2002. V. 26. № 6. P. 843.
65. *Тукумова Н.В., Усачева Т.Р., Алешин С.Н., Шарнин В.А.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. № 5. С. 41.
66. *Тукумова Н.В., Тхуан Ч.Т.З., Усачева Т.Р., Шарнин В.А.* // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 12. С. 1988. [*Tukumova N.V., Thuan T.T.D., Usacheva T.R., Sharnin V.A.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2018. V. 92. № 12. P. 2593–2595. https://doi.org/10.1134/S0036024418120452] https://doi.org/10.1134/S0044453718120452
67. *Dey B.P., Lahiri S.C.* // J. Ind. Chem. Soc. 2010. V. 87. № 1. P. 29. https://doi.org/10.5281/zenodo.5775371
68. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. Издание 4-е. М.: Химия, 1971. 456 с.
69. *Bull H.B., Breese K., Ferguson G.L., Swenson C.A.* // Arch. Biochem. Biophys. 1964. V. 104. № 2. P. 297. https://doi.org/10.1016/S0003-9861(64)80017-5
70. *Lilov M., Kirilov P.P.* // J. Solut. Chem. 2018. V. 47. № 5. P. 930. https://doi.org/10.1007/s10953-018-0762-8
71. *Yang J.-Zh., Lu D.-Zh., Deng M. et al.* // Z. Phys. Chem. 1998. B. 205. S. 199. https://doi.org/10.1524/zpch.1998.205.Part_2.199
72. *Al-Sindy L.A., Saleh J.M., Matioob M.H.* // Iraq. J. Sci. 1983. V. 24. № 2. P. 117.
73. *Нищенков А.В., Шарнин В.А., Шорманов В.А., Крестов Г.А.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 1. С. 254.
74. *Курицын Л.Н., Калинина Н.В.* // Там же. 1990. Т. 64. № 1. С. 119.

75. *Sharma S., Shah M.C., Patel N. et al.* // E-J. Chem. 2007. V. 4. № 3. P. 313. https://doi.org/10.1155/2007/978639

76. *Пятачков А.А., Шорманов В.А., Крестов Г.А.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1983. Т. 26. № 11. С. 1329.

77. *Kumar N.V., Rao Gh.N.* // Chem. Speciat. Bioavailab. 2011. V. 23. № 3. P. 169. https://doi.org/10.3184/095422911X13103812647902

78. *Исаева В.А., Леденков С.Ф., Шарнин В.А., Шорманов В.А.* // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 11. С. 2202.

79. *Nagy P.I., Takacs-Novak K.* // J. Am. Chem. Soc. 1997. V. 119. № 21. P. 4999. https://doi.org/10.1021/ja963512f

80. *Фиалков Ю.Я., Житомирский А.Н., Тарасенко Ю.А.* Физическая химия неводных растворов. Л.: Химия, 1973. 376 с.

81. *Dougherty R.C.* // J. Chem. Phys. 1998. V. 109. № 17. P. 7372. https://doi.org/10.1063/1.477343

82. *Aleksandriiskii V.V., Gamov G.A., Dushina S.V., Sharnin V.A.* // J. Mol. Liq. 2014. V. 199. P. 15. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2014.07.037

83. *Ke H.W., Rao L., Xu X., Yan Y.J.* // Sci. China Chem. 2010. V. 53. № 2. P. 383. https://doi.org/10.1007/s11426-010-0065-4

84. *Aikens C.M., Gordon M.S.* // J. Am. Chem. Soc. 2006. V. 128. № 39. P. 12835. https://doi.org/10.1021/ja062842p

85. *Balabin R.M.* // J. Phys. Chem. Lett. 2010. V. 1. № 1. P. 20. https://doi.org/10.1021/jz900068n

86. *Аскаров И.Р., Мамарахмонов М.Х., Обидова Ш.А.* // Universum: технические науки: электрон. научн. журн. 2021. Т. 84. № 3. URL: https://7universum.com/ru/tech/archive/item/11452

87. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. М.: Мир, 1976. 541 с.

88. *Goro W., Eiko T., Mitsuko O., Mariko N.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1982. V. 55. № 10. P. 3064. https://doi.org/10.1246/bcsj.55.3064

89. *Граждан К.В., Гамов Г.А., Душина С.В., Шарнин В.А.* // Журн. физ. химии. 2012. Т. 86. № 11. С. 1802. [Grazhdan K.V., Gamov G.A., Dushina S.V., Sharnin V.A. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2012. V. 86. № 11. P. 1679. https://doi.org/10.1134/S0036024412110131]

90. *Gang L., Rui-Sen L., Han-Xing Z.* // Acta Phys-Chim. Sinica. 2000. V. 16. № 2. P. 188. https://doi.org/10.3866/PKU.WHXB20000218

91. *Tsurco E.N., Shihova T.M., Bondarev N.V.* // J. Molecular Liquids. 2002. V. 96–97. P. 425. https://doi.org/10.1016/S0167-7322(01)00364-6

92. *Исаева В.А., Шарнин В.А.* // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 4. С. 495. [*Isaeva V.A., Sharnin V.A.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2022. V. 96. № 4. P. 710. https://doi.org/10.1134/S0036024422040112] https://doi.org/10.31857/S0044453722040112

93. *Tsurco E.N., Kuchtenko Yu.S.* // J. Molecular Liquids. 2014. V. 189. P. 95. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2013.03.023

94. *El-Naggar G.A., El-Batouti M., Zaghloul A.A.* // Portugal. Electrochim. Acta. 2000. V. 18. № 2. P. 71. https://doi.org/10.4152/pea.200002071

95. *Трупиков Е.А., Шорманов В.А., Крестов Г.А.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1973. Т. 16. № 4. С. 573.

96. *Kuritsyn L.V., Kalinina N.V.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 1996. V. 70. № 2. P. 347.

97. *Gesse Zh.F., Repkin G.I., Isaeva V.A., Sharnin V.A.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2012. V. 110. № 3. P. 1457. https://doi.org/10.1007/s10973-011-2127-z

98. *Rodante F., Rallo F., Fiordiponti P.* // Thermochimica Acta. 1974. V. 9. № 3. P. 269. https://doi.org/10.1016/0040-6031(74)80007-9

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 12, с. 1729–1738

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ, СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 544.65;661.183.123.7

РАЗМЕР И СОДЕРЖАНИЕ НАНОЧАСТИЦ МЕДИ В ИОНООБМЕННОЙ МАТРИЦЕ ДЛЯ ИНТЕНСИВНОГО СТАЦИОНАРНОГО ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ РАСТВОРЕННОГО В ВОДЕ КИСЛОРОДА

© 2023 г. Т. А. Кравченко[a,*], Т. Е. Фертикова[b], И. А. Головин[a], А. Э. Мартынов[a]

[a] *Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия*

[b] *Воронежский государственный медицинский университет, Воронеж, Россия*

**e-mail: krav280937@yandex.ru*

Поступила в редакцию 14.02.2023 г.
После доработки 15.06.2023 г.
Принята к публикации 16.06.2023 г.

Исследованы медь-ионообменные композиты с частицами металлического компонента различных размеров и содержания в электровосстановлении растворенного в воде кислорода. Показано, что первичный размерный эффект имеет существенное значение для образцов с низкой емкостью по металлу: чем меньше размер частиц металла, тем выше скорость процесса. В то же время на высокоемких по металлу образцах процесс происходит примерно с одинаковой скоростью на частицах меди, полученных разными восстановителями, из-за близкого размера. Проявляется вторичный размерный эффект коллективного взаимодействия частиц металла. Выполнен совместный учет воздействия размера и содержания частиц металла с помощью предложенного наноразмерного комплекса, представляющего соотношение емкости и размера. Показано, что на уровне перколяции электронной проводимости наноразмерный комплекс достигает предельной величины, соответствующей наиболее высокой степени развития реакционной поверхности, что позволяет увеличить ток до предельно допустимого. Процесс восстановления кислорода происходит по нескольким маршрутам: за счет реакции электровосстановления на частицах меди в основном на поверхности зерен нанокомпозита и за счет автокаталитической химической реакции с электрорегенерируемыми наночастицами металла в объеме зерен нанокомпозита. В целом процесс электровосстановления кислорода выходит на интенсивный стационарный режим.

Ключевые слова: наночастицы металла, размерные эффекты, электровосстановление кислорода

DOI: 10.31857/S0044453723120154, **EDN:** BRAWUF

ВВЕДЕНИЕ

Очевидна важность размерных факторов в химических системах с малыми частицами и высокоразвитой поверхностью. Установление связи между размером частицы и ее реакционной способностью – одна из наиболее актуальных проблем современной химии гетерогенных систем [1–9]. Химические процессы сложны, в связи с чем не всегда однозначно можно сказать, как повлияют размерные факторы на направление, полноту и скорость превращений. Имеют место как монотонные изменения, так и скачкообразные или экстремальные [10–22].

Одной из основных задач физической химии наноразмерных систем является изучение металлсодержащих нанокомпозитов на основе ионообменных материалов. Бифункциональность и электроноионная проводимость определили их большую значимость в химическом и электрохимическом восстановлении кислорода и деоксигенации воды с целью предупреждения кислородной коррозии [23–28]. Решение проблемы коррозионной стойкости металлов особенно актуально в плане обеспечения должного качества питьевой воды, подаваемой населению [29, 30]. Растворенный кислород способен нарушать структуру трубопроводов, являясь коррозионным агентом, что, в свою очередь, вызывает антропотехногенное ухудшение качества питьевой воды.

Особенность восстановления кислорода на электрохимически поляризованных нанокомпозитных материалах – одновременное течение процесса по двум маршрутам – электрохимическому (за счет тока на поверхности зерна нанокомпозита) и химическому (за счет окисления наночастиц металла в порах). Процесс проходит по четырехэлектронному механизму восстановления кислорода до воды [25]. Сопряженные ионообменные процессы играют фундаментальную роль при редокс-сорбции [26]. Механизм и про-

дукты реакции зависят от множества разных факторов (содержания металлического компонента, высоты слоя нанокомпозита (НК), плотности поляризующего тока и др.). Это ставит заслуживающую внимания задачу исследования кинетики и динамики восстановления кислорода, растворенного в воде, и в первую очередь оценки роли размерных эффектов нанокомпозитов. В работе [31] рассмотрены эти эффекты для медьсодержащих нанокомпозитов в мягком допредельном режиме поляризации. Показана экспериментальная зависимость скорости электровосстановления кислорода от размера (первичный размерный эффект) и содержания (вторичный размерный эффект) наночастиц меди. В [32] был предложен наноразмерный комплекс, включающий одновременно оба эти фактора, с помощью которого была установлена однозначная его связь со скоростью электровосстановления кислорода. Важным представляется вопрос о том, какова роль наноразмерного комплекса в электровосстановлении кислорода на зернистом слое нанокомпозита в предельных по кислороду условиях поляризации.

Цель работы заключалась в исследовании роли размера и содержания частиц меди в процессе интенсивного стационарного электровосстановления кислорода в воде на медьсодержащем нанокомпозите на основе макропористой сульфокатионообменной матрицы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили медьсодержащие нанокомпозиты на основе сульфокатионообменной матрицы с осажденной в нее металлической медью Cu^0·Lewatit K2620(Na^+) и растворённый в воде молекулярный кислород. Ионообменной матрицей для получения металлсодержащего нанокомпозита был выбран макропористый сульфокатионообменник Lewatit K2620, основные характеристики и методика осаждения меди в его поры приведены в [23, 27]. Изучены физико-химические свойства медьсодержащих нанокомпозитов (НК) с различными размерами и содержанием частиц меди, скорость поглощения кислорода на катодно поляризованных зернистых слоях нанокомпозитов.

Для определения размера частиц металлов, осажденных в ионообменную матрицу, был использован метод рентгенофазового анализа (РФА) [33]. Образцы нанокомпозитов готовили путем размещения зерен нанокомпозита на предметном стекле. Съемку проводили на дифрактометре ARL X'TRA (Швейцария) с длиной волны λ, отвечающей медному излучению, в интервале углов 30–90°.

Средний размер кристаллитов металлов d в методе РФА рассчитывали по уравнению Селякова–Шеррера:

$$d = \frac{k\lambda}{\beta\cos\theta}, \quad (1)$$

где θ – угол дифракции (величина угла в максимуме пика); $\beta = \sqrt{(B^2 - b^2)}$ – физическое уширение дифракционного максимума; B – полуширина максимума образца; b – полуширина максимума эталона; k – безразмерный коэффициент формы частицы (”1 для сферических частиц); λ – длина волны рентгеновского излучения.

Согласно полученным дифрактограммам (рис. 1) в интервале углов $15° < 2\theta° < 40°$ для Cu^0·Lewatit K2620 рассчитан средний размер медных частиц d в предположении отсутствия микронапряжений кристаллической решетки. Так, для образца с 10 циклами осаждения диаметр медных частиц составил 32 ± 1 нм.

Методика исследования электровосстановления кислорода состояла в катодной поляризации зернистом слое медь-ионообменного нанокомпозита (рис. 2). Условия эксперимента: высота слоя $L = 6$ см, сечение катодного отделения $S = 1.2 \times 10$ см^2, объем загрузки $V = 7.2$ см^3. Электролизер имеет два анодных отделения с платиновыми анодами, которые отделяются от катодного катионообменными мембранами МК-40. Катод выполняется из тонкой медной проволоки с загрузкой отделения зернистым слоем Cu^0·Lewatit K2620 в натриевой ионной форме. Анодные отделения содержат сульфокатионообменник Lewatit K2620, что обеспечивает ионную проводимость без введения растворимого электролита. Вода, насыщенная кислородом воздуха, пропускается через электролизер снизу вверх с линейной скоростью $u = 0.33$ см с$^{-1}$.

Сила максимально допустимого внешнего поляризующего тока на весь зернистый слой, т.е. предельного тока $I_{\lim}(L)$ на зернистом слое высотой L, равна [24]

$$I_{\lim}(L) = I_{\text{com}}\frac{AL}{1 + AL}, \quad (2)$$

где I_{com} – общий ток, необходимый для восстановления всего поступающего на колонну окислителя

$$I_{\text{com}} = zFSuC_0, \quad (3)$$

n – число электронов, участвующих в реакции; F – постоянная Фарадея (96485 Кл/моль); S – площадь сечения зернистого слоя; u – скорость протока воды; L – высота зернистого слоя. Постоянная A вычисляется по формуле

$$A = \frac{2\chi i_{\lim}(0)}{zFuR_0C_0}, \quad (4)$$

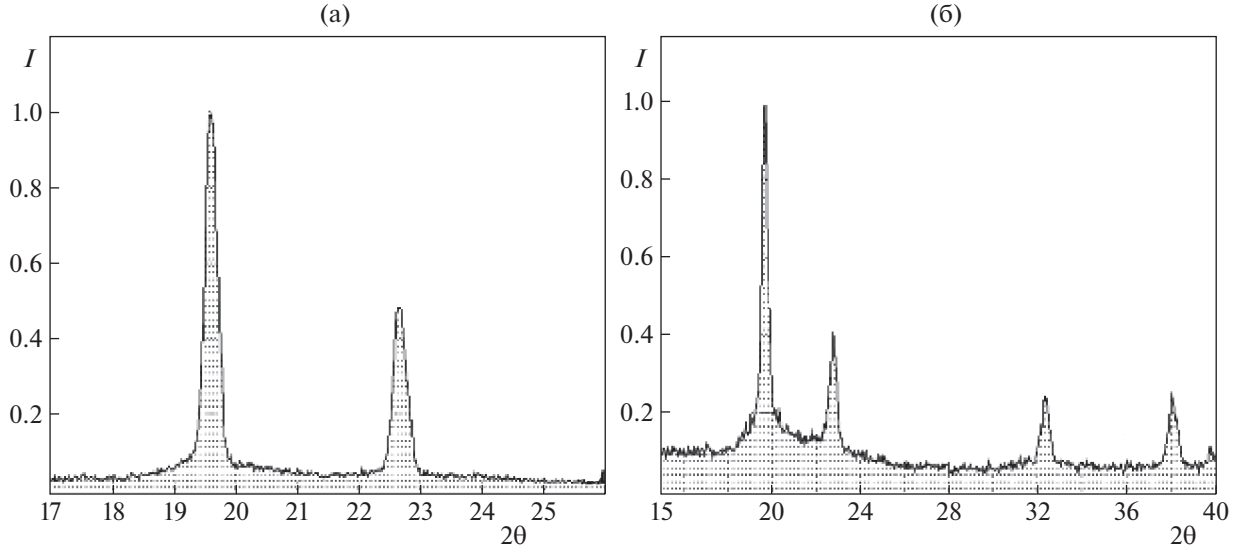


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы для: а) медного порошка (эталон); б) медьсодержащего нанокомпозита Cu^0·Lewatit K2620 с 10 циклами осаждения меди.

где χ – коэффициент наполнения колонки зернами; $i_{lim}(0)$ – плотность предельного внешнедиффузионного тока по кислороду на поверхности зерна НК на входе в реактор; R_0 – радиус зерна НК; C_0 – концентрация растворенного кислорода в воде на входе в реактор.

Уравнения (2)–(4) показывают, что максимальная величина задаваемого тока будет определяться плотностью предельного внешнедиффузионного тока по кислороду на входе в катодное отделение, где концентрация кислорода наибольшая, и высотой зернистого слоя.

От источника питания Б5-47 (Россия) проводили поляризацию постоянным током *I*. Концентрация окислителя фиксировалась анализатором кислорода АКПМ-01 (Россия), который защищался металлической сеткой от внешних электромагнитных полей. Концентрация кислорода в дистиллированной воде поддерживалась постоянной в течение всего опыта путем непрерывной аэрации воды атмосферным воздухом.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Выполнены эксперименты по получению медьсодержащих нанокомпозитов Cu^0·Lewatit K2620(Na^+) с различным размером наночастиц меди. В табл. 1 представлены физико-химические характеристики медь-ионообменных нанокомпозитов с различными циклами осаждения меди. Видно, что в первом цикле осаждения боргидридом натрия получаются частицы меди меньшего размера, чем дитионитом натрия, что может быть связано в некоторой степени с более отрицательным значением равновесного потенциала боргидрида натрия в щелочной среде, чем дитионита натрия (табл. 2).

Наблюдения показывают, что в процессе восстановления меди в ионообменную матрицу активно выделяется водород, что не может не сказаться на формировании размера частиц меди.

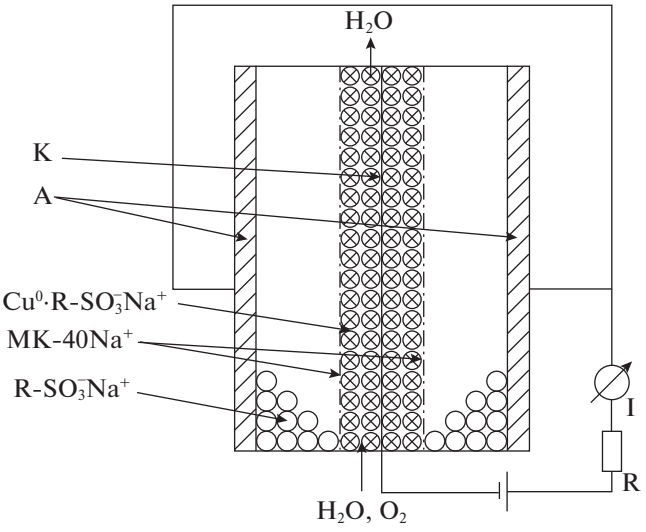


Рис. 2. Схема сорбционно-мембранного деоксигенатора воды высотой *L*: K – катод медный проволочный; A – аноды платиновые проволочные; МК-40 – сульфокатионообменная мембрана; $R–SO_3^-Na^+$ – гранулированный сульфокатионообменник; $Cu^0·R–SO_3^-Na^+$ – нанокомпозит; I – источник тока; R –регулируемое сопротивление.

Таблица 1. Зависимость размера частиц меди d от числа циклов N ее осаждения в ионообменную матрицу

Раствор восстановления	N	ε_{Cu^0}, мэкв см$^{-3}$	d, нм	Ссылки
0.35 M $Na_2S_2O_4$ + 0.63 M NaOH	1	1.04 ± 0.06	18 ± 6	[31]
0.10 M $NaBH_4$ + 0.63 NaOH	1	0.78 ± 0.06	10 ± 4	[31]
0.35 M $Na_2S_2O_4$ + 0.63 M NaOH	6	6.68 ± 0.07	23 ± 1	Эксперимент
0.10 M $NaBH_4$ + 0.63 M NaOH	6	6.26 ± 0.05	24 ± 1	Эксперимент

Обозначения: N – количество циклов осаждения меди, ε_{Cu^0} – емкость по меди, d – размер частиц меди.

Таблица 2. Стандартные равновесные потенциалы E^0 восстановителей при pH 14

Восстановитель	Полуреакция	E^0, В	Ссылки
$Na_2S_2O_4$	$S_2O_4^{2-} + 4OH^- = 2SO_3^- + 2H_2O + 2e^-$	−1.12	[23]
$NaBH_4$	$BH_4^- + 8OH^- = BO_2^- + 6H_2O + 8e^-$	−1.24	[23]

Согласно [34] восстановление металла может происходить по реакции:

$$Me_1^+ + 2BH_4^- + 6H_2O = Me_1^0 + B(OH)_3 + 7H_2. \quad (5)$$

К шести циклам осаждения размер наночастиц меди увеличивается и становится одинаковым для образцов, полученных обоими восстановителями. С ростом числа периодических циклов насыщения и восстановления новых частиц металла увеличение количества частиц приводит к более тесному их взаимодействию. Частицы могут одновременно увеличиваться в числе и расти вследствие адсорбции ионов металла и перекристаллизации, когда в электролитной среде (подвижные противоионы) маленькие частицы растворяются за счет микрогальванических элементов, а большие, напротив, растут. В ходе перекристаллизации происходит растворение мелких частиц (с более отрицательным значением потенциала), вследствие чего происходит рост более крупных. В пористой среде ионообменника с подвижными противоионами металла перекристаллизация идет по электроно-ионному механизму [24]

$$Me_n^0 \xrightarrow{Me^{z+}, ze^-} Me_{m+1}^0, \quad (6)$$

где n и m – число атомов металла в кристалле, $n < m$.

Таким образом, вследствие разницы редокс-потенциалов восстановителей можно ожидать меньшего размера частиц меди в случае применения боргидрида натрия, что и реализуется в процессе однократного ионообменного насыщения и химического восстановления противоионов металла до металлических наночастиц. Однако переход от одного цикла осаждения меди в ионообменную матрицу к нескольким нивелирует различия в размерах наночастиц, полученных разными восстановителями, что может быть связано с адсорбцией и перекристаллизацией в коллективах наночастиц.

На полученных катодно поляризованных зернистых слоях высокоемких по металлу нанокомпозитов исследована скорость восстановления растворенного в воде кислорода. Скорость восстановления кислорода, растворенного в воде, исследовали при силе катодного тока I, не превышающей максимально допустимую для заданной высоты зернистого слоя силу тока $I_{lim}(L)$. Расчет поляризующего тока проводили по уравнениям (1)–(3). При концентрации кислорода в воде $C_0 = 0.25 \times 10^{-6}$ моль/л провели расчёт общего тока и постоянной A, после чего рассчитали значение предельного тока $I_{lim}(L)$. При следующих условиях эксперимента: $L = 6$ см, $\chi = 0.7$, $i_{lim}(0) = 0.1$ мА см$^{-2}$, $u = 0.33$ см с$^{-1}$, $R_0 = 0.028$ см найдено: $I_{com} = 33.4$ мА, $A = 0.29$ см$^{-1}$, $I_{lim}(L) = 21.1$ мА. Катодная поляризация зернистого слоя нанокомпозита осуществлялась предельно возможным до выделения водорода током ($I/I_{lim}(L) \approx 1$).

В ходе эксперимента на высокоемких нанокомпозитах получены кривые зависимости концентрации растворенного в воде кислорода C (а) и относительной концентрации кислорода C/C_0 (б) в воде на выходе из катодно поляризуемых зернистых слоев нанокомпозитов, синтезированных с применением различных восстановителей. При сравнении экспериментальных кривых, полученных в течение длительного периода протекания процесса (100 ч), можно наблюдать близкие в пределах воспроизводимости концентрации кислорода и скорости его поглощения на на разных образцах (рис. 3 и 4). Ранее было показано [31], что первичный размерный эффект восстановления кислорода медьсодержащим нанокомпозитом имеет существенное значение для образцов с низкой емкостью и в мягких условиях поля-

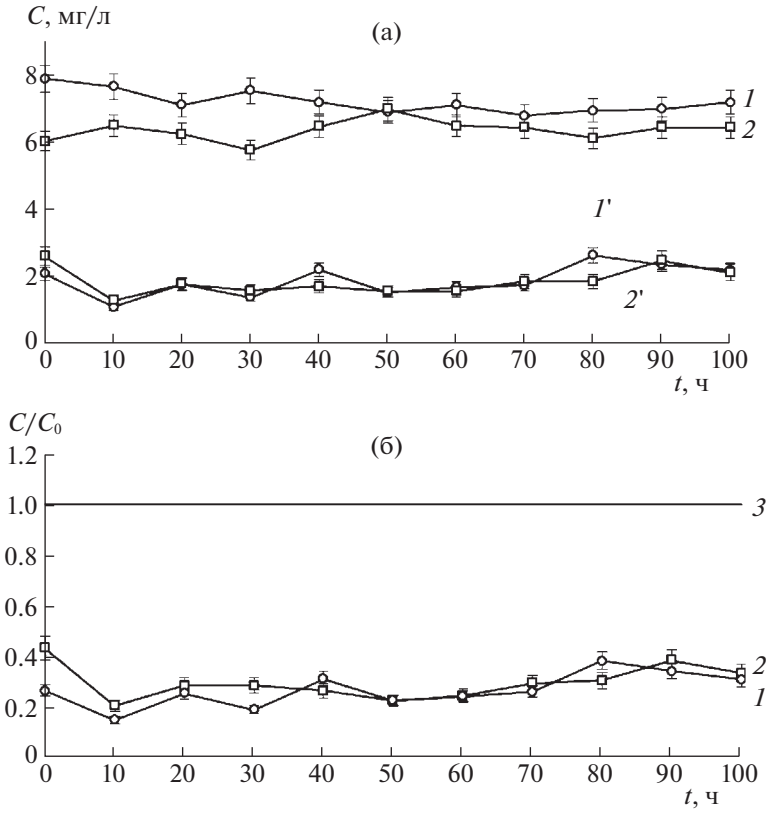


Рис. 3. Кинетические зависимости концентрации растворенного в воде кислорода C (а) и относительной концентрации кислорода C/C_0 (б) в воде на выходе из катодно-поляризуемого зернистого слоя нанокомпозита Cu^0 Lewatit K2620(Na^+) для образцов, восстановленных разными реагентами: *1* – восстановитель $Na_2S_2O_4$, $\varepsilon_{Cu^0} = 6.68$ мэкв см$^{-3}$, *2* – восстановитель $NaBH_4$, $\varepsilon_{Cu^0} = 6.26$ мэкв см$^{-3}$. Кривые: *1, 2* – концентрация кислорода C_0 на входе в зернистый слой; *1', 2'* – концентрация кислорода C на выходе из зернистого слоя НК, *3* – относительная концентрация кислорода на входе. Сила тока $I = 21$ мА, относительный ток ($I/I_{lim}(L) \approx 1$).

ризации ($I/I_{lim}(L) \approx 0.36$). Чем меньше размер, тем больше скорость процесса. Факт образования частиц металла одинакового размера для разных образцов, наблюдаемый при увеличении числа циклов осаждения меди, и соответственно выравнивания скорости процесса восстановления кислорода в предельных условиях поляризации оказывается весьма полезным для последующего выбора способа осаждения металла.

Как видно из табл. 3 (образцы 1 и 2), количество поглощенного кислорода может превышать количество восстановленного кислорода за счет электричества согласно закону Фарадея, что свидетельствует о других маршрутах восстановления кислорода, кроме непосредственно электрохимического. Потребление кислорода идет как за счет тока, так и химического окисления наночастиц меди. Так как наночастицы меди окисляются, то скорость процесса со временем уменьшается, что делает вклад электрохимической стадии более значимым. Многократное осаждение металла обеспечивает возможность повышения поляризующего тока вследствие развития реакционной площади поверхности. Постоянство скорости процесса в течение длительного периода поляризации свидетельствует о том, что система выходит на интенсивный (предельный) стационарный режим.

Исследования в мягком режиме поляризации ($I/I_{lim}(L) \approx 0.36$) [31] показали, что при емкости металла примерно 5 мэкв см$^{-3}$ происходит скачкообразное повышение скорости процесса в связи с наступлением порога перколяционной электронной проводимости композита с достаточно большим содержанием наночастиц металла. Проявляется вторичный размерный эффект коллективного взаимодействия малых частиц. В этом отношении образец с емкостью $\varepsilon_{Cu^0} = 6.68$ мэкв см$^{-3}$ вполне удовлетворяет условию насыпного электрохимически поляризуемого материала.

Из сравнения его с образцом более высокой емкости по меди $\varepsilon_{Cu^0} = 9.38$ мэкв см$^{-3}$ видно, что в обоих случаях концентрация кислорода на вы-

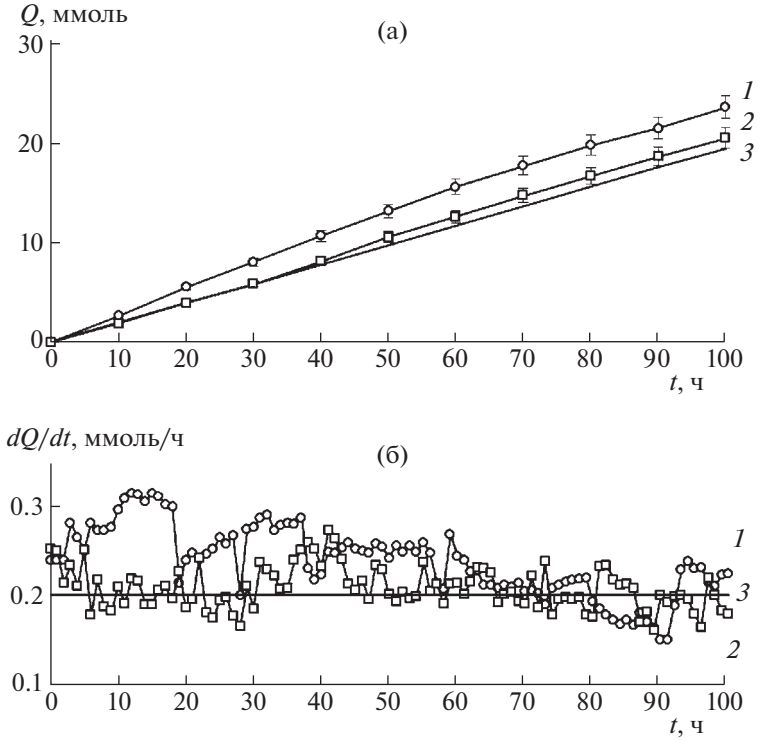


Рис. 4. Кинетические зависимости количества Q (а) и скорости dQ/dt (б) поглощения кислорода из воды зернистым слоем нанокомпозита Cu^0 Lewatit K2620(Na^+) для образцов, восстановленных разными реагентами: *1* – восстановитель $Na_2S_2O_4$, $\varepsilon_{Cu^0} = 6.68$ мэкв см$^{-3}$, *2* – восстановитель $NaBH_4$, $\varepsilon_{Cu^0} = 6.26$ мэкв см$^{-3}$. Кривые *1*, *2* – общее количество поглощенного кислорода; *3* – количество кислорода, поглощенного за счет тока. Сила тока $I = 21$ мА, относительный ток ($I/I_{lim}(L) \approx 1$).

ходе из зернистого слоя существенно снижается по сравнению с концентрацией на входе (рис. 5). Однако кинетическая кривая для концентрации кислорода в воде на выходе из зернистого слоя образца с большей емкостью по меди идет выше, это связано с побочным электровыделением водорода. С понижением силы заданного поляризующего тока от 21 мА до 17 мА после 30 ч были смягчены условия поляризации, чтобы остановить образование H_2 в катодной камере.

По данным о концентрации построены кинетические зависимости количества Q (а) и скорости dQ/dt (б) электровосстановления кислорода из воды зернистым слоем нанокомпозита (рис. 6). Количество поглощенного O_2 для образцов с разной емкостью отличается. Снижение количества поглощенного кислорода высокоемким образцом связано с проявлением вторичного размерного эффекта. С увеличением числа наночастиц меди возрастает число эффективных контактов между

Таблица 3. Экспериментальные данные по редокс-сорбции растворенного в воде кислорода зернистым слоем нанокомпозита. Время эксперимента 100 ч

№	Восстановитель	N	d, нм	ε_{Cu^0}, мэкв см$^{-3}$	I, мА	Q, ммоль	Q^*, ммоль
1	0.35 М $Na_2S_2O_4$, 0.63 М NaOH	6	23 ± 1	6.68 ± 0.07	21	23.7 ± 3.0	20.0
2	0.1 М $NaBH_4$, 0.63 М NaOH	6	24 ± 1	6.26 ± 0.05	21	20.6 ± 3.0	20.0
3	0.35 М $Na_2S_2O_4$, 0.63 М NaOH	10	32 ± 1	9.38 ± 0.01	21 (30 ч) 17 (70 ч)	16.4 ± 3.0	14.8

Обозначения: № – номер образца НК, N – количество циклов осаждения меди, d – размер частиц меди, ε_{Cu^0} – емкость НК по меди, I – поляризующий ток, Q – количество поглощенного O_2, Q^* – количество восстановленного O_2 по закону Фарадея.

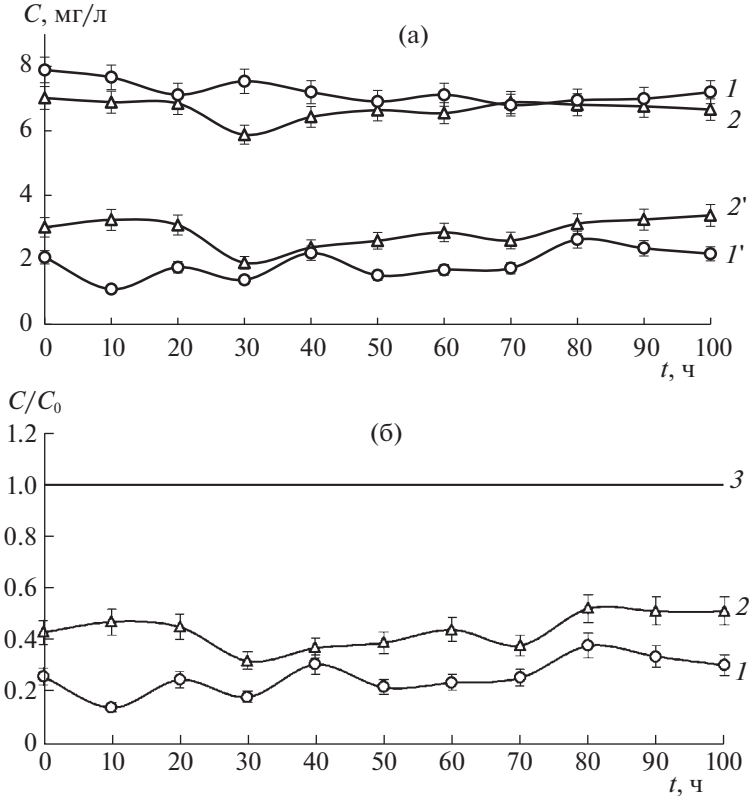


Рис. 5. Кинетические зависимости концентрации растворенного в воде кислорода *C* (а) и относительной концентрации кислорода *C*/*C*о (б) в воде на выходе из катодно-поляризуемого зернистого слоя нанокомпозита Cu^0 Lewatit K2620(Na^+) для образцов с различной емкостью: $\varepsilon_{Cu^0} = 6.68$ (*1*), 9.38 мэкв $см^{-3}$ (*2*) . Кривые: *1*, *2* – концентрация кислорода *C*о на входе в зернистый слой; *1'*, *2'* – концентрация кислорода *C* на выходе из зернистого слоя НК, *3* – относительная концентрация кислорода на входе. Восстановитель $Na_2S_2O_4$. Сила тока: $I = 21$ мА (*1*), 21 мА до 30 ч, $I = 17$ мА от 30 ч (*2*).

ними, вследствие чего нанокомпозит приобретает высокую электронную проводимость. Свойства материала начинают приближаться к компактному металлу, из-за чего становится возможным выделение водорода, которое затрудняет процесс электровосстановления кислорода из воды. Кроме того, образец с высокой емкостью имеет больше наночастиц металла, они занимают большее пространство в порах ионообменной матрицы, тем самым замедляя диффузию молекулярного кислорода к центру зерна. Снижается общая скорость процесса, так как со временем химическая активность нанокомпозитного материала уменьшается.

Таким образом, при поляризации током $I =$ $= 21$ мА ($I/I_{lim}(L) \approx 1$) возможно побочное выделение водорода на нанокомпозите с большей емкостью по металлу, что связано с проявлением вторичного размерного эффекта. Достигается высокая поверхностная плотность наночастиц. Между ними возникают эффективные взаимодействия и происходит делокализация заряда. При этом свойства материала, такие как электронная проводимость, приближаются к свойствам компактного металла [24].

В целом для обоих образцов характерно превышение общей скорости процесса над токовой составляющей (табл. 3, образцы 1 и 3), что говорит о нескольких маршрутах реакции восстановления кислорода. Основной вклад вносит стадия электрохимического восстановления кислорода, а оставшийся кислород довосстанавливается за счет химического окисления наночастиц меди до оксида меди (I).

Экспериментально выявлено [32], что с повышением емкости ε возрастает радиус частиц r_0.

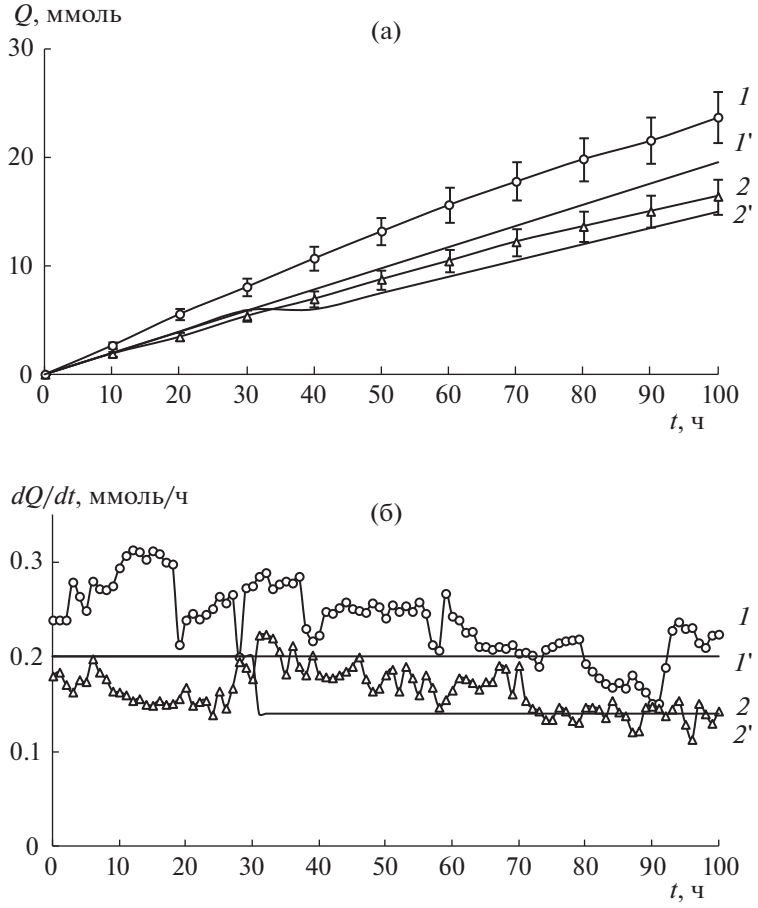


Рис. 6. Кинетические зависимости количества Q (а) и скорости dQ/dt (б) поглощения кислорода из воды зернистым слоем нанокомпозита Cu^0 Lewatit K2620(Na^+) для образцов с различной ёмкостью: ε_{Cu^0} = 6.68 (*1*), 9.38 мэкв см$^{-3}$ (*2*). Кривые: *1*, *2* – общее количество поглощенного кислорода; *1'*, *2'* – количество кислорода, поглощенного за счет тока. Восстановитель $Na_2S_2O_4$. Сила тока: I = 21 мА(*1*), I = 21 мА до 30 ч, I = 17 мА от 30 ч (*2*).

В связи с этим первичный и вторичный размерные эффекты оказываются взаимосвязанными в общий наноразмерный комплекс $f = \varepsilon/r_0$. Нормирование количества поглощенного кислорода Q на величину f четко определяет перколяционную область значений емкости, начиная с которой удельное количество поглощенного кислорода остается практически постоянным. Как следует из табл. 4, это условие сохраняется при интенсивном стационарном процессе, т.е. при поляризации предельным током, соответствующим значению предельного внешнедиффузионного тока по кислороду на выходе воды из зернистого слоя ($I/I_{lim}(L) \approx 1$). На пороге перколяции наблюдается высокое значение количества поглощенного кислорода, нормированное на наноразмерный ком-

Таблица 4. Наноразмерный комплекс f в редокс-сорбции растворенного в воде кислорода зернистым слоем нанокомпозита. Время эксперимента 100 ч

№	N	ε_{Cu^0}, мэкв см$^{-3}$	d, нм	$f \times 10^{-7}$, мэкв см$^{-4}$	I, мА	Q, мэкв см$^{-3}$	$(Q/f) \times 10^7$, см
1	6	6.68 ± 0.07	23 ± 1	0.581 ± 0.013	21	13.2 ± 1.7	22.7 ± 3.0
3	10	9.38 ± 0.01	32 ± 1	0.586 ± 0.009	21 (30 ч) 17 (70 ч)	9.1 ± 1.7	15.5 ± 3.0

Обозначения: № – номер образца НК, N – количество циклов осаждения меди, d – размер частиц меди, ε_{Cu^0} – емкость НК по меди, I – поляризующий ток, Q – количество поглощенного O_2, f – наноразмерный комплекс.

плекс. Однако это значение резко снижается с повышением емкости нанокомпозита по меди из-за сильных коллективных взаимодействий частиц металла, заключающихся в проявлении вторичного размерного эффекта. Снижение Q/f свидетельствует о неэффективности процесса восстановления кислорода при выбранном размерном комплексе.

Полученные экспериментальные результаты позволяют развить представления о маршруте и механизме отдельных стадий. Процесс электровосстановления кислорода происходит в катодной камере с насыпным зернистым слоем химически активного металла на поверхности и в порах ионообменной матрицы (рис. 2). Часть кислорода восстанавливается электрохимически за счёт тока, взаимодействуя с противоионами водорода $\overline{H}^+$, которые поступают из анодной камеры через катионообменную мембрану:

$$O_2 + 4\overline{H}^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O \text{ (на катоде)}, \quad (7)$$

$$2H_2O \rightarrow O_2 + 4\overline{H}^+ + 4e^- \text{ (на аноде)}. \quad (8)$$

Другая часть кислорода восстанавливается химически. Химическое восстановление происходит за счёт окисления им наночастиц меди. Поляризация зернистого слоя нанокомпозита в предельном режиме делает возможным последующее электровосстановление образовавшихся оксидов меди до металлической меди с дальнейшим повторением цикла восстановления кислорода [32], о чем свидетельствуют нарушенные пространственные границы химических реакций окисления меди на срезах зерен нанокомпозита. Образовавшиеся оксиды меди наряду с кислородом могут принимать участие в катодном процессе, восстанавливаясь за счет тока до наночастиц свежевосстановленной химически активной меди Cu*.

На рис. 4 и 6 показано, как меняется со временем скорость поглощения кислорода. Как правило, в начале процесса она наиболее высокая. Постепенно уменьшаясь, достигает постоянного уровня, соответствующего количеству пропущенного электричества. Учитывая высокую химическую активность наночастиц меди, с большой вероятностью можно допустить их участие в автокаталитическом химическом восстановлении кислорода, в котором окисленные частицы меди непрерывно катодно регенерируются с образованием свежевосстановленных активных центров Cu*. В основной период скорость окисления наночастиц соизмерима со скоростью их электровосстановления:

$$Cu^* \underset{2e^-}{\overset{O_2}{\rightleftarrows}} Cu_2O \underset{2e^-}{\overset{O_2}{\rightleftarrows}} CuO, \quad (9)$$

за счет чего устанавливается интенсивный квазистационарный режим поглощения кислорода в целом.

Таким образом, процесс поглощения кислорода происходит по нескольким маршрутам: кислород поглощается за счет реакции электровосстановления на частицах меди в основном на поверхности зерен нанокомпозита (7), автокаталитическая химическая реакция кислорода с электрорегенерируемыми наночастицами металла в объеме зерен нанокомпозита (9). За счет постоянной электрогенерации ионов водорода на анодах и электрорегенерации наночастиц меди в катодной зоне устанавливается квазистационарный режим сорбции и восстановления растворенного кислорода из воды.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания вузам в сфере научной деятельности на 2023–2025 годы, проект № FZGU-2023-0006. [The study received financial support from the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation within the framework of State Contract with universities regarding scientific research in 2023–2025, project No. FZGU-2023-0006.]

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Сергеев Г.В.* Нанохимия: учебное пособие М.: КДУ, 2007. 333 с.
2. *Крылов О.В.* Гетерогенный катализ: учебное пособие для вузов М.: ИКЦ “Академкнига”, 2004. 679 с.
3. *Ролдугин В.И.* Физикохимия поверхности М.: Интеллект, 2008. 568 с.
4. *Суздалев И.П.* Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур, наноматериалов М.: КомКнига, 2006. 532 с.
5. *Пул Ч., Оуэнс Ф.* Нанотехнологии М.: Техносфера, 2006. 336 с.
6. *Мелихов И.В.* Физико-химическая эволюция твердого тела М.: БИНОМ, Лаборатория знаний, 2009. 309 с.
7. *Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е.* Наночастицы металлов в полимерах М.: Химия, 2000. 672 с.
8. *Сергеева О.В., Рахманов С.К.* Введение в нанохимию: пособие для студ. хим. фак. Минск: БГУ, 2009. 175 с.
9. *Чоркендорф И., Наймантсведрайт Х.* Современный катализ и химическая кинетика: научное издание. Долгопрудный: Издательский Дом “Интеллект”, 2010. 504 с.
10. *Трипачев О.В., Тарасевич М.Р.* // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. С. 835 [Tripachev O.V. and Tarasevich M.R. // Russ. J. Phys. Chem. A, 2013. V. 87. P. 820].
11. *Lu Y. and Chen W.* // J. Power Sources, 107 (2012). P. 107.

12. *Cuenya B.R., Behafarid F.* // Surface Science Reports, 70 (2015). P. 135.
13. *Sarkar S., Guibal E., Quignard F. et al.* // J. Nanopart Res (2012) 14: P. 715.
14. *Erikson H., Lusi M., Sarapuu A. et al.* // Electrochimica Acta. V. 188 (2016). P. 301.
15. *Selvaraju T., Ramaraj R.* // PRAMANA – Indian Academy of Sciences V. 65. № 4. J. of October 2005 Physics. P. 713.
16. *Ting Ch.-Ch., Liu Ch.-Hs., Tai Ch.-Y. et al.* // J. of Power Sources. 2015. № 280. P. 166.
17. *Reske R., Mistry H., Behafarid F. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2014. № 136. P. 6978.
18. *Nesselberger M., Roefzaad M., Hamou R F. et al.* // Nature Materials. 2013. № 12. P. 919.
19. *Proch S., Wirth M., White H.S. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2013. № 135. P. 3073.
20. *Чернавский П.А., Панкина Г.В., Иванцов М.И. и др.* // Журн. физич. химии. 2013. Т. 87. № 8. С. 1356–1360 [*Chernavsky P.A., Pankina G.V., Ivantsov M.I. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. A, 2013. V. 87. № 8. P. 1356–1360].
21. *Leontyev I.N., Belenov S.V., Guterman V.E. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2011. № 115. P. 5429–5434.
22. *Ярославцев А.Б.* // Российские нанотехнологии. 2012. Т. 7. № 9–10. С. 8–18 [*Yaroslavtsev A.B.* // Nanotechnologies in Russia, 2012. V. 7. Nos. 9–10. P. 437.]
23. *Кравченко Т.А., Полянский Л.Н., Калиничев А.И., Конев Д.В.* Нанокомпозиты металл-ионообменник. М.: Наука, 2009. 391 с.
24. *Кравченко Т.А., Золотухина Е.В., Чайка М.Ю., Ярославцев А.Б.* Электрохимия металл-ионообменных нанокомпозитов. М.: Наука; 2013. 365 с.
25. *КравченкоТ.А., Вахнин Д.Д., Придорогина В.Е. и др.* // Электрохимия. 2019. Т. 55. № 12. С. 1524. [*Kravchenko T.A., Vakhnin D.D., Pridorogina V.E. et al.* // Russ. J. of Electrochemistry, 2019. V. 55. № 12. P. 1251].
26. *Вахнин Д.Д., Полянский Л.Н., Кравченко Т.А. и др.* // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 5. С. 749 [*Vakhnin D.D., Polyanskii L.N., Kravchenko T.A. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. A, 2019. V. 93. № 5. P. 793].
27. *Фертикова Т.Е., Фертиков С.В., Исаева Е.М. и др.* // Конденсированные среды и межфазные границы. 2021. Т. 23. № 43. С. 614 [*Fertikova T.E., Fertikov S.V., Isaeva E.M.,* et al. // Condensed Matter and Interphases (in Russian), 2021. V. 23. № 4. P. 614].
28. *Вахнин Д.Д. Полянский Л.Н., Козадеров О.А.* и др. // Российские нанотехнологии, 2022. Т. 17. № 6. С. 799 [*Vakhnin D.D., Fertikova T.E., Polyanskii L.N. et al.* // Nanobiotechnology Reports, 2022. V. 17. № 6. P. 811].
29. СанПиН 2.1.3684-21 “Санитарно-эпидемиологические требования к содержанию территорий городских и сельских поселений, к водным объектам, питьевой воде и питьевому водоснабжению, атмосферному воздуху, почвам, жилым помещениям, эксплуатации производственных, общественных помещений, организации и проведению санитарно-противоэпидемических (профилактических) мероприятий”. 66 с.
30. СанПиН 1.2.3685-21 “Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания”. 1143 с.
31. *Кравченко Т.А., Шевцова Е.А., Крысанов В.А.* // Сорбционные и хроматографические процессы. 2021. Т. 21. № 5. С. 630 [*Kravchenko T.A., Shevtsova E.A., Krysanov V.A.* // Sorption and Chromatographic Processes, 2021. V. 21. № 5. P. 630].
32. *Кравченко Т.А., Полянский Л.Н., Крысанов В.А. и др.* // 16-е Совещание с международным участием “Фундаментальные проблемы ионики твердого тела”. Московская обл., г. Черноголовка, 27 июня–03 июля 2022 г. С. 171–173. *web-site*: http://fpssi16.altes.su/
33. *Миркин Л.И.* Рентгеноструктурный анализ. Справочное руководство: Получение и измерение рентгенограмм. М.: Наука, 1976. 326 с.
34. *Muraviev D.N., Domenech B., Bastos-Arrieta J. et al.* // Ion Exchange Technologies. 2012. P. 35–72.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 12, с. 1739–1747

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ, СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК: 539.199,544.723.2

ПЕРЕСТРОЙКА КОНФОРМАЦИЙ ПОЛИАМФОЛИТНЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ НА ПОВЕРХНОСТИ ЗАРЯЖЕННОЙ СФЕРИЧЕСКОЙ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ НАНОЧАСТИЦЫ В ПЕРЕМЕННОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ: МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

© 2023 г. Н. Ю. Кручинин[a,*]

[a]*Оренбургский государственный университет, Центр лазерной и информационной биофизики, Оренбург, Россия*

**e-mail: kruchinin_56@mail.ru*

Поступила в редакцию 11.03.2023 г.
После доработки 04.06.2023 г.
Принята к публикации 06.06.2023 г.

Исследована перестройка конформационной структуры полиамфолитных полипептидов на поверхности заряженной сферической золотой наночастицы при периодическом изменении во времени ее полярности с использованием молекулярно-динамического моделирования. Рассчитаны угловые распределения атомов полипептида, а также радиальные распределения плотности атомов макроцепи в экваториальной области наночастицы с дифференциацией по типам звеньев. Полиамфолитная оболочка приобретала кольцеобразную форму, а образовавшееся макромолекулярное кольцо располагалось вокруг заряженной наночастицы перпендикулярно вектору напряженности внешнего электрического поля. При увеличении заряда наночастицы опоясывающая опушка упорядочивалась по типам звеньев макроцепи, образуя концентрические кольцеобразные слои. При этом диаметр кольцеобразной макромолекулярной опушки зависел от закона распределения заряженных звеньев в макроцепи. При повышении температуры наблюдалась деформация кольцеобразной макромолекулярной опушки в моменты времени наибольшей поляризации наночастицы.

Ключевые слова: золотая наночастица, полиамфолиты, конформационная структура, молекулярная динамика

DOI: 10.31857/S004445372312018X, **EDN:** UQZXFB

Функциональные золотые наночастицы, на поверхности которых находятся биомакромолекулы находят широкое применение в качестве нанозондов в биомедицине, для доставки лекарственных препаратов, а также используются в различных сенсорах, таких как сенсоры на основе эффектов гигантского комбинационного рассеяния или поверхностного плазмонного резонанса [1–13]. В этом аспекте особый интерес вызывает управление перестройкой конформаций адсорбированных на поверхности наночастицы макроцепей, содержащих в своей структуре заряженные звенья, воздействием внешнего электрического поля или электромагнитного излучения.

Если на поверхности заряженной металлической наночастицы расположена макромолекула полиэлектролита, то под воздействием электрических зарядов распределенных по поверхности металла происходит перестройка конформационной структуры адсорбированной макроцепи. При этом форма металлического нанообъекта (сферическая, цилиндрическая, сфероидальная) и распределение поверхностной плотности электрических зарядов на нем оказывают значительное влияние на изменение формы макромолекулярной оболочки, обволакивающей наночастицу. При изменении полного заряда металлической наночастицы или величины вектора напряженности внешнего статического электрического поля, которое вызывает появление неоднородно распределенных электрических зарядов на поверхности, форма полиэлектролитной оболочки может плавно изменяться от рыхлой к плотной. При этом макромолекулярная опушка также может быть либо вытянутой вдоль оси поляризации наночастицы либо смещенной к одному из полюсов наночастицы в зависимости от закона распределения заряженных звеньев в макроцепи [14–20].

Другая картина конформационных изменений наблюдается для в целом нейтральных полиамфолитов, адсорбированных на поверхности в це-

лом нейтральной металлической наночастицы, при помещении данной наносистемы во внешнее переменное электрическое поле сверхвысокочастотного диапазона. В данном случае происходили периодические изменения конформаций адсорбированного полиамфолита вслед за изменением направления вектора напряженности внешнего электрического поля, а также возможно было образование опоясывающей кольцеобразной полиамфолитной опушки в экваториальной области наночастицы. При этом на характер изменений конформаций макроцепи оказывало влияние как форма наночастицы, так и распределение заряженных звеньев в макроцепи [21–24].

Внешнее однородное электрическое поле вызывает появление индуцированных зарядов на поверхности сферической металлической наночастицы, которые будут распределены с поверхностной плотностью, пропорциональной косинусу угла между направлением вектора **E** электрического поля и нормали к поверхности наночастицы $\sigma = 3E\cos\theta/(4\pi)$ [25]. При помещении заряженной сферической металлической наночастицы во внешнее переменное электрическое поле в результате сложения зарядов, однородно распределенных по поверхности наночастицы и индуцированных внешним электрическим полем, в ее экваториальной области образуется заряженный пояс из находящихся на поверхности атомов, не изменяющих знак заряда при периодическом изменении полярности наночастицы. Данный пояс из атомов наночастицы в ее экваториальной области тем шире, чем больше полный заряд наночастицы при неизменной амплитуде вектора напряженности переменного электрического поля.

Поэтому, если на поверхности заряженной сферической металлической наночастицы адсорбирована в целом нейтральная полиамфолитная макроцепь, то при помещении данной наносистемы во внешнее переменное электрическое поле изменения конформационной структуры полиамфолита будут значительно отличаться от ранее рассмотренного случая адсорбции полиамфолитной макроцепи на поверхности в целом нейтральной наночастицы в сверхвысокочастотном электрическом поле [21]. Это делает возможным плавную перестройку конформаций адсорбированного полиамфолита путем изменения величины и знака полного заряда наночастицы при периодическом изменении ее полярности.

Таким образом, целью данной работы является исследование перестройки конформаций в целом нейтральных полиамфолитных макромолекул, адсорбированных на поверхности сферической металлической наночастицы во внешнем переменном электрическом поле, при изменении ее заряда.

ДЕТАЛИ КОМПЬЮТЕРНОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

Было произведено молекулярно-динамическое (МД) моделирование полиамфолитных полипептидов на поверхности сферической золотой наночастицы с использованием программного комплекса NAMD 2.14 [26]. Модель золотой наночастицы была получена путем вырезания шара радиусом 1.5 нм из кристалла золота, а ее атомы в процессе моделирования оставались зафиксированными. Были рассмотрены четыре в целом нейтральных полиамфолитных полипептидов:

1) полипептид **P1**, состоящий из 300 аминокислотных остатков с 200 звеньями Ala (A) с равномерно распределенными 50 звеньями Asp (D, заряд $-1e$) и 50 звеньями Arg (R, заряд $+1e$) – $(ADA_2RA)_{50}$;

2) полипептид **P2**, состоящий из 300 аминокислотных остатков с 240 звеньями Ala с равномерно распределенными 30 звеньями Asp и 30 звеньями Arg – $(A_2DA_4RA_2)_{30}$;

3) полипептид **P3**, состоящий из 400 аминокислотных остатков с 320 звеньями Ala с равномерно распределенными 20 парами звеньев Asp и 20 парами звеньев Arg – $(A_4R_2A_8D_2A_4)_{20}$;

4) полипептид **P4**, состоящий из 304 аминокислотных остатков с 272 звеньями Ala с равномерно распределенными 8 парами звеньев Asp и 8 парами звеньев Arg – $A_8(A_8D_2A_{16}R_2A_8)_8A_8$.

Для полипептидов было использовано силовое поле CHARMM36 [27, 28]. Нековалентные взаимодействия с золотой наночастицей описывались потенциалом Леннард-Джонса, параметризованным в работе [29]: глубина потенциальной ямы для атома золота задавалась равной –5.29 ккал/моль, а минимум потенциала находился на расстоянии 2.951 Å. Данный потенциал находит широкое применение при исследовании методом МД адсорбции пептидов и других молекул на поверхности золотых наночастиц [30–39]. Потенциал Ван-дер-Ваальса обрезался на расстоянии 1.2 нм с помощью функции сглаживания между 1.0 и 1.2 нм. Электростатические взаимодействия рассчитывались непосредственно на расстоянии 1.2 нм, а на большем расстоянии использовался метод “частица–сетка” Эвальда (PME) [40] с шагом сетки 0.11 нм. Вся наносистема была помещена в куб с ребрами 20 нм, заполненный молекулами воды TIP3P [41]. Перед началом МД-моделирования производилась минимизация энергии наносистемы методом сопряженных градиентов с максимальным количеством шагов равном 10000.

В качестве стартовых были использованы полностью обволакивающие наночастицу конформационные структуры полипептидов, полученные в результате МД-моделирования на поверхности нейтральной наночастицы в отсутствие внешнего электрического поля [21]. Для этого было проведено МД-моделирование при постоянной температуре (термостат Берендсена) с шагом 1 фс в течение 15 нс. При этом на начальном участке траектории температура устанавливалась равной 900 K, а на конечном участке – 300 K. Это позволяло достигать более глубоких минимумов конформационной энергии макроцепи, в том числе на более коротком участке траектории. Для контроля получения равновесных конформаций осуществлялось наблюдение за изменением среднеквадратичного расстояния между атомами полипептида в различных конформациях (RMSD).

Поверхность наночастицы заряжалась путем присваивания парциальных зарядов атомам, расположенным на ее поверхности [42, 43]. Были получены следующие значения поверхностной плотности заряда сферической наночастицы (индекс означает парциальный заряд одного атома на поверхности наночастицы): $\sigma_{0.02} \approx 0.4e/\text{нм}^2$, $\sigma_{0.05} \approx$ $\approx 1e/\text{нм}^2$, $\sigma_{\pm 0.15} \approx 3e/\text{нм}^2$, которым соответствовали полные заряды наночастицы: $Q_{0.02} \approx 11e$, $Q_{0.05} \approx$ $\approx 28e$, и $Q_{0.15} \approx 85e$. Для компенсации избыточного заряда всей молекулярной системы добавлялись ионы хлора, которые были распределены случайным образом по всей ячейке моделирования. Парциальные заряды на поверхности заряженной наночастицы в дальнейшем суммировались с парциальными зарядами, индуцированными внешним электрическим полем.

Во внешнем однородном электрическом поле на поверхности сферической металлической наночастицы заряды распределяются с поверхностной плотностью пропорциональной косинусу угла между направлением вектора электрического поля и нормали к поверхности наночастицы [25]. Поэтому вследствие появления поля наведенной поляризации первичное электрическое поле около наночастицы будет сильно искажено и локальное электрическое поле вблизи сферической наночастицы задавалось через изменение парциальных зарядов атомов на ее поверхности так, как они были бы распределены, если бы наночастица была бы помещена во внешнее однородное электрическое поле, т. е. по закону косинуса угла ориентации нормали. В процессе МД-моделирования плотности индуцированных зарядов периодически изменялись во времени по закону синуса с периодом колебаний $T = 2.4$ нс в течение 4 периодов колебаний. Пиковое значение индуцированного дипольного момента поляризованной наночастицы составляло $p \approx 5.5$ кД. В этом случае на положительно заряженном полюсе наночастицы атомы приобретали индуцированные электрическим полем парциальные заряды равные $+0.5e$. Каждый период колебания был разбит на 8 равных временных отрезков по 0.3 нс в течение которых поле не изменялось, а значение дипольного момента наночастицы на выбранном отрезке задавалось путем его усреднения по всей длине отрезка. Дипольный момент наночастицы изменялся в следующей последовательности, начиная со стартовой конформации полипептида: $+0.69p$ (среднее значение на участке колебаний от $\pi/8$ до $3\pi/8$), $+0.97p$ (от $3\pi/8$ до $5\pi/8$), $+0.69p$ (от $5\pi/8$ до $7\pi/8$), 0 (от $7\pi/8$ до $9\pi/8$), $-0.69p$ (от $9\pi/8$ до $11\pi/8$), $-0.97p$ (от $11\pi/8$ до $13\pi/8$), $-0.69p$ (от $13\pi/8$ до $15\pi/8$), 0 (от $15\pi/8$ до $17\pi/8$). МД-моделирование было произведено при постоянных температурах 300 и 900 K (термостат Берендсена). Время моделирования для каждого полипептида с периодическим изменением полярности наночастицы в течение четырех периодов составило 9.6 нс с шагом 1 фс.

По результатам моделирования по полученным конформациям рассчитывались радиальные распределения плотности атомов полипептидов относительно оси поляризации наночастицы в ее экваториальной области шириной 1 нм. Также рассчитывались угловые распределения атомов полипептида. Расчет углового распределения производился с шагом в 10 градусов (отрицательно заряженному полюсу соответствует угол 180 град, экваториальной области – угол 90 град, а положительно заряженному полюсу – угол 0 град). Зависимости угловых распределений атомов адсорбированной макроцепи были нормированы на амплитудные значения концентрации атомов в экваториальной области с учетом различий площади поверхности сферических поясов, ограниченных окружностями различного радиуса: $N(\theta_1, \theta_2) = n(\theta_1, \theta_2)S(80,90)/S(\theta_1, \theta_2)$, где $S(80,90)$ – площадь сферического пояса, ограниченного углами 80 и 90 град, $N(\theta_1, \theta_2)$ – нормированное число атомов макроцепи в сферическом поясе, $n(\theta_1, \theta_2)$ – число атомов макроцепи в сферическом поясе, а $S(\theta_1, \theta_2)$ – площадь сферического пояса, ограниченном углами θ_1 и θ_2.

РЕЗУЛЬТАТЫ МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

По окончанию МД-моделирования полиамфолитных макроцепей на поверхности сферической золотой наночастицы с периодическим изменением во времени ее полярности при температуре 300 K в экваториальной области образовывалась кольцеобразная макромолекулярная опушка, структура которой зависела от полного заряда наночастицы.

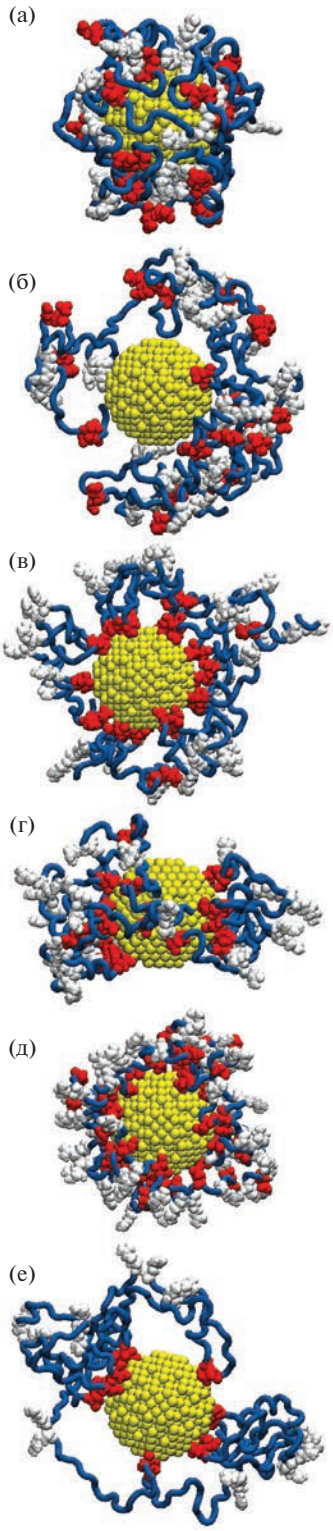


Рис. 1. Стартовая конформация полипептида P3 на поверхности сферической золотой наночастицы (а), а также конформации полипептида P3 (б, в, г), P1 (д) и P4 (е) после МД-моделирования при температуре 300 K с периодическим изменением полярности наночастицы (б – в целом нейтральная наночастица, в, г, д, е – при заряде $Q_{0.15}$ наночастицы; а, б, в, д – вид вдоль вектора дипольного момента, г – вид сбоку; голубая трубка – звенья Ala, красным цветом изображены звенья Asp, а белым – Arg).

На рис. 1а изображена стартовая конформационная структура полипептида P3, полученная в результате МД-моделирования на нейтральной поверхности наночастицы в отсутствие внешнего электрического поля [21]. Видно, что макроцепь полностью обволакивает наночастицу. Схожим образом выглядели стартовые конформации и для других рассмотренных полипептидов. При МД-моделировании с температурой 300 K на поверхности в целом нейтральной золотой наночастицы в переменном электрическом поле в экваториальной области формировалась опоясывающая полиамфолитная опушка (рис. 1б) [21]. Это происходило из-за того, что при периодическом изменении полярности наночастицы заряженные звенья макроцепи смещаются с одноименно заряженных полюсов наночастицы в слабо заряженную экваториальную область наночастицы. При этом из-за слабого локального электрического поля в экваториальной области звенья макроцепи оставались там при периодической переполяризации наночастицы, удерживаемые Ван-дер-Ваальсовым притяжением поверхности и взаимным притяжением между звеньями макроцепи. С течением времени все аминокислотные остатки полипептида постепенно оказывались в экваториальной области золотой наночастицы.

На поверхности положительно заряженной наночастицы в результате сложения зарядов, индуцированных внешним переменным электрическим полем и однородно распределенных по поверхности наночастицы, в ее экваториальной области образовывался пояс из находящихся на поверхности атомов, которые оставались положительно заряженными при периодическом изменении полярности наночастицы. Данный пояс из атомов наночастицы в экваториальной области был тем шире, чем больше полный заряд наночастицы. Поэтому, в результате моделирования полиамфолитов с температурой 300 K при периодическом изменении полярности заряженной золотой наночастицы в ее экваториальной области структура кольцеобразной опушки упорядочивалась по типам аминокислотных остатков в зависимости от их заряда. В отличие от случая незаряженной металлической наночастицы [21] звенья полиамфолита были распределены по слоям макромолекулярного кольца в зависимости от их типа. Как видно (рис. 1в–е), при максимальном рассмотренном заряде наночастицы $Q_{0.15}$ в экваториальной области у поверхности располагается концентрический кольцеобразный слой из отрицательно заряженных звеньев Asp, далее идет слой нейтральных звеньев Ala, а на внешнем крае полипептидного кольца располагаются положительно заряженные аминокислотные остатки Arg, которые отталкиваются от положительно заряженной наночастицы. При этом, чем больше нейтральных аминокислотных остатков Ala содер-

жится между заряженными звеньями макроцепи, тем диаметр образовавшегося полиамфолитного кольца был больше. Это видно на рисунках, на которых изображены полипептиды P1 (рис. 1д), P3 (рис. 1в) и P4 (рис. 1е).

На рис. 2 изображены зависимости угловых распределений атомов полипептидов P3 и P1 на поверхности сферической наночастицы по окончанию МД-моделирования с периодическим изменением ее полярности. Видно, при температуре 300 K на поверхности в целом нейтральной наночастицы (кривые *2*) профиль углового распределения атомов полипептидов сосредоточен около экватора. При этом пик углового распределения атомов для полипептидов P3 (рис. 2а) и P4 был значительно уже, чем для полипептидов P1 (рис. 2б) и P2 с меньшим расстоянием между заряженными звеньями в макроцепи [21]. По мере увеличения полного заряда наночастицы происходило уширение профиля углового распределения атомов полиамфолита (кривые *3*). Это происходило по той причине, что увеличивалась положительно заряженная область около экватора наночастицы при периодическом изменении ее полярности. А так как там сосредоточивались противоположно заряженные звенья по отношению к полному заряду наночастицы, то и ширина полиамфолитного кольца вдоль оси поляризации наночастицы также увеличивалась.

На рис. 3 изображены радиальные распределения плотности атомов полипептидов P3 и P1 в экваториальной области сферической золотой наночастицы по окончанию МД-моделирования при температуре 300 K с периодическим изменением ее полярности. В стартовой конформации звенья макроцепи независимо от их типа были расположены большей частью около поверхностности наночастицы (рис. 1а), о чем свидетельствуют характерные пики на кривых радиального распределения плотности атомов полиамфолита (рис. 3а). После моделирования на поверхности незаряженной наночастицы образовалась кольцеобразная полипептидная опушка (рис. 1б), а плотность звеньев атомов макроцепи в экваториальной области при этом значительно снизилась (рис. 3б). По мере увеличения полного заряда наночастицы профили радиальных распределений плотности атомов полипептидов с дифференциацией по типам звеньев смещались относительно поверхности. На рис. 3в и 3г видно, что профиль плотности атомов по аминокислотным остаткам Asp находится у поверхности наночастицы и образует слой шириной около 1 нм перпендикулярно оси поляризации наночастицы. Далее от центра наночастицы идет слой нейтральных звеньев Ala, ширина которого зависела от числа звеньев аланина расположенных между звеньями Asp и Arg. На периферии находится слой из положительно заряженных звеньев Arg, причем его ширина примерно в два раза больше ширины слоя из звеньев Asp, что связано с большей длиной радикала в аминокислотном остатке, на конце которого и сосредоточен заряд звена. Диаметр образовавшейся упорядоченной по аминокислотным остаткам опоясывающей полиамфолитной опушки при полном заряде наночастицы $Q_{0.15}$ для полипептида P1 был равен приблизительно 7.1 нм, для P2 – 7.5 нм, для P3 и P4 – около 10 нм.

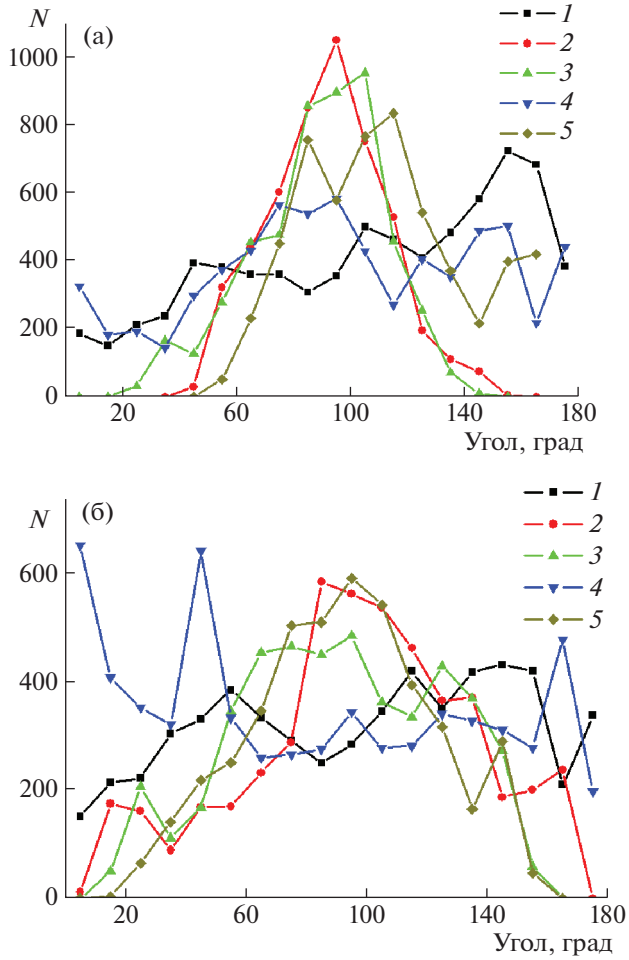


Рис. 2. Зависимости угловых распределений атомов полипептидов P3 (а) и P1 (б) на поверхности сферической золотой наночастицы по окончанию МД-моделирования с периодическим изменением ее полярности: *1* – в стартовой конформации, *2* и *4* – на поверхности в целом нейтральной наночастицы, *3* и *5* – при заряде $Q_{0.15}$ наночастицы (*2* и *3* – при температуре 300 K, а *4* и *5* – при 900 K).

Другой характер перестройки конформаций полиамфолитных полипептидов в переменном электрическом поле на поверхности сферической золотой наночастицы при изменении ее полного заряда наблюдался при высокой температуре МД-моделирования. Ранее в [21] было показано, что при высокой температуре на поверхности нейтральной наночастицы наблюдаются времен-

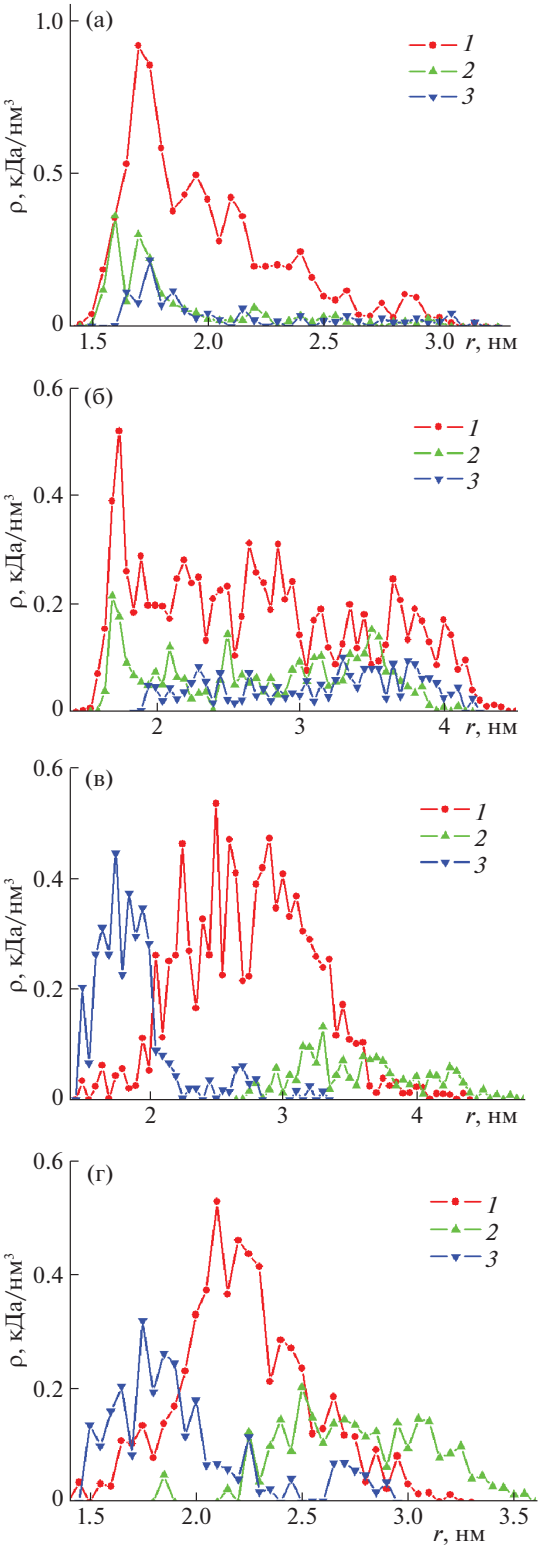


Рис. 3. Радиальные распределения плотности атомов полипептидов P3 (а, б, в) и P1 (г) в экваториальной области сферической золотой наночастицы по окончанию МД-моделирования при температуре 300 K с периодическим изменением ее полярности: а – в стартовой конформации, б – на поверхности в целом нейтральной наночастицы, в и г – при заряде $Q_{0.15}$ наночастицы (*1* – по аминокислотным остаткам Ala, *2* – по звеньям Arg, *3* – по звеньям Asp).

ные колебания конформационной структуры адсорбированного полиамфолита вслед за изменением переменного электрического поля сверхвысокой частоты: конформационная структура полипептида дважды за период колебаний изменялась от вытянутой в направлении оси поляризации к плотно обволакивающей, схожей со стартовой конформационной структурой (рис. 1а). Это происходило потому, что при высокой температуре моделирования потенциальные барьеры между звеньями полипептида преодолевались легче, чем при низкой температуре. По мере увеличения положительного заряда наночастицы отрицательно заряженные звенья Asp все сильнее притягивались к поверхности наночастицы в ее экваториальной области. Поэтому, увеличение полного заряда наночастицы приводило к иммобилизации части звеньев полиамфолитного полипептида в экваториальной области наночастицы. Это в свою очередь приводило к тому, что амплитуда периодических изменений конформаций макроцепи снижалась, а при максимальном рассмотренном значении полного заряда наночастицы $Q_{0.15}$ большая часть звеньев полиамфолита оказывалась сосредоточенной в экваториальной области сферической металлической наночастицы.

На рис. 4а изображена конформация полипептида P2 на поверхности золотой наночастицы при заряде $Q_{0.02}$ на последнем периоде МД-моделирования с периодическим изменением ее полярности при температуре 900 K в момент времени, когда дипольный момент имеет максимальное значение и направлен вниз. Видно, что при самом низком рассмотренном полном заряде наночастицы и при ее максимальном значении дипольного момента в данный момент времени наблюдается вытягивание петель макроцепи вдоль оси поляризации наночастицы, схожее со случаем нейтральной наночастицы [21]. При значении полного заряда наночастицы $Q_{0.15}$ в момент времени, когда дипольный момент наночастицы максимален (рис. 4б) большая часть звеньев Asp сосредоточена в районе экватора, а петель макроцепи, выброшенных в направлении оси поляризации, не наблюдается. При этом из-за того, что в данный момент времени на полюсах наночастицы индуцированы максимальные значения электрических зарядов, часть заряженных звеньев полиамфолитного полипептида сместилась к полюсам.

Это хорошо видно на рис. 5, где изображены зависимости угловых распределений атомов полипептидов P3 (рис. 5а) и P2 (рис. 5б) на поверхности сферической золотой наночастицы по аминокислотным остаткам Asp на последнем периоде моделирования с периодическим изменением полярности наночастицы при температуре 900 K.

Видно, что еще при полном заряде наночастицы равном $Q_{0.05}$ (кривые *1* и *2*) звенья Asp полипептида большей частью находятся в одной из приполярных областей наночастицы в зависимости от направления поляризации. Это говорит о том, что при низких значениях полного заряда наночастицы происходят временные колебания конформационной структуры полиамфолита с выбрасыванием петель макроцепи вдоль оси поляризации, схожие со случаем нейтральной наночастицы [21]. А при значении полного заряда сферической наночастицы равного $Q_{0.15}$ (кривые *3* и *4*) большая часть аминокислотных остатков Asp сосредоточена в экваториальной области наночастицы и лишь небольшая часть из них сместилась к противоположно заряженному полюсу, что соответствует иммобилизации полиамфолита и прекращению периодического вытягивания макромолекулярной опушки в направлении оси поляризации наночастицы.

По окончанию МД-моделирования при температуре 900 K, когда дипольный момент наночастицы был равен нулю, и при максимальном значении полного заряда наночастицы $Q_{0.15}$ формировалась конформационная структура, схожая со случаем моделирования при температуре 300 K. На рисунках 4в и 4г, видно, что образовывалось трехслойное полиамфолитное кольцо в экваториальной области, упорядоченное по типам звеньев. На рис. 2 (кривые *4*) изображены зависимости угловых распределений атомов полипептидов P3 и P1 по окончанию моделирования с периодическим изменением полярности в целом нейтральной наночастицы. Видно, что атомы макроцепи распределены по всей поверхности нейтральной наночастицы, как и в стартовой конформации. А при значении полного заряда сферической наночастицы равного $Q_{0.15}$ (рис. 2, кривые *5*) формируется угловое распределение атомов полипептида, схожее со случаем моделирования на поверхности заряженной наночастицы при низкой температуре. Схожий характер конформационных изменений при моделировании с температурой 900 K наблюдался для всех рассмотренных полиамфолитных полипептидов, в том числе для полипептида P4.

Таким образом, на поверхности заряженной сферической металлической наночастицы во внешнем переменном электрическом поле конформационная структура адсорбированного полиамфолита, изначально обволакивающего всю наночастицу, претерпевала значительные изменения. Полиамфолитная оболочка приобретала кольцеобразную форму и опоясывала сферическую наночастицу. При этом образовавшееся полиамфолитное кольцо располагалось вокруг наночастицы перпендикулярно вектору напряженности внешнего электрического поля. По мере увеличения заряда наночастицы кольцеобразная опушка упорядочивалась по типам звеньев макроцепи. У поверхности располагался концентрический кольцеобразный слой из звеньев,

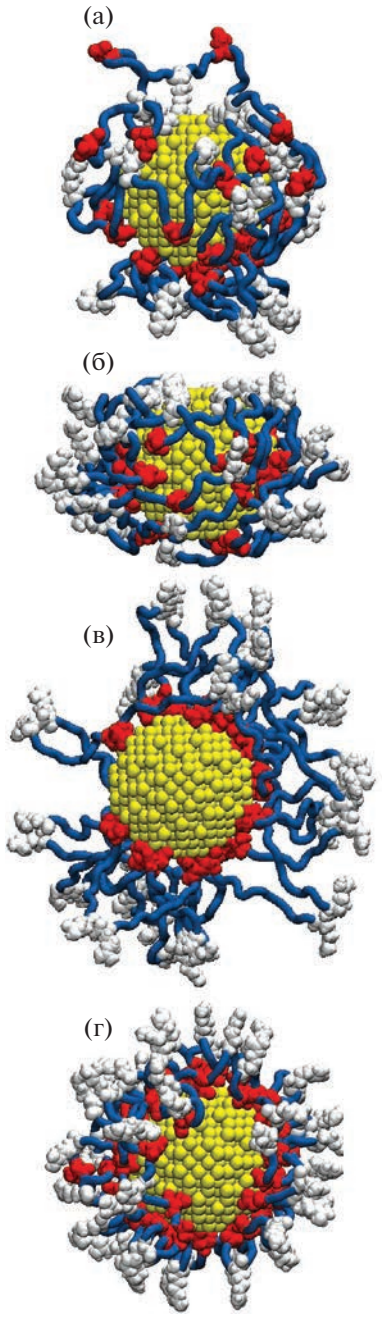


Рис. 4. Конформации полипептида P2 на поверхности сферической золотой наночастицы при заряде $Q_{0.02}$ (а) и $Q_{0.15}$ (б) на последнем периоде МД-моделирования с периодическим изменением ее полярности при температуре 900 K в момент времени, когда дипольный момент имеет максимальное значение и направлен вниз, а также конформации полипептида P3 (в) и P1 (г) по окончанию моделирования при 900 K и при заряде $Q_{0.15}$ (а, б – вид сбоку, в, г – вид вдоль вектора дипольного момента; голубая трубка – звенья Ala, красным цветом изображены звенья Asp, а белым – Arg).

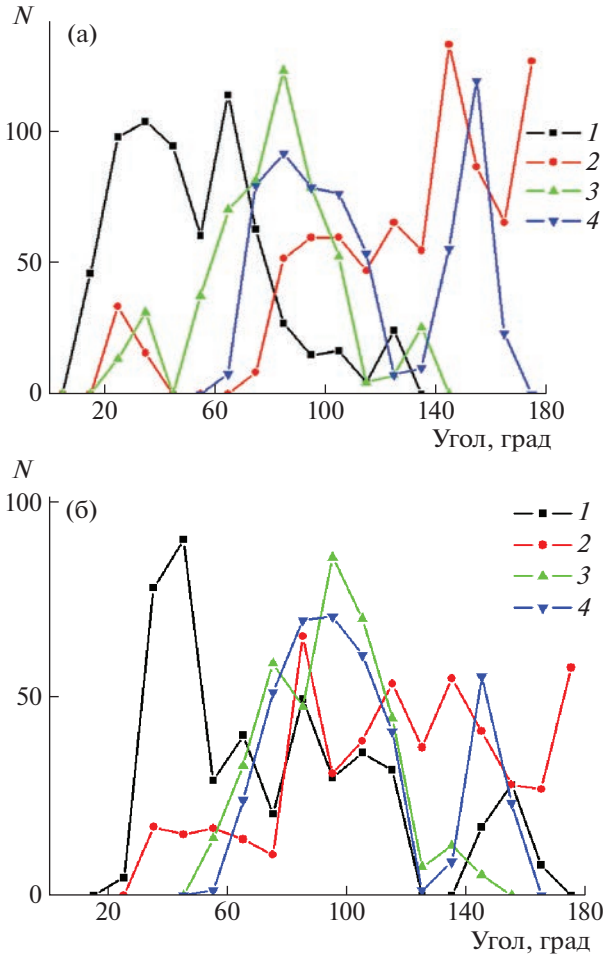


Рис. 5. Зависимости угловых распределений атомов полипептидов P3 (а) и P2 (б) на поверхности сферической золотой наночастицы по аминокислотным остаткам Asp на последнем периоде МД-моделирования с периодическим изменением полярности наночастицы при температуре 900 K. Цифрами обозначены зависимости по окончанию временного отрезка с дипольным моментом и зарядом наночастицы: (*1*) $+0.97p$ и $Q_{0.05}$, (*2*) $-0.97p$ и $Q_{0.05}$, (*3*) $+0.97p$ и $Q_{0.15}$, (*4*) $-0.97p$ и $Q_{0.15}$.

заряженных противоположно по отношению к наночастице. А на периферии располагался концентрический слой из одноименно заряженных звеньев полиамфолита по отношению к заряду наночастицы. При этом посередине находился слой из нейтральных звеньев полиамфолитной макромолекулы, толщина которого была тем больше, чем больше было расстояние между противоположно заряженными звеньями в макроцепи, а поэтому и диаметр кольцеобразной опушки также был больше.

При высокой температуре моделирования, достаточной для преодоления межзвенных потенциальных барьеров полиамфолита, на поверхности сферической золотой наночастицы при периодическом изменении ее полярности по мере увеличения ее полного заряда амплитуда колебаний полиамфолитной опушки снижалась, а сама макроцепь оказывалась сосредоточенной в экваториальной области наночастицы. При этом на поверхности сильно заряженной наночастицы дважды за период колебания в моменты времени, когда вектор напряженности переменного электрического поля был минимален, образовывалось упорядоченное по типам звеньев полиамфолитное кольцо, схожее со случаем моделирования при низкой температуре. А в моменты времени, когда дипольный момент наночастицы был максимален, макромолекулярное кольцо деформировалось за счет смещения небольшого числа заряженных аминокислотных остатков в сильно заряженные приполярные области наночастицы.

Таким образом, в данной наносистеме возможно осуществлять перестройку структуры полиамфолитной оболочки на поверхности сферической металлической наночастицы воздействием внешнего переменного электрического поля в зависимости от заряда наночастицы. При этом адсорбированная полиамфолитная макроцепь может содержать фотоактивные центры в своей структуре, расположение которых также будет изменяться при изменении конформации макромолекулы. Такое управление формой макромолекулярной оболочки и ее внутренней структурой при учете заряда наночастицы может быть использовано в сенсорах на основе эффекта гигантского комбинационного рассеяния или поверхностного плазмонного резонанса, при создании наноматериалов и чувствительных элементов измерительной наноэлектроники.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках научного проекта № FSGU-2023-0003.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shahdeo D., Kesarwani V., Suhag D. et al.* // Carbohydrate Polymers. 2021. V. 266. P. 118138. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118138
2. *Li X., Zhang M., Zhou X., Hu J.* // Analytical Biochemistry. 2021. V. 631. P. 114369. https://doi.org/10.1016/j.ab.2021.114369
3. *Chakraborty K., Biswas A., Mishra S. et al.* // ACS Appl. Bio Mater. 2023. V. 6. P. 458. https://doi.org/10.1021/acsabm.2c00726
4. *Knittel L.L., Zhao H., Nguyen A. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2020. V. 124. P. 3892. https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.0c01444
5. *Retout M., Cornelio B., Bruylants G., Jabin I.* // Langmuir. 2022. V. 38. P. 9301. https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.2c01122

6. *Zanetti-Polzi L., Charchar P., Yarovsky I., Corni S.* // ACS Nano. 2022. V. 16. P. 20129. https://doi.org/10.1021/acsnano.2c04335
7. *Jha S., Ramadori F., Quarta S. et al.* // Bioconjugate Chemistry. 2016. V. 28. P. 222. https://doi.org/10.1021/acs.bioconjchem.6b00441
8. *Khlebtsov B.N., Khanadeev V.A., Burov A.M. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2020. V. 124. P. 10647. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c00991
9. *Silva F., Zambre A., Campello M.P.C. et al.* // Bioconjugate Chemistry. 2016. V. 27. P. 1153. https://doi.org/10.1021/acs.bioconjchem.6b00102
10. *Liu B., Liu J.* // Matter. 2019. V. 1. P. 825. https://doi.org/10.1016/j.matt.2019.08.008
11. *Wang X., Ham S., Zhou W., Qiao R.* // Journal: Nanotechnology. 2023. V. 34. P. 025501. https://doi.org/10.1088/1361-6528/ac973b
12. *Dongying Q., Lan L., Qian D.* // Process Biochemistry. 2020. V. 98. P. 51. https://doi.org/10.1016/j.procbio.2020.07.019
13. *Sokolov P.A., Ramasanoff R.R., Gabrusenok P.V. et al.* // Langmuir. 2022. V. 38. P. 15776. https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.2c02668
14. *Kruchinin N.Yu., Kucherenko M.G., Neyasov P.P.* // Rus. J. of Physical Chemistry A. 2021. V. 95. № 2. P. 362. https://doi.org/10.1134/S003602442102014X
15. *Kruchinin N.Yu., Kucherenko M.G.* // Surfaces and Interfaces. 2021. V. 27. P. 101517. https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.101517
16. *Kruchinin N.Yu., Kucherenko M.G.* // Colloid Journal. 2021. V. 83. № 5. P. 591. https://doi.org/10.1134/S1061933X21050070
17. *Kruchinin N.Yu., Kucherenko M.G.* // Rus. J. of Phys. Chem. A. 2022. V. 96. № 3. P. 622. https://doi.org/10.1134/S0036024422030141
18. *Kucherenko M.G., Kruchinin N.Yu., Neyasov P.P.* // Eurasian Physical Technical Journal. 2022. V. 19. № 2 (40). P. 19–29. https://doi.org/10.31489/2022No2/19-29
19. *Kruchinin N.Yu., Kucherenko M.G.* // Colloid Journal. 2021. V. 83. № 1. P. 79. https://doi.org/10.1134/S1061933X20060083
20. *Kruchinin N.Yu.* // Ibid. 2021. V. 83. № 3. P. 326. https://doi.org/10.1134/S1061933X2102006X
21. *Kruchinin N.Yu., Kucherenko M.G.* // Colloid Journal. 2020. V. 82. № 4. P. 392. https://doi.org/10.1134/S1061933X20040067
22. *Kruchinin N.Yu., Kucherenko M.G.* // Eurasian Physical Technical Journal. 2021. V. 18. № 1. P. 16. https://doi.org/10.31489/2021No1/16-28
23. *Kruchinin N.Yu., Kucherenko M.G.* // High Energy Chemistry. 2021. V. 55. № 6. P. 442. https://doi.org/10.1134/S0018143921060084
24. *Kruchinin N.Yu., Kucherenko M.G.* // High Energy Chemistry. 2022. V. 56. № 6. P. 499. https://doi.org/10.1134/S0018143922060108
25. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1982.
26. *Phillips J.C., Braun R., Wang W. et al.* // J. Comput. Chem. 2005. V. 26. P. 1781. https://doi.org/10.1002/jcc.20289
27. *MacKerell A.D. Jr., Bashford D., Bellott M. et al.* // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. P. 3586. https://doi.org/10.1021/jp973084f
28. *Huang J., Rauscher S., Nawrocki G. et al.* // Nature Methods. 2016. V. 14. P. 71. https://doi.org/10.1038/nmeth.4067
29. *Heinz H., Vaia R.A., Farmer B.L., Naik R.R.* // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. P. 17281. https://doi.org/10.1021/jp801931d
30. *Cappabianca R., De Angelis P., Cardellini A. et al.* // ACS Omega. 2022. V. 7. P. 42292. https://doi.org/10.1021/acsomega.2c05218
31. *Wei X., Harazinska E., Zhao Y. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2022. V. 126. P. 18511. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c05816
32. *Dutta S., Corni S., Brancolini G.* // Int. J. Mol. Sci. 2021. V. 22. P. 3624. https://doi.org/10.3390/ijms22073624
33. *Kariuki R., Penman R., Bryant S.J. et al.* // ACS Nano. 2022. V. 16. P. 17179. https://doi.org/10.1021/acsnano.2c07751
34. *Farhadian N., Kazemi M.S., Baigi F.M., Khalaj M.* // J. of Molecular Graphics and Modelling. 2022. V. 116. 2022. P. 108271. https://doi.org/10.1016/j.jmgm.2022.108271
35. *Wei X., Popov A., Hernandez R.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2022. V. 14. P. 12538. https://doi.org/10.1021/acsami.1c24526
36. *Salassi S, Caselli L., Cardellini J. et al.* // J. Chem. Theory Comput. 2021. V. 17. P. 6597. https://doi.org/10.1021/acs.jctc.1c00627
37. *Riccardi L., Decherchi S., Rocchia W. et al.* // J. Phys. Chem. Lett. 2021. V. 12. P. 5616. https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.1c01365
38. *Li Z., Ruiz V.G., Kanduč M., Dzubiella J.* // Langmuir. 2020. V. 36. P. 13457. https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c02097
39. *Avila-Salas F, González R.I., Ríos P.L. et al.* // J. Chem. Inf. Model. 2020. V. 60. P. 2966. https://doi.org/10.1021/acs.jcim.0c00052
40. *Darden T., York D., Pedersen L.* // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 10089. https://doi.org/10.1063/1.464397
41. *Jorgensen W.L., Chandrasekhar J., Madura J.D. et al.* // Ibid. 1983. V. 79. P. 926. https://doi.org/10.1063/1.445869
42. *Shankla M., Aksimentiev A.* // Nature Communications. 2014. V. 5. P. 5171. https://doi.org/10.1038/ncomms6171
43. *Chen P., Zhang Z., Gu N., Ji M.* // Molecular Simulation. 2018. V. 44. P. 85. https://doi.org/10.1080/08927022.2017.1342118

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 12, с. 1748–1756

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ И ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 544.773.432:535.372

ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ АЛЬГИНАТ-ХИТОЗАН КАК НОСИТЕЛИ ДЛЯ ФТОРИРОВАННОГО ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНА В ФОТОСЕНСИБИЛИЗИРУЮЩИХ СИСТЕМАХ ГЕНЕРАЦИИ СИНГЛЕТНОГО КИСЛОРОДА

© 2023 г. А. С. Копылов[a,b,*], Н. А. Аксенова[a,c], И. В. Шершнев[a], В. А. Тимофеева[a], М. А. Савко[a], А. В. Черкасова[a], Т. С. Зархина[a], П. С. Тимашев[a,c,d], А. Б. Соловьева[a]

[a] *Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н.Семенова Российской академии наук, Москва, Россия*

[b] *Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, Российский технологический университет, Москва, Россия*

[c] *Институт регенеративной медицины, Первый Московский государственный медицинский университет им. И.М. Сеченова, Москва, Россия*

[d] *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия*

**e-mail: via_cetra@mail.ru*

Поступила в редакцию 18.05.2023 г.
После доработки 01.06.2023 г.
Принята к публикации 05.06.2023 г.

Иммобилизацией фторированного тетрафенилпорфирина (ФТФП) из раствора в ацетоне на пленки полиэлектролитных комплексов на основе альгината натрия (АН) и хитозана (ХТ), а также на твердые водонерастворимые гели альгината и хитозана получены водонерастворимые фотосенсибилизирующие (ФС) системы, активные в генерации синглетного $^1O_2$ кислорода. В присутствии полученных полимерных ФС-систем установлена интенсивность фотолюминесценции синглетного кислорода в D_2O, а также активность в процессах фотокаталитического окисления триптофана в воде. Показано, что фотокаталитическая активность в реакции окисления триптофана фторированного тетрафенилпорфирина, иммобилизованного на полиэлектролитном комплексе АН–ХТ и твердом геле альгината, выше, чем активность ФТФП, иммобилизованного на твердом геле хитозана. Для выяснения механизма повышения активности порфирина при его закреплении на альгинат-содержащих носителях были изучены спектрально-люминесцентные свойства систем полисахарид–ФТФП и структура поверхности носителей методом атомно-силовой микроскопии. Высказано предположение, что причиной повышения фотокаталитической активности ФТФП при иммобилизации на альгинат-содержащие полисахаридные системы являются особенности надмолекулярной структуры твердых гелей.

Ключевые слова: хитозан, альгинат натрия, полиэлектролитный комплекс, фторированные порфириновые фотосенсибилизаторы, иммобилизация

DOI: 10.31857/S0044453723120178, **EDN:** RUOHLE

Создание гетерогенных фотосенсибилизирующих систем медицинского назначения (для использования, в частности, при лечении ран методом антибактериальной фотодинамической терапии, АФДТ) требует использования биосовместимых, бактерицидных и нетоксичных носителей [1, 2]. Таким требованиям отвечают природные полисахариды – альгинат натрия (АН) и хитозан (ХТ). В частности, альгинат натрия благодаря своим ранозаживляющим и кровеостанавливающим свойствам используется в клинической практике, поскольку его применение в лечении повреждений кожи и тканей ускоряет реабилитацию пациентов [3–5]. Хитозан хорошо зарекомендовал себя в качестве бактерицидного полимерного носителя для фотосенсибилизаторов (ФС) при АФДТ как в условиях in vitro при инактивации E.coli [6], так и в условиях in vivo при лечении инфицированных ран [7]. Интерес к полисахаридам обусловлен еще и тем, что раневые покрытия на их основе могут удалять избыток экссудата, при этом сохраняя раневую поверхность влажной, обеспечивать газообмен, предотвращать механическую травму

Таблица 1. Массовые и молярные (в расчете на звено) концентрации полисахаридов в растворах, используемых для приготовления ПЭК

АН	ХТ	
	0.5% (2.9×10^{-2} М)	1% (5.9×10^{-2} М)
0.5% (2.5×10^{-2} М)	–	Система 3
1% (5.0×10^{-2} М)	Система 1	Система 2

тканей, а также обеспечивать возможность бесконтактного визуального контроля за раной [8, 9].

В данной работе изучены фотокаталитическая активность (в модельной реакции фотоокисления триптофана в воде) и фотосенсибилизирующие свойства в генерации синглетного $^1O_2$ кислорода гидрофобного фторированного тетрафенилпорфирина, иммобилизованного на водонерастворимом полиэлектролитном комплексе (ПЭК) на основе природных полисахаридов – альгината натрия и хитозана – для возможного использования в антимикробной фотодинамической терапии. Особенность ПЭК как носителя заключается в сочетании свойств исходных полиэлектролитов и новых свойств, которые появляются в результате их комплексообразования [9, 10]. В частности, в [10] показано, что антимикробные свойства сформированных ПЭК (пленок) усиливаются по сравнению с антимикробными свойствами индивидуальных полисахаридов. Такой эффект, как предположили авторы [10, 11], может быть связан с понижением адгезии бактериальных клеток к полимерным пленкам на основе альгинат-хитозановых комплексов. Таким образом, комплексообразование полимеров может быть одним из эффективных методов формирования и управления свойствами носителей на основе ПЭК, используемых для иммобилизации ФС.

В качестве базового фотосенсибилизатора в данной работе использовали фторированный тетрафенилпорфирин (ФТФП) – один из самых фотостабильных и активных в генерации синглетного кислорода ПФС [12]. В работе изучены фотокаталитические свойства как полиэлектролитных комплексов АН-ХТ, содержащих разное количество ФТФП, так и порфиринсодержащих ксерогелей на основе исходных полисахаридов альгината и хитозана. Методами ИК-спектроскопии (ИКС), атомно-силовой микроскопии (АСМ), дифференциального термического анализа (ДТА) и термогравиметрического анализа (ТГА) изучены особенности структуры ПЭК и ксерогелей. Высказано предположение, что обнаруженная высокая фотоактивность систем при использовании в качестве носителя АН-ХТ обусловлена развитой структурой ПЭК, обеспечивающей эффективную иммобилизацию фторированного порфиринового фотосенсибилизатора на полимерной матрице.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве фотосенсибилизатора в работе использовали безметальный мезо-тетракис(пентафторфенил)порфирин (ФТФП) [13] (Sigma). Для получения полимерных носителей для ФС использовали хитозан (Aldrich, $M_м$ 50–190 кДа, степень деацетилирования 75–85%) и альгинат натрия (Русхим, $M_м$ 150–300 кДа).

На основе альгината натрия и хитозана были получены полиэлектролитные комплексы в виде пленок. Для получения ПЭК готовили растворы альгината натрия (в воде) и хитозана (в водном растворе 1% уксусной кислоты) (табл. 1). Затем к раствору хитозана в течение 10 мин приливали раствор АН при интенсивном перемешивании, формируя pH ~ 6. Сформировавшийся гидрогель выдерживали в рабочем растворе в течение суток, промывали раствором HCl (pH ~ 5.5) и водой, затем центрифугировали и сушили при комнатной температуре до постоянного веса. Для исследования влияния соотношения полисахаридов в ПЭК на склонность к иммобилизации на ПЭК молекул порфиринового фотосенсибилизатора были получены комплексы с разным соотношением хитозана и альгината. Молярные соотношения АН и ХТ при получении ПЭК составляли 8.5/5 (система 1), 4/5 (система 2) и 2/5 (система 3).

В качестве носителей в работе также были использованы твердые гели (ксерогели) хитозана и альгината. Для получения ксерогелей готовили растворы полисахаридов (1.5 мас. % АН и 3 мас. % ХТ), которые обрабатывали соляной кислотой (pH ~ 2) (в случае альгината натрия) или 2 М водным раствором KOH (в случае хитозана). Полученные гидрогели (альгинат в форме кислоты, АНк, и хитозан в основной форме, ХТо) сушили на воздухе до постоянного веса, получая ксерогели. Все используемые в работе носители (ПЭК и ксерогели полисахаридов) представляли собой пленки толщиной порядка 100 мкм.

Для получения фотосенсибилизирующих порфиринсодержащих полимерных систем предварительно выдержанные в воде до набухшего состояния пленки ПЭК и твердых гелей полисахаридов погружали в раствор ФТФП (1×10^{-3} М) в ацетоне на сутки, затем сушили на воздухе до прекращения изменения массы образцов, далее твердые порфиринсодержащие пленки промывали хлороформом для удаления неиммобилизованного ПФС. Содержание порфирина в пленке (моль/г) определяли спектрофотометрически после растворения пленок в насыщенном растворе гидрокарбоната натрия (в случае АН) или 2% растворе уксусной кислоты (в случае ХТ) и экстракции

хлороформом. Аналогично определяли содержание ФТФП в ПЭК, последовательно обрабатывая пленки раствором $NaHCO_3$, водой и 2% раствором уксусной кислоты с последующей экстракцией ФТФП хлороформом.

Для определения степени набухания пленок ПЭК и гелей полисахаридов образцы в виде твердых пленок выдерживали в воде в течение 3 ч, извлекали и фиксировали их массу, далее сушили на воздухе до прекращения падения массы образцов и определяли конечную массу. Степень набухания, α, пленок рассчитывали по формуле $\alpha = (m_1 - m_2)/m_2$, где m_1 – масса набухших в воде образцов, m_2 – масса пленок после высушивания.

Твердые носители (полиэлектролитные комплексы АН-ХТ и полисахаридные ксерогели) были изучены методами ИКС, ДТА, ТГА и АСМ. Исследования состава пленок ПЭК методом ИКС были проведены в соответствии с [14, 15]. В частности, методом ИКС было рассчитано содержание альгината и хитозана в ПЭК. Для расчета использовали соотношение площади полосы, S_a, альгината 1600 $см^{-1}$ и площади полосы, S_x, хитозана 1650 $см^{-1}$ в ИК-спектрах полиэлектролитных комплексов. Методика расчета описана в [15]. Для оценки степени агрегированности иммобилизованного ФС были проанализированы спектры флуоресценции порфирина, иммобилизованного на ПЭК, АНк и ХТо. Анализ спектров (опция встроена в стандартную программу для построения графиков Origin) позволил рассчитать положения полос в спектрах флуоресценции иммобилизованного ПФС в области 640–660 нм. На рис. 1 приведен спектр флуоресценции ФТФП, закрепленного на АНк, где показан пример анализа спектра. Исследования термических свойств методом ДТА проводили согласно [16]. Исследования структуры поверхности пленок методом АСМ проводили согласно [17].

Функциональные свойства ФТФП, иммобилизованного на ПЭК альгинат-хитозан и ксерогелях альгината и хитозана, были изучены в процессах генерации синглетного кислорода в водной фазе. В частности, была изучена люминесценция синглетного кислорода в присутствии твердофазных систем ПФС-АН-ХТ, ПФС-АНк и ПФС-ХТо.

Активность полученных систем в генерации синглетного $^1O_2$ кислорода в растворе определяли по интенсивности люминесценции синглетного кислорода в ближней ИК-области (λ = 1267 нм). Люминесценцию фиксировали с помощью спектрофлюориметра Horiba Fluoromax Plus (США) с детектором DSS-IGA020L. В качестве среды использовали дейтерированную воду, время жизни $\Delta\tau$ синглетного кислорода $^1O_2$ в которой составляет ~66 мкс (для сравнения: $\Delta\tau$ ~ 3 мкс для протиевой воды) [18]. Образцы с линейными размерами 2 × 1 $см^2$ и толщиной 100 ± 30 мкм помещали в кювету с 3 мл D_2O. После набухания образца (20 минут) в D_2O образец возбуждали светом с длиной волны 415 нм. Значение интенсивности люминесценции на длине волны 1267 нм рассчитывали как среднее значение по трем образцам, погрешность составляла 10%.

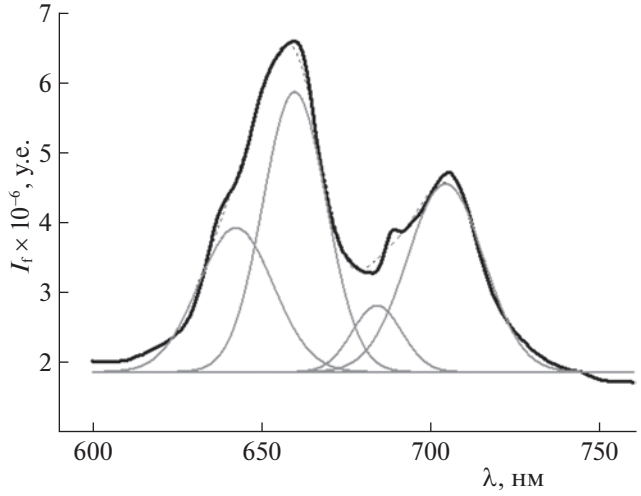


Рис. 1. Спектр флуоресценции ФТФП, закрепленного на АНк, обработанный в программе Origin (R^2 = = 0.98484).

Фотокаталитическую активность порфиринсодержащих систем оценивали в модельной реакции фотоокисления триптофана в воде, определяя эффективную константу окисления триптофана k_{eff} таким образом, что $k_{eff} = \Delta C_s / C_s C_P \Delta t$, где C_P – концентрация ПФС в пленке полимерного носителя в моль/г, C_s и ΔC_s – концентрация триптофана в начальный момент времени и ее уменьшение за время Δt соответственно [13], погрешность определения k_{eff} составляла 10%.

Электронные спектры поглощения образцов регистрировали на спектрофотометре Cary 50 (Varian, США) в диапазоне 200–800 нм. Спектры флуоресценции ФТФП в растворе и иммобилизованного на полимерных носителях или кварцевом стекле регистрировали на флуориметре Horiba Fluoromax Plus (США).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Особенности получения порфиринсодержащих полиэлектролитных комплексов с разным исходным соотношением альгината натрия и хитозана

В табл. 2 приведены значения, отражающие содержание хитозана в ПЭК. Содержание хитозана было определено с помощью анализа ИК-спектров систем АН-ХТ [15].

Таблица 2. Содержание хитозана (в процентах) в получаемых композициях (системах) АН/ХТ

[АН]/[ХТ]	[Хитозан], %
8.5/5 – система 1	32 ± 3
4/5– система 2	34 ± 3
2/5– система 3	56 ± 6

Обозначения: [АН]/[ХТ] – соотношения молярных концентраций альгината натрия и хитозана в смешиваемых растворах.

Из табл. 2 видно, что для получения полиэлектролитного комплекса АН/ХТ с молярным соотношением компонентов 1 : 1 необходим определенный избыток хитозана, что согласуется с ранее полученными данными [15, 19] и может быть связано с невозможностью участия ацетилированных аминогрупп хитозана в формировании полиэлектролитного комплекса (степень деацетилирования хитозана, использованного в работе, составляла 75%).

Было обнаружено, что для разных матриц характерно различное количество вводимого ФТ-ФП. Так, в пленку полиэлектролитного комплекса с эквимолярным соотношением АН/ХТ удается ввести наибольшее количество порфирина (по сравнению с другими типами ПЭК), поэтому при получении фотокаталитических систем в качестве носителя использовали именно этот ПЭК (система 3). В то же время оказалось, что в матрицу ХТо вводится наименьшее количество ПФС ($\leq 5 \times 10^{-7}$ моль/г).

Ранее было показано [13], что активность иммобилизованного ПФС на твердых полисахаридных гелях определяется надмолекулярной структурой носителя и способом введения порфирина (природой растворителя, в котором проводили иммобилизацию). С целью определения влияния структурных особенностей полисахаридной матрицы и применяемого в работе способа введения ПФС на функциональные свойства фотокаталитических систем была изучена набухаемость полисахаридных систем в воде, поскольку иммобилизацию осуществляли предварительным выдерживанием сухих пленок в воде и дальнейшей заменой воды в гидрогелях на ацетон (см. выше). Кроме того, твердые пленки были охарактеризованы методами АСМ и ТГА.

Особенности структуры носителей по данным АСМ и ТГА, набухаемость полимерных носителей

Методом АСМ в работе была изучена структура поверхности всех используемых типов матриц (рис. 2–4). На рис. 2 представлены изображения поверхности пленки ксерогеля хитозана. Видно, что структура поверхности твердого геля хитозана очень неоднородна, с большой высотой шероховатости. При этом глубина “пор” доходит до 4 мкм, а структура на наноуровне представлена зернами размерами 100–130 нм (б).

Характерными элементами структуры поверхности пленки твердого геля альгината являются вытянутые протяженные структурные образования шириной ~20 мкм с высотой шероховатости ~500 нм (рис. 3 а), при большем увеличении наблюдается мелкозернистая структура с размером зерна ~80–100 нм (б).

В то же время, как следует из рис. 4, основным структурным элементом поверхности пленки полиэлектролитного комплекса АН-ХТ являются фибриллы и фибриллоподобные образования

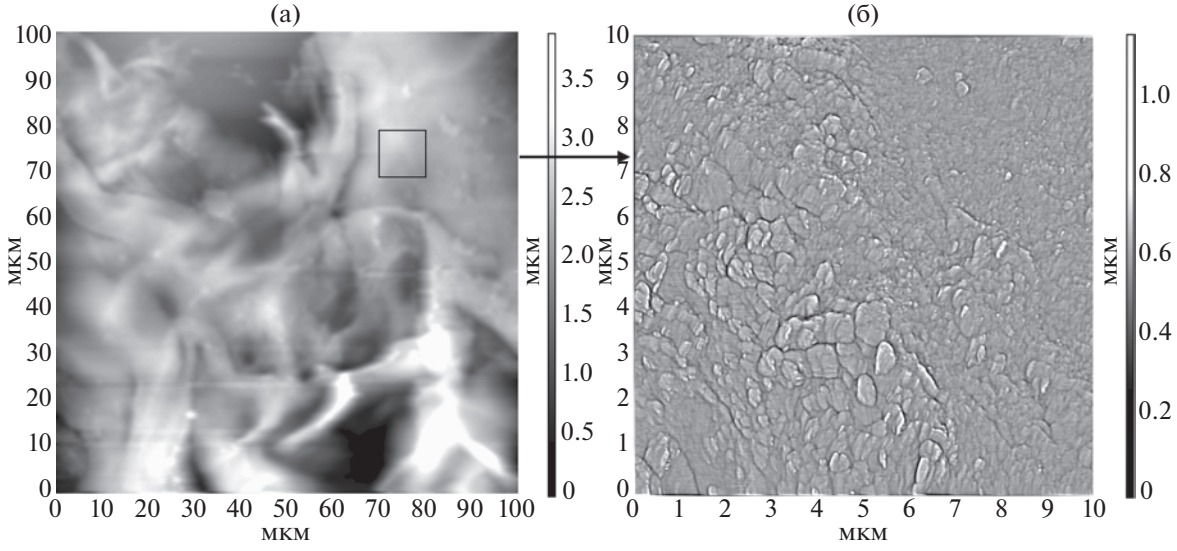


Рис. 2. АСМ-изображения поверхности пленки ХТо в режиме топографии: а – 100 × 100 мкм, б – 10 × 10 мкм.

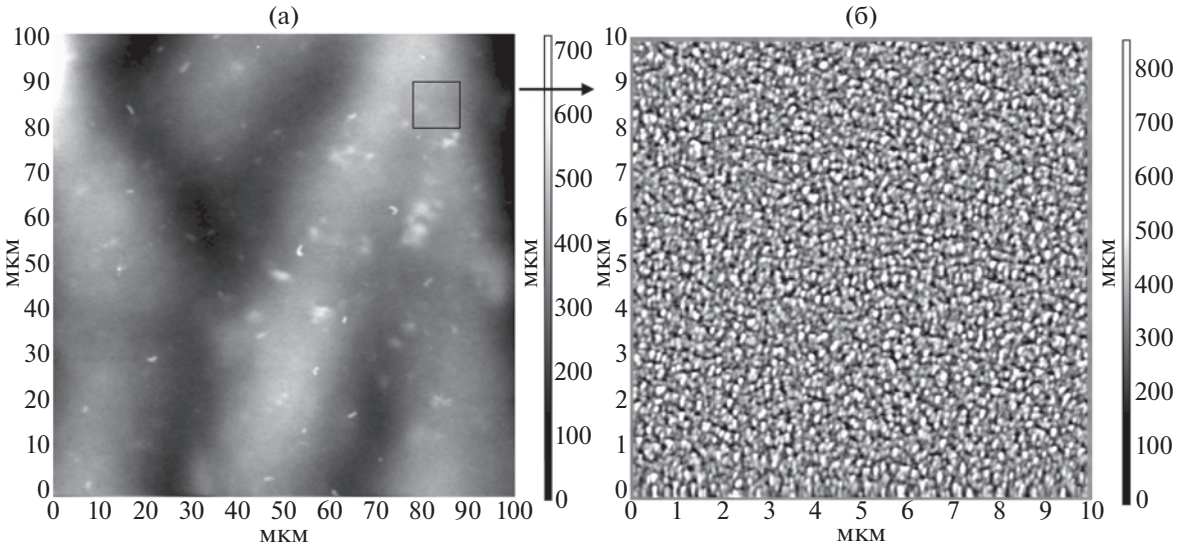


Рис. 3. АСМ-изображения поверхности пленки АНк (в режиме топографии): а – 100 × 100 мкм, б – 10 × 10 мкм.

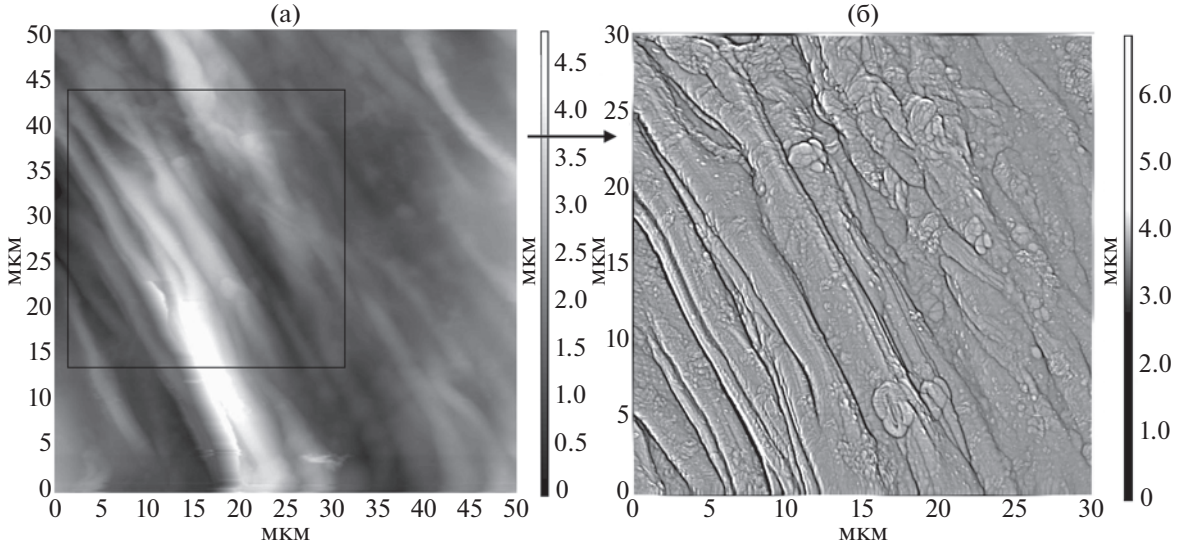


Рис. 4. АСМ-изображения поверхности пленки ПЭК альгинат натрия-хитозан (в режиме топографии): а – 50 × 50 мкм, б – 30 × 30 мкм.

диаметром 1.5–3 мкм (а, б). При этом на фибриллах и между фибриллами могут образовываться нано- и микрополости (а, б).

Известно, что образование полиэлектролитного комплекса [20] протекает через ряд стадий: формирование полимерного клубка, в котором ионогенные группировки соединены случайным образом, формирование вторичного "правильного" комплекса и формирование "межкомплексных" ассоциатов – фибрилл. Очевидно, подобные фибриллярные элементы структуры поверхности ПЭК мы наблюдали в данном случае (рис. 5).

Используемые в работе твердые гели хитозана и альгината представляют собой сетчатые структуры с узлами сеток по амино- или карбоксигруппам полимеров. При получении нерастворимых твердых гелей на основе хитозана и альгината под действием щелочи и кислоты соответственно (см. выше) хитозан переходит из солевой $NH_3^+CH_3COO^-$ в "основную" форму – NH_2, а альгинат из солевой COO^-Na^+ в кислую форму – COOH. В обоих случаях полисахариды теряют растворимость (сшиваются) за счет образования многочисленных межмолекулярных связей (водородных, гидрофобных) [21, 22].

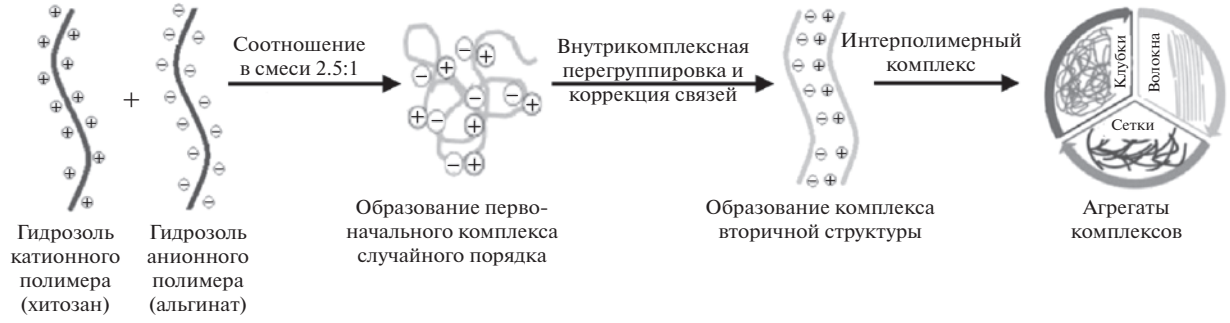


Рис. 5. Формирование полиэлектролитного комплекса хитозан-альгинат.

Полисахаридные системы, используемые в работе, были также изучены с помощью ДТА и ТГА. В табл. 3 приведены данные потери массы (Δm, %) образцами и величины тепловых эффектов при повышении температуры от 20 до 200°С. Очевидно, потеря массы в диапазоне 20–200°С отражает потерю образцами остаточной влаги. Из табл. 3 видно, что содержание влаги в образце ХТо в 5 раз меньше, чем в образцах АНк и ПЭК. Кроме того, разница в значениях тепловых эффектов при нагреве образцов до 200°С (значениях теплоты дегидратации) может быть обусловлена не только большим содержанием влаги в ксерогеле альгината и ПЭК, но и большей "связанностью" молекул воды с такими полимерами.

Таким образом, из данных АСМ следует, что поверхность пленок ксерогеля хитозана (в отличие от пленок АНк), также как и у пленки ПЭК, имеет большую высоту шероховатости. Согласно данным ТГА наибольшая степень гидратации пленок наблюдается у АНк и ПЭК. Можно полагать, что развитая поверхность и высокая степень гидратации пленок ПЭК обеспечивает гидрогелю на основе таких пленок хорошие сорбционные свойства по отношению к вводимым молекулам фотосенсибилизатора.

Для выявления влияния среды на особенности структуры носителей также была определена степень набухания α полисахаридных матриц в воде. Оказалось, что наибольшая величина α наблюдается для ПЭК – 15.0 ± 1.5, для АНк и ХТз степень набухания была примерно одинаковой и составила для АНк 3.3 ± 0.5, для ХТо – 2.1 ± 0.2. Можно полагать, что способность ПЭК адсорбировать наибольшее количество порфирина (по сравнению с АНк и ХТо) связана с его хорошей набухаемостью в воде, увеличивающей площадь поверхности полимера. Можно также полагать, что в набухшем состоянии полимерные цепи ПЭК будут иметь максимально выгодную конформацию для обеспечения эффективности процесса генерации синглетного кислорода.

Таблица 3. Значения потери массы (Δm, %) и величины тепловых эффектов при дегидратации носителей в диапазоне 20–200°С

Образец	Δm, % при 100°С	Q, Дж/г
ХТо	2	–437
АНк	10	–733
ПЭК	11	–630

Обозначения: Δm – потеря массы образца при 100°С, Q – величина теплового эффекта, сопровождающего потерю массы.

Сравнительная флуоресценция порфиринсодержащих систем

Для выявления особенностей формирования фотоактивных систем при иммобилизации молекул порфиринового фотосенсибилизатора на пленки полисахаридных матриц (твердые гели, ПЭК) были проанализированы их спектрально-люминесцентные характеристики. На рис. 6 приведены спектры флуоресценции ФТФП, иммобилизованного на различных носителях.

Как следует из рис. 6, вид спектров флуоресценции ФТФП зависит от его состояния (растворенный, твердый) и природы носителя, причем наиболее чувствительны в этом плане полосы ~640–660 нм. Известно, что спектрально-люминесцентные характеристики порфиринов зависят, в том числе, от степени их агрегации. В частности, интенсивность флуоресценции заметно падает при агрегации ПФС [23]. Так, в хлороформе гидрофобный ФТФП хорошо растворим и находится в виде мономеров или небольших агрегатов (димеров) [24]. Для спектра флуоресценции ФТФП в хлороформе характерно наличие двух выраженных пиков 640 и 707 нм (рис. 6, спектр *1*). В то же время для адсорбированного на кварце порфирина, находящегося в предельно агрегированном (твердом) состоянии, характерна низкая интенсивность и уширение полос флуоресценции, а полоса в области 640 нм, характерная для растворов ФС, очевидно, расщепляется на три составляющие (расчетное положение полос в

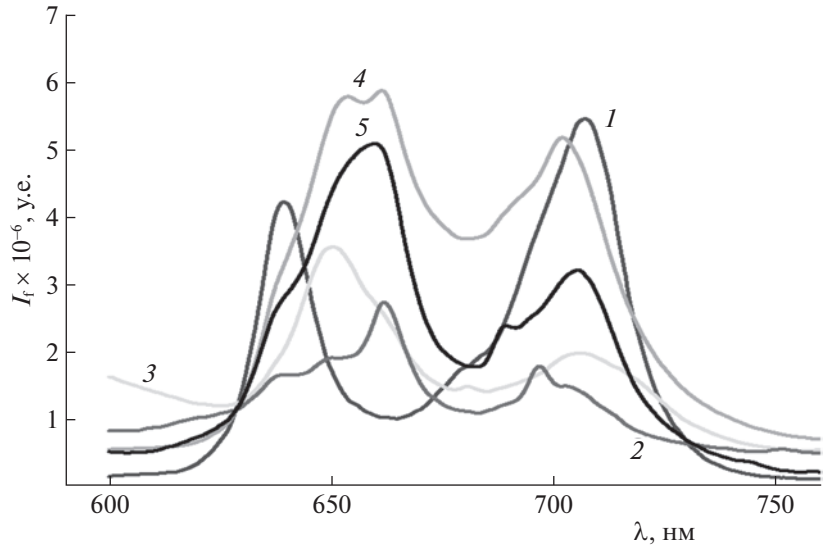


Рис. 6. Спектры флуоресценции фторированного тетрафенилпорфирина, растворенного в хлороформе (для удобства сопоставления интенсивность была уменьшена в 2 раза) ($C_{ФТФП} = 5 \times 10^{-6}$ моль/л) (*1*), иммобилизованного на кварцевом стекле ($C_{ФТФП} = 1 \times 10^{-7}$ моль/см^2) (*2*), на ХТо ($C_{ФТФП} = 5 \times 10^{-7}$ моль/г) (*3*), на полиэлектролитном комплексе АН-ХТ ($C_{ФТФП} = 5 \times 10^{-7}$ моль/г) (*4*), на АНк ($C_{ФТФП} = 5 \times 10^{-7}$ моль/г) (*5*).

спектре флуоресценции указано в табл. 4). Поскольку в этой области имеет место перекрывание спектров поглощения и флуоресценции, а вторая полоса (700 нм) в спектре адсорбированного ФТФП практически не меняется, то появление новых полос в спектре (расщепление полосы 660 нм) может быть обусловлено реабсорбцией, которая характерна для концентрированных растворов фотосенсибилизаторов [25].

Из рис. 6 также видно, что при сопоставимых значениях содержания ПФС в полимерных носителях значения интенсивности флуоресценции, I_f, ФТФП иммобилизованных на ПЭКе и АНк сопоставимы (кривые *4* и *5* соответственно). Это, очевидно, указывает на сопоставимость степени агрегированности ПФС в таких системах. В то же время значение интенсивности флуоресценции ПФС, закрепленного на ХТо (при том же содержании), ниже значений I_f для ПФС, иммобилизованного на других полисахаридных системах и близка к интенсивности ПФС, иммобилизованного на кварцевом стекле (рис. 6, кривая *2*). Можно полагать, что у ФТФП, иммобилизованного на ксерогеле хитозана, а также нанесенного на кварцевое стекло одинаково высокая степень агрегированности. Косвенным образом на агрегированность ФТФП в матрице ХТо также указывает невозможность введения существенного количества ФТФП в данный ксерогель: допустимое содержание порфирина в ХТо (не превышало 5×10^{-7} моль/г) значительно ниже, чем в ксерогеле альгината или в ПЭК, где возможно и дальнейшее увеличение содержания порфирина (в 10 раз и более).

Функциональная активность ФТФП, иммобилизованного на пленках АНк, ХТо и эквимолярном ПЭК альгинат-хитозан

На рис. 7 приведены данные, отражающие фотосенсибилизирующую активность ФТФП в D_2O в процессах генерации синглетного кислорода в зависимости от типа носителя и содержания ПФС.

Из рис. 7 видно, что зависимости интенсивности люминесценции $^1O_2$ от концентрации ПФС имеют вид кривых с насыщением, что, как известно [24], связано с процессами тушения триплетно-возбужденных состояний молекул пор-

Таблица 4. Расчетные значения длин волн полос в спектрах флуоресценции растворенного и иммобилизованного ФТФП в области 640–660 нм. Концентрации фторированного тетрафенилпорфирина приведены в подписи к рис. 6

Носитель (растворитель)	Длины волн полос флуоресценции порфирина в области 640–660 нм		
Хлороформ	640		
АНк	642		660
ХТо		649	657
ПЭК	637	653	665
кварц	639	653	663

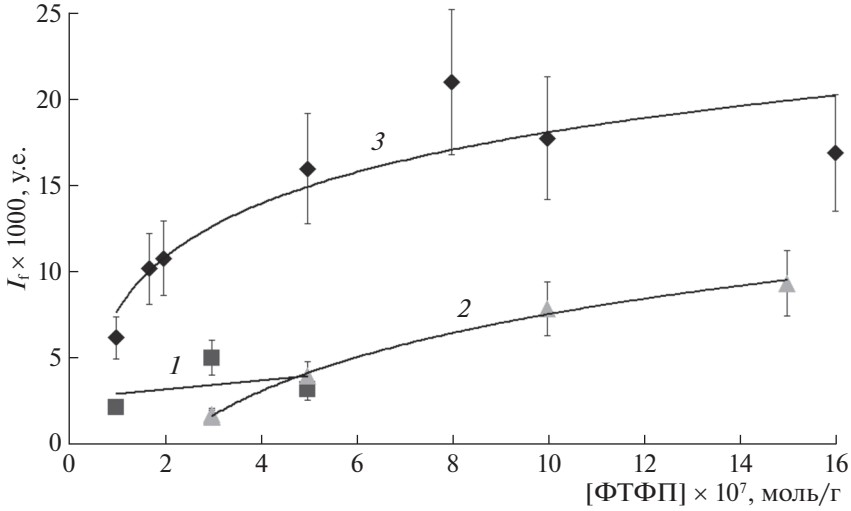


Рис. 7. Значения интенсивности люминесценции $^1O_2$ в D_2O в зависимости от содержания ФТФП и природы носителя: *1*, *2* – ксерогели: *1* – ХТо, *2* – АНк; *3* – ПЭК.

фирина при увеличении его содержания в полимере (“концентрационное тушение”). При этом значения интенсивности люминесценции $^1O_2$ в присутствии ФТФП, иммобилизованного на ПЭК альгинат-хитозан, заметно выше соответствующих значений интенсивности для систем ФТФП-АНк и ФТФП-ХТо.

Аналогичные закономерности были получены в экспериментах по выявлению зависимости эффективной константы k_{eff} скорости процесса фотоокисления триптофана от концентрации ФТФП, иммобилизованного на твердых гелях полисахаридов альгината и хитозана и их полиэлектролитном комплексе. Так, значения k_{eff}, полученные в присутствии ПФС, закрепленного на ПЭК АН-ХТ, практически в три раза превышают значения констант, полученных в присутствии ФТФП-ХТо (табл. 5). Также обращает на себя факт снижения активности иммобилизованного ПФС в процессах фотосенсибилизированного окисления триптофана с ростом концентрации порфирина в матрице. По-видимому, это также связано с процессами концентрационного тушения порфирина. Интересно отметить, что в отличие от данных по люминесценции синглетного кислорода данные по фотокаталитической активности в процессах окисления триптофана в воде свидетельствуют о сопоставимости активности систем ФТФП-АН-ХТ и ФТФП-АНк.

Таблица 5. Значения эффективных констант k_{eff}, г/(моль с), скорости процесса фотоокисления триптофана в зависимости от концентрации ФТФП (моль/г), иммобилизованного на ксерогелях полисахаридов и их полиэлектролитном комплексе

Носитель	Содержание ФТФП в твердых гелях, моль/г			
	1.0×10^{-7}	3.0×10^{-7}	5.0×10^{-7}	10.0×10^{-7}
ХТо	870	730	520	–
АНк	2660	1860	1380	620
ПЭК	3280	2170	1560	700

Можно полагать, что процесс фотосенсибилизированного окисления субстрата возможен лишь в приповерхностных слоях полисахаридных систем, тогда как процесс фотосенсибилизированной генерации синглетного кислорода возможен и в более “глубоких” слоях полимерных пленок из-за большей диффузионной подвижности молекулярного и синглетного кислородов. Именно такая подвижность синглетного кислорода из матрицы к поврежденным тканям необходима для эффективности фотодинамических процессов на практике. Немаловажно, что полисахаридные фотосенсибилизаторы проявляют активность даже при незначительных содержаниях порфирина. Это преимущество также может сделать твердофазные системы ПФС-полисахарид нетоксичным препаратом выбора при лечении ран методом АФДТ.

Таким образом, иммобилизация фторированного тетрафенилпорфирина на пленках полисахаридных матриц (ксерогели полисахаридов, ПЭК) позволяет получать твердофазные системы фотосенсибилизации генерации синглетного кислорода для АФДТ, содержащие полисахаридные компоненты, способствующие процессу ранозаживления, при этом наиболее активными в процессах фотосенсибилизированного окисления в водных средах (на примере модельного фотоокисления триптофана) яв-

ляются системы, полученные иммобилизацией фторированных порфиринов на пленках полиэлектролитного комплекса альгинат-хитозан.

Работа выполнена в рамках госзадания ФИЦ ХФ РАН, тема № 122040400099-5 (1.8 Создание новых полимерных, гибридных и композиционных материалов и их модифицирование с целью широкого практического применения).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Deda D.K., Iglesias B.A., Alves E. et al.* // Molecules 2020. V. 25. 2080. https://doi.org/10.3390/molecules25092080
2. *Solov'eva A.B., Aksenova N.A., Glagolev N.N. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2012. V. 6. P. 433. https://doi.org/10.1134/S1990793112060061
3. *Hampton S.* // The Diabetic Foot. 2004. V. 7. P. 162.
4. *Salehi M., Ehterami A., Farzamfar S. et al.* // Drug Deliv. and Transl. Res. 2021. V. 11. P. 142. https://doi.org/10.1007/s13346-020-00731-6
5. *Белозерская Г.Г, Кабак В.А., Макаров В.А.* Патент РФ № 2660582, 2018.
6. *Castro K.A.D.F., Moura N.M.M., Figueira F. et al.* // Int. J. Mol. Sci. 2019. V. 20. P. 2522. https://doi.org/10.3390/ijms20102522
7. *Solovieva A.B., Rudenko T.G., Glagolev N.N. et al.* // J. Photochem. Photobiol. B. 2020. V. 210. P. 111954. https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2020.111954
8. *Sharma M., Dube A., Majumder S.K.* // Lasers Med. Sci. 2021. V. 36. P. 763. https://doi.org/10.1007/s10103-020-03083-2
9. *Brovko O., Palamarchuk I., Gorshkova N. et al.* // Izvestia Ufimskogo Nauchnogo Tsentra RAN. 2018. V. 2. P. 45. https://doi.org/10.31040/2222-8349-2018-2-3-45-49
10. *Kulig D., Zimoch-Korzycka A., Król Z. et al.* // Molecules. 2017. V. 22. P. 98. https://doi.org/10.3390/molecules22010098
11. *Zare-Gachi M., Daemi H., Mohammadi J. et al.* // Mater. Sci. Eng. C. 2020. V. 107. P. 110321. https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.110321
12. *Shershnev I.V., Glagolev N.N., Bragina N.A. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2014. V. 8. P. 1095. https://doi.org/10.1134/S1990793114080119
13. *Kopylov A.S., Aksenova N.A., Savko M.A. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2022. V. 96. P. 444. https://doi.org/10.1134/S0036024422020133
14. *Demina T.S., Kuryanova A.S., Aksenova N.A. et al.* // RSC Adv. 2019. V. 64. P. 37652. https://doi.org/10.1039/C9RA07667K
15. *Cherkasova A.V., Aksenova N.A., Zarkhina T.S.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2022. V. 96. P. 2563. https://doi.org/10.1134/S003602442211005X
16. *Zarkhina T.S., Aksenova N.A. and Solov'eva A.B.* // Ibid. 2017. V. 91. P. 998. https://doi.org/10.1134/S0036024417060322
17. *Sadykova O.V., Krivandin A.V., Aksenova N.A. et al.* // Polym. Sci. Ser. A. 2021. V. 63. P. 154. https://doi.org/10.1134/S0965545X21020103
18. Singlet Oxygen Applications in Biosciences and Nanosciences. V. 1 / Ed. by *Nonell S. and Flors C.* Cambridge, 2016. P. 23.
19. *Brovko O.S., Palamarchuk I.A., Boitsova T.A. et al.* // Macromol. Res. 2015. V. 23. P. 1059. https://doi.org/10.1007/s13233-015-3140-z
20. *Hermanto D., Mudasir M., Siswanta D. et al.* // J. Math. Fundam. Sci. 2019. V. 51. P. 309. https://doi.org/10.5614/j.math.fund.sci.2019.51.3.8
21. *Ayarza J., Coello Y., Nakamatsu J.* // Int. J. Polym. Anal. Charact. 2016. V. 22. P. 1. https://doi.org/10.1080/1023666X.2016.1219834
22. *Montembault A., Viton C., Domard A.* // Biomacromolecules. 2005. V. 6. P. 653. https://doi.org/10.1021/bm049593m
23. *Klimenko I.V., Gradova M.A., Gradov O.V. et al.* // Khimicheskaya Fizika. 2020. V. 39. P. 43. https://doi.org/10.31857/S0207401X20050076
24. *Solovieva A.B., Belyaev V.E., Glagolev N.N. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2005. V. 79. P. 635.
25. *Зенькевич Э.И.* // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2017. Т. 61. С. 110.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 12, с. 1757–1762

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ И ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 544.723.23

РАЗМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ РАБОТЫ ВЫХОДА ЭЛЕКТРОНА НА ОБРАЗЦАХ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ

© 2023 г. Д. О. Сухоруков[a,]*, И. С. Пыцкий[a], А. К. Буряк[a]

[a]*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071, Москва, Россия*

**e-mail: suhorukov1010@mail.ru*

Поступила в редакцию 31.05.2023 г.
После доработки 31.05.2023 г.
Принята к публикации 08.06.2023 г.

Методом кинетических кривых работы выхода электрона (РВЭ) $\overline{\varphi} = f(\tau)$ исследовано изменение РВЭ при разделении пластин монокристаллического кремния Si(100) на меньшие образцы (операция скрайбирования). Наблюдаемый эффект объясняется сорбцией паров воды на поверхности Si(100). Для оценки количества поглощенной образцами воды, вызывающей изменение РВЭ, использовали формулу Гельмгольца. С целью выяснения локализации сорбированной воды применяли метод послойного травления поверхности образцов Si(100) с помощью низкотемпературной SF_6-плазмы. Показано, что при уменьшении размера (площади) образцов имеет место размерный эффект РВЭ. Если для целой пластины (площадью 80 см^2) характерна величина РВЭ, близкая к ее справочному значению ($\overline{\varphi} \approx 5.0$ эВ), то для малых образцов (площадью ~1 см^2) эта величина снижается до 4.5 эВ, что свидетельствует о значительном содержании воды в образцах (~0.3×10^{15} молекул см$^{-2}$). Данные по травлению образцов плазмой показали, что вода неравномерно распределена по толщине образца, и, в основном, сосредоточена в более глубоких его слоях, не измененных механической обработкой (шлифованием и полировкой). Полученные результаты согласуются с теорией вторичной структуры кристалла (ВСК), согласно которой в кристаллических телах имеются регулярные промежутки (Т-пространство) размером “в 1 атомный слой”, в которых осуществляются процессы переноса примесей. По-видимому, в микропорах “Т-пространства” имеет место хемосорбция воды, приводящая к размерным эффектам на Si(100).

Ключевые слова: монокристаллический кремний, работа выхода электрона, размерный эффект, хемосорбция, вторичная структура кристалла

DOI: 10.31857/S0044453723120282, **EDN:** JDRXQM

Размерный эффект – изменение свойств твердого тела при изменении его размера, например, площади его поверхности – является одной из специфических характеристик фрактальных поверхностей. Последние имеют место при формировании твердых тел в неравновесных условиях, например, при раскалывании, при осаждении твердой фазы из паровой, при травлении поверхностей [1]. Перечисленные процессы широко применяются в технологиях, в частности микроэлектроники.

Несомненно, размерные эффекты должны проявляться при переходе к нанотехнологиям, поэтому в настоящее время они вызывают повышенный интерес исследователей. В работе [2] был сделан вывод, что зависимость “размер–свойство” для малых объектов можно представить в виде степенной функции типа $F \sim 1/R^n$, где F – свойство, R – характерный размер образца. Подобные заключения можно найти и в других работах [3].

В работе [4] был изучен размерный эффект уменьшения толщины образцов, вырезанных из пластин монокристаллического кремния, который является одним из базовых материалов современной микроэлектроники. Пластины Si(100) имеют малый характерный размер – толщину (~200–400 мкм), что позволяет рассматривать их как дисперсные тела [5]. В [4] было установлено, что критерием появления механохимического сжатия образцов по толщине является отношение их поверхности S к объему V, т.е. величина удельной поверхности $S_{уд} = S/V$ см$^{-1}$. При достижении $S_{уд} \approx 70$ см$^{-1}$ толщина образцов уменьшалась на ~1% (для $h_{пл} \approx 300$ мкм $\Delta h = h_{пл} - h_{обр}$ составляла ~3 мкм). Наличие размерного эффекта по толщи-

не на Si(100) свидетельствует о явлении сорбострикции на таких малых образцах.

Это позволяет ожидать размерного эффекта на тех же образцах в работе выхода электрона φ поскольку, как известно, РВЭ сильно зависит от сорбции полярных молекул воды на поверхности твердого тела (эффект Шоттки). Настоящая работа направлена на подтверждение этого предположения.

Проблеме взаимодействия молекул воды с твердым телом посвящена обширная литература (см., например, [6]), однако примененный в настоящей работе для исследования метод кинетических кривых, где наблюдаемой во времени величиной является работа выхода электрона (РВЭ), ранее редко использовался, хотя эта зависимость может дать ценную информацию о процессах, происходящих во время сорбции паров воды.

Как известно, в связи с "пятнистостью" поверхности монокристаллического твердого тела, РВЭ является величиной статистической, т.е. $\bar{\varphi} = \sum_i n_i\varphi_i$, где φ_i – РВЭ "пятна", n – число пятен. В эксперименте обычно измеряется средняя величина φ на единичной площади [7].

Поскольку вода имеет значительный дипольный момент æ, то можно, пользуясь формулой Гельмгольца, оценить количество воды, вызвавшее наблюдаемое изменение РВЭ. Разумеется, такой расчет является грубо оценочным, так как истинная структура сорбированного слоя воды не известна (возможны надмолекулярные образования) и, следовательно, величина æ может быть иной. Тем не менее, расчет по формуле Гельмгольца может дать качественную картину содержания поглощенной воды.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Определение работы выхода электрона φ на пластинах и образцах Si(100) осуществляли методом статического конденсатора с ионизированным промежутком (СКИП) [8]. Этот способ широко применяется как в радиоэлектронной промышленности, так и в ряде других отраслей (например, в авиационной технике). Он обладает рядом преимуществ по сравнению с классическим методом Кельвина (метод динамического электрода), однако имеет и ряд недостатков (Более подробный сравнительный анализ методов определения РВЭ можно найти в [7]).

Методика исследования с помощью кинетических зависимостей $\varphi = f(\tau)$ (где τ – время пребывания образцов в заданных условиях) осуществлялась с применением эксикатора, содержащего дистиллированную воду при комнатной температуре (100% влажность). Время единичного измерения φ образца, извлеченного из эксикатора, составляло ~10 мин; это позволяет предположить, что установившееся в эксикаторе адсорбционное равновесие на Si(100) при этом не нарушалось. После измерения φ образец вновь помещали в эксикатор. Таким образом, использованная нами методика позволяла проследить изменения, происходящие в поверхностной фазе Si(100).

Для расчета количества сорбированных частиц воды использовалась формула Гельмгольца. Таким образом, число сорбированных частиц воды, вызывающее изменение РВЭ

$$n = \Delta\varphi/(4\pi æ \cos\alpha), \qquad (1)$$

где $\Delta\varphi = \varphi_{Si} - \varphi$ – изменение РВЭ по сравнению с табличной величиной $\varphi_{Si} = 5.0$ эВ [9]; æ – дипольный момент сорбированной частицы; для молекулярной воды в атмосферных условиях æ = = 1.83 Д [10]; α – угол наклона молекул сорбата к поверхности (обычно считают $\alpha = 60°$ [6], следовательно $\cos\alpha = 0.5$).

С целью выяснения характера локализации хемосорбированной воды в Si(100) проводили послойное стравливание с поверхности образцов с помощью стандартной низкотемпературной SF_6-плазмы.

Для исследования использовали три типа образцов: № 1 – пластину Si(100) с площадью $S \approx$ ≈ 80 см^2, средней толщиной $h = 305.0 \pm 0.3$ мкм; № 2 – образцы, вырезанные из аналогичной пластины, с площадью $S = 3$ см^2 и толщиной h в исходном состоянии 305.0 мкм; № 3 – образцы, вырезанные из той же пластины, площадью $S = 1$ см^2 и толщиной $h = 302.3$ мкм (Эффект размерного механохимического сжатия).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из рис. 1 видно, что зависимости $h = f(S)$ и $\varphi = f(S)$ аналогичны. Следовательно, размерный эффект сжатия при разделении пластины Si(100) на меньшие образцы действительно сопровождается аналогичным эффектом по φ.

На рис. 2 показаны кинетические кривые $\varphi = f(\tau)$ для трех образцов Si(100) различных размеров. Необходимо подчеркнуть, что величины φ, полученные по методу СКИП, являются удельными, следовательно, значения n, вычисленные из этих измерений по формуле (1), также относятся к 1 см^2 поверхности образца (рис. 3). Адсорбатом во всех этих опытах являлись пары дистиллированной воды, для чего образцы выдерживались в одном эксикаторе при 100% влажности и комнатной температуре (~18 ± 1°C). Поэтому следовало ожидать, что значения n для образцов различного размера должны быть одинаковы (или близки). Как следует из рис. 3, на опыте наблюдается иная картина – количества воды n на

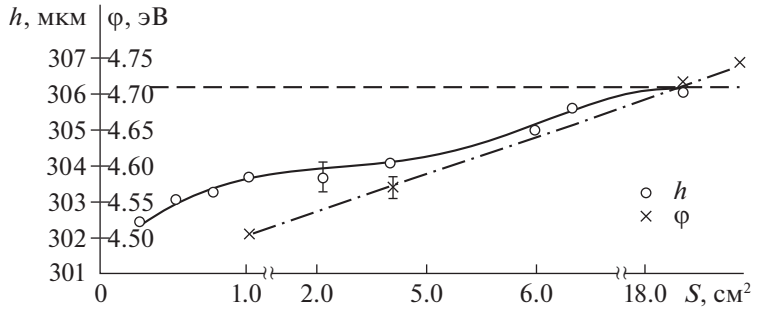


Рис. 1. Зависимости толщины образцов Si(100) (h) и работы выхода электрона (φ) от площади образцов S.

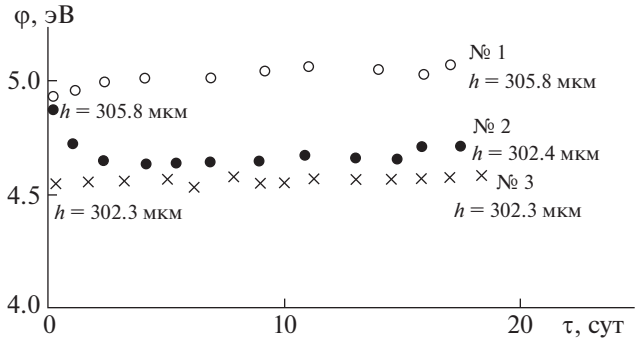


Рис. 2. Зависимости работы выхода электрона φ Si(100) от времени экспозиции τ в парах воды при 100% влажности; ○ – образец № 1 (пластина), ● – образец № 2 ($S \approx 3$ см^2), × – образец № 3 ($S \approx 1$ см^2).

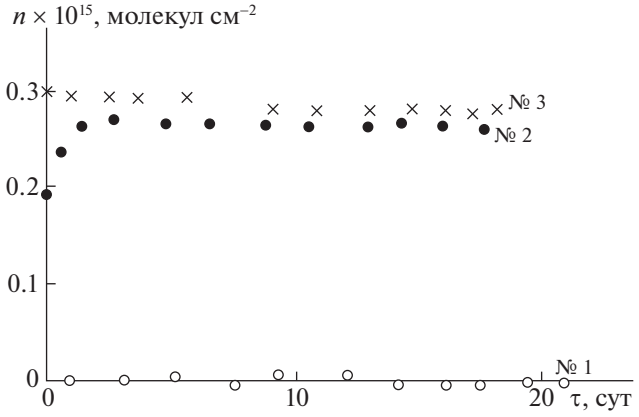


Рис. 3. Зависимости количества сорбированной воды n на Si(100) от времени экспозиции τ в парах воды при 100% влажности. Обозначения см. на рис. 2.

разных образцах существенно отличаются: наиболее емкими для воды оказались наименьшие образцы. Имеются также отличия в характере зависимости $\varphi = f(\tau)$: если для малых образцов (№ 3) значение n устанавливается после скрайбирования быстро (мгновенно) и в дальнейшем не изменяется, то в случае образца № 2 ($S \approx 3$ см^2) на кривой $\varphi = f(\tau)$ видна значительная переходная область ($\tau \approx 10$ суток), в течение которой n изменяется и достигает некоторой равновесной величины. Такой характер кинетической кривой обусловлен, очевидно, заполнением молекулами воды некого объема, что указывает на диффузионный характер процесса. По-видимому, сорбция воды происходит не на гладкой поверхности образца, а в некотором слое. При $\tau > 10$ суток величина n для образца № 2 достигает значений близких к характерным для "малых" образцов № 3 (с $S = 1$ см^2).

Необходимо отметить, что тщательное исследование поверхности пластин Si(100) с помощью силового микроскопа (рис. 4) обнаружило наличие регулярного микрорельефа типа "колодцев" глубиной ~30 нм [11]. В связи с этим полученные нами результаты (рис. 1, 2) могут быть объяснены следующим образом. Во-первых, при уменьшении внешней поверхности образцов снижается свободная поверхностная энергия (поверхностное натяжение), что может приводить к изменению структуры сорбированного слоя воды. Во-вторых, как указывалось выше, при уменьшении свободной энергии возрастает влияние микропор (особенно в торцах образцов). По-видимому, проникновение и хемосорбция в микропорах паров воды является причиной наибольшего снижения РВЭ на этих образцах. Оба фактора действуют одновременно, и рассматриваемый процесс представляет собой, скорее, абсорбцию, т.е. объемное поглощение воды.

В связи с этим была предпринята попытка определить место локализации воды в образцах Si(100). Для этого было проведено исследование распределения воды по толщине образцов при послойном травлении их поверхности с помощью стандартной технологической низкотемпературной SF_6-плазмы. Травлению подвергались два об-

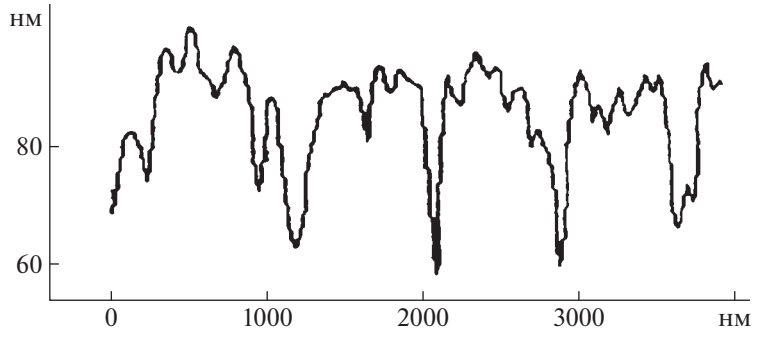


Рис. 4. Исследование поверхности Si(100) и профиля сечения с помощью силового микроскопа [11].

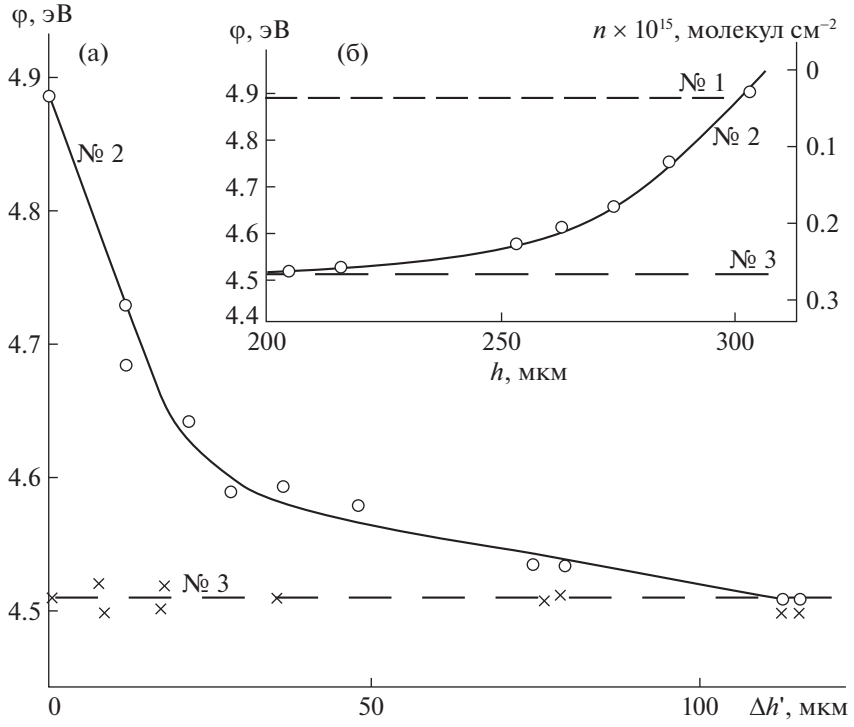


Рис. 5. Результаты послойного травления образцов Si(100) в SF_6-плазме. Зависимости φ от толщины стравленного слоя $\Delta h'$ (а) и φ и n от толщины образцов h (б).

разца Si(100): № 2 с $S \approx 3$ см^2 и № 3 с $S \approx 1$ см^2. Результаты послойного травления образцов в виде зависимостей φ от толщины стравленного слоя $h' = h_{\text{исх}} - h_{\text{тр}}$ приведены на рис. 5. Они показывают, что послойное уменьшение толщины образца № 2, имеющего $S \approx 3$ см^2, приводит к постепенному снижению РВЭ (т.е. к росту количества сорбированной воды). При стравливании ~50 мкм толщины (~25% исходной толщины пластины) величина РВЭ на этих образцах снижается до уровня, характерного для "малых" образцов (соответственно, количество воды n возрастает). Послойное травление "малых" образцов (№ 3) практически не изменяет РВЭ.

Приведенные на рис. 5а,б результаты послойного травления образцов Si(100) согласуются с данными рис. 2 и 3 и свидетельствуют о том, что процесс сорбции паров H_2O имеет диффузионную фазу при атмосферной влажности. Если переходная область для образца 2 на рис. 2, 3 составляла ~5 суток (при 100% влажности), то после удаления внешних слоев (рис. 5) образцов тот же результат по РВЭ достигается за ~1 ч после стравливания слоя при атмосферных условиях. Для малых образцов № 3 переходная область практиче-

ски отсутствует, при этом содержание воды в образцах № 3 существенно превышает n в случае образцов № 1 и № 2. Таким образом, результаты, приведенные на рис. 5а,б показывают, что пластина может быть представлена неким "слоеным пирогом", содержащим различные количества поглощенной воды, причем ее средняя часть содержит воду в наибольшем количестве.

Обсужденные выше результаты качественно согласуются с теорией вторичной структуры кристаллов (ВСК) (Веснин Ю.И., 1997) [12]. Согласно [12], кристалл состоит из элементарных объемов (миков). Мик – минимальный кристалл – такое минимальное количество твердого тела, которое еще сохраняет нормальные ("предельные") свойства массивного образца данного вещества. Характерный размер мика около 30 нм. Кристалл меньшего размера утрачивает (существенно изменяет) эти свойства и становится субкристаллом. Согласно [12], между "миками" существуют промежутки (зазоры), имеющие размер порядка постоянной решетки. Они образуют связанную систему, "Т-пространство", которое играет важную роль в формировании свойств в таких явлениях, как, например, диффузия, электропроводность и др. Теория ВСК может иметь приложения в различных областях физики и химии твердого тела (диффузия, изоморфизм, катализ, электронный транспорт (эффект Ганна, сверхпроводимость)). Отметим, что наблюдаемое нами поглощение воды объемом монокристаллического тела согласуется с представлениями о "Т-пространстве" монокристалла, которое составляет около 1% площади сечения кристалла [12].

Монокристаллическая пластина Si(100), находящаяся в состоянии равновесия с атмосферной влажностью, является замкнутой системой, по-видимому, представляющей собой твердый раствор размещения молекул H_2O в Т-пространстве Si.

При значительных силах поверхностного натяжения (образец № 1) наличие на поверхности физически сорбированных паров H_2O слабо влияет на РВЭ. По мере уменьшения поверхностного натяжения при уменьшении размера образцов на торцах в результате излома появляются ювенильные участки поверхности, содержащие микропоры Т-пространства, в которых хемосорбируются пары H_2O (образец № 3), сильно влияющие на РВЭ. Таким образом, формируется новая дефектная решетка, содержащая в качестве примеси H_2O и приводящая к эффекту сжатия по толщине образца. Это подтверждают результаты, приведенные на рис. 2, где показано, что образец № 2, имевший в исходном состоянии толщину

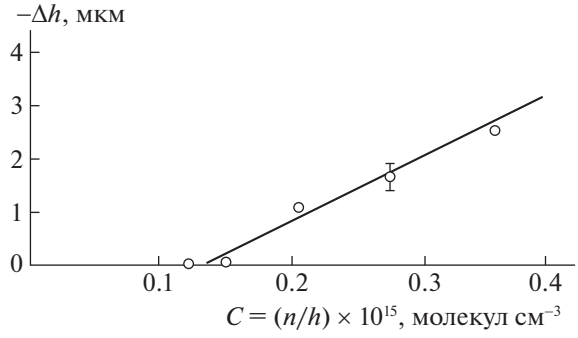


Рис. 6. Зависимость эффекта сжатия $-\Delta h$ от концентрации $C = n/h$ воды в образцах Si(100).

h = 305 мкм, после получения кривой $\varphi = f(\tau)$ при $\tau \approx 10$ сут и достижения $\varphi \approx 4.5$ эВ, приобрел толщину h = 302.4 мкм, т.е приблизился к толщине образца № 3 (h = 302.3 мкм).

Используя ранее полученные результаты работы [4], можно оценить предельную концентрацию молекул воды C в образцах Si(100), приводящую к "эффекту сжатия". Из рис. 6 видно, что зависимость $-\Delta h = f(C)$ имеет пороговый характер.

Таким образом, на основании проведенного обсуждения можно сделать следующие заключения.

Методом кинетических кривых работы выхода электрона было показано:

– при разрезании монокристаллической пластины Si(100) на образцы малой площади имеет место размерный эффект РВЭ;

– снижение РВЭ на малых образцах связано с воздействием двух факторов: а) уменьшением поверхностного натяжения; б) появлением микропор на торцевых ювенильных поверхностях;

– кинетика изменения РВЭ имеет диффузионную стадию, что свидетельствует об объемном характере эффекта;

– полученные результаты хорошо объясняются с позиции теории вторичной структуры кристаллов, согласно которой в Si(100) существует связанная система микропор, по которой распространяются примесные молекулы воды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ролдугин В.И.* Физикохимия поверхности. Долгопрудный: Интеллект, 2008. 565 с.
2. *Дзидзигури Э.Л.* // Тр. конференции "Нанотехнологии функциональных материалов. НФМ'2010". С. 74.
3. *Vasilev A.A., Ivantsov M.I., Dzidziguri E.L. et al.* // Fuel. 2022. V. 310. P. 122455.
4. *Новиков С.Н., Сухоруков О.Г., Тимошенков С.П. и др.* // Журн. общ. химии. 2012. Т. 82. № 1. С. 57.

5. *Грег С., Синг К.* Адсорбция. Удельная поверхность. Пористость. М.: Мир, 1984. 306 с. (*Gregg S.J., Sing K.S.W.* Adsorption, surface area and porosity. London: Academic Press, 1982. 303 p.)

6. *Thiel P.A., Madey T.E.* // Surf. Sci. Rep. 1987. V. 7. P. 211.

7. *Вудраф Д., Делчар Т.* Современные методы исследования поверхности. М.: Мир, 1989. 564 с. (*Woodruff D.P., Delchar T.A.* Modern Techniques of surface science. Cambridge: Cambridge university press, 1986. 453 p.)

8. *Новиков С.Н., Тимошенков С.П.* // Изв. вузов. Электроника. 2002. № 5. С. 81.

9. Физические величины. Справочник. М.: Энергоатомиздат, 1991. С. 568.

10. Справочник по дипольным моментам. М.: Высш. школа, 1971. С. 30.

11. *Borman V.D., Lebedinski Yu.Yu., Trojan V.J.* // Phys. Low-Dim. Struct. 1998. V. 7–8. P. 167.

12. *Веснин Ю.И.* Вторичная структура и свойства кристаллов. Новосибирск: Издательство СО РАН, 1997. С. 16.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 12, с. 1763–1768

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ И ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183+543.51

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ШУНГИТА НА ЕГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С НЕСИММЕТРИЧНЫМ ДИМЕТИЛГИДРАЗИНОМ

© 2023 г. А. В. Ульянов[a], К. Е. Полунин[a], И. А. Полунина[a], А. К. Буряк[a,*]

[a] *Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071 Москва, Россия*

******e-mail: akburyak@mail.ru*

Поступила в редакцию 28.04.2023 г.
После доработки 28.04.2023 г.
Принята к публикации 12.05.2023 г.

Методами хроматографии и масс-спектрометрии исследовано влияние состава шунгита на его взаимодействие с 1,1-диметилгидразином и продуктами его окислительной трансформации. Проведен качественный и количественный анализ соединений, содержащихся в водных растворах 1,1-диметилгидразина до и после его контакта с шунгитом, а также на поверхности шунгита с различным соотношением органических и неорганических компонентов в зависимости от времени контакта. Обнаружено, что состав шунгита влияет на продукты его взаимодействия с 1,1-диметилгидразином.

Ключевые слова: шунгит, 1,1-диметилгидразин, хроматография, масс-спектрометрия

DOI: 10.31857/S0044453723120294, **EDN:** RSJFCQ

ВВЕДЕНИЕ

Шунгит – уникальный минерал, в состав которого входят органические и неорганические компоненты. В зависимости от содержания углерода различают пять разновидностей шунгитовых пород, из которых наиболее ярко выраженной адсорбционной способностью обладает шунгит-III, содержащий 20–40% углерода [1]. Структура шунгитовых пород двухкаркасная: углерод образует проводящую матрицу, в которой равномерно распределены зерна силикатных и других материалов. Замкнутые многослойные углеродные частицы (глобулы и ламели) объединены посредством менее организованного мостикового углерода. Углерод шунгита представляет особый тип некристаллического упорядочения атомов углерода, обладает способностью организовываться в различные дисперсные макро-, микро- и наноструктуры [2], способные повлиять на физико-химические процессы с его участием. Особенностями этого минерального сырья являются дешевизна и большие природные запасы, которые в основном сосредоточены в Карелии, химическая, биологическая и каталитическая активность, позволяющая использовать шунгит в качестве сорбента для очистки сточных вод и почвы от несимметричного диметилгидразина (НДМГ) [1–6]. НДМГ является мобильным токсикантом, он обладает высокой летучестью, хорошо адсорбируется на различных поверхностях, смешивается с водой, нефтепродуктами и органическими растворителями, мигрирует по различным объектам окружающей среды [7]. Адсорбционные методы широко практикуются при очистке экосистем от НДМГ, но использование активированного и древесного угля, торфа, сланцев и кокса, глины и алюмосиликатов оказалось недостаточно эффективным вследствие самопроизвольной десорбции НДМГ при изменении условий окружающей среды [5–7]. К тому же большинство применяемых сорбентов имеют ограниченную сырьевую базу и сравнительно высокую стоимость.

Цель данной работы – изучение влияния состава шунгита, концентрации его органических и неорганических компонентов на характер его взаимодействия с НДМГ и продуктами его окислительной трансформации. В дальнейшем это позволит оптимизировать состав шунгитового материала, используемого в фильтрах, мембранных сорбентах и композиционных материалах различного назначения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Минеральный шунгит, взятый для исследования (образец № 1), представлял собой порошок черного цвета с удельной поверхностью $S_{уд}$ = = 2 $м^2 г^{-1}$ (определенной по низкотемпературной адсорбции азота), суммарным объемом пор V = = 0.046 $см^3 г^{-1}$. В составе образца № 1 были идентифицированы кварц (41%), полевой шпат (альбит 3% и микроклин 1.5%), карбонаты (доломит, кальцит 5%), слоистые алюмосиликаты (гидрослюда 2.5%, хлорит 0.1–0.2%), пирит и другие

Таблица 1. Основной элементный состав (мас. %) поверхности исследованных порошков шунгита № 1–№ 4

Элемент	*C*, мас. %			
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
C	40.5	30.2	75.6	0.0
Si	23.4	30.5	3.1	46.5
O	25.1	29.2	9.4	42.8
Mg	3.0	3.2	3.0	3.9
Al	2.2	2.5	1.8	3.9
Fe	0.9	1.0	0.9	1.9
Ca	0.3	0.4	0.2	0.5
S	0.6	0.0	0.3	0.0

сульфиды (2%), марганец и вольфрам (0.05%), а также микропримеси Cr, V, Ba, Co, Ga, Mo, Hg (0.001–0.0001%) [8]. Основной элементный состав поверхности шунгита № 1, определенный методом энергодисперсионного рентгеновского микроанализа EDX с помощью растрового электронного микроскопа Quanta 650 FEG (FEI, Нидерланды), приведен в табл. 1. Там же приведены сведения о составе образцов шунгита № 2–4. Образец № 2 получили путем отжига шунгита № 1 на воздухе при 500°C в течение 2 ч. Термообработка способствует десорбции газов и паров с поверхности шунгита ($S_{уд}$ = 5 м^{2}г$^{-1}$, V = 0.065 см^3 г$^{-1}$), но содержание углерода в образце № 2 уменьшилось на 25%. Механохимическая обработка образца № 1 (размол в планетарной шаровой мельнице, в бисерном и ультразвуковом диспергаторах, отсев трудноизмельчаемых крупных частиц кварца [8]) позволил получить высокодисперсный образец № 3 ($S_{уд}$ = 71 м^{2}г$^{-1}$, V = 0.336 см^3 г$^{-1}$), обогащенный углеродным компонентом. Последующая обработка образца № 3 горячим водяным паром при 800°C (по стандартной схеме активации углей) привела к полному выгоранию углерода – образец № 4 ($S_{уд}$ = 10 м^{2}г$^{-1}$).

Адсорбцию НДМГ из водных растворов на сорбентах проводили путем перемешивания его суспензий в течение 1–3 ч при 20°C или выдерживая сорбенты в 10% растворе НДМГ в течение нескольких дней при температуре 20°C. Растворы НДМГ и продуктов его окислительной трансформации до и после контакта с сорбентами, а также десорбционные растворы (ацетоновые смывы с поверхности модифицированных сорбентов) исследовались методом газовой хроматографии с масс-спектрометрической детекцией (ГХ–МС) после проведения жидкость–жидкостной экстракции ацетоном для связывания НДМГ в диметилгидразон ацетона [4]. В работе использовали НДМГ (Нефтеоргсинтез, РФ) и ацетон (Sigma, США). Анализ растворов проводили на хромато-масс-спектрометре JMS-D300 (Jeol, Япония) с хроматографом HP 5890. Использовали кварцевую капиллярную колонку размером 30 м × 0.5 мм с неподвижной фазой DB-5. Хроматографическое разделение проводили в режиме программирования температуры от 30 до 300°C со скоростью нагрева от 5 до 20 K мин$^{-1}$. Температура испарителя 280°C, скорость газа-носителя (гелий) 1 мл мин$^{-1}$, деление потока 1 : 6.

Масс-спектрометрическое исследование продуктов термодесорбции НДМГ проводилось путем прямого ввода ампулы с образцом и нагревателем в область источника ионов с температурой 130–170°C. Условия регистрации масс-спектров: энергия ионизирующих электронов 70 эВ, ускоряющее напряжение 3 кВ, диапазон массовых чисел 40–800 Да. Качественную идентификацию веществ проводили с использованием баз данных и на основании закономерностей фрагментации органических соединений при электронной ионизации [9, 10]. Для количественного анализа использовали подход, основанный на допущении равенства откликов масс-спектрометрического детектора ко всем веществам. Внутренними стандартами служили дейтеронафталин (с m/z = 136) и тетрахлорбензол (с m/z = 216).

Для анализа растворов НДМГ и продуктов десорбции с поверхности модифицированного шунгита также использовали метод матрично-активированной масс-спектрометрии с лазерной десорбцией/ионизацией (МАЛДИ) [11] на времяпролетном масс-спектрометре Bruker Daltonics Ultraflex II (Bruker, Германия), оснащенном азотным лазером (длина волны 337 нм, максимальная энергия 110 мкДж, частота импульсов 20 и 50 Гц, количество импульсов для получения суммарного спектра 25–50; время между импульсами 1 мкс) в диапазоне значений m/z = 20–2000. Максимальная чувствительность прибора находится на уровне 1 × 10^{-10} моль. Газ-носитель – гелий. Использовали режим работы прибора для регистрации положительных ионов. Сбор и обработку масс-спектров проводили с помощью программного обеспечения FlexControl 3.4 и FlexAnalysis 3.4. (Bruker, Германия). Для проведения анализа исследуемый образец перемешивали с матрицей (2,5-дигидроксибензойной кислотой, Bruker), наносили на мишень из нержавеющей стали, по каплям добавляли растворы модификаторов в воде (0.4 г л$^{-1}$) и выдерживали при 20°C до испарения растворителя. Для приготовления растворов использовали деионизированную воду (Milli-Q, Millipore, США).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На воздухе и в растворах НДМГ быстро окисляется, образуя предельные и непредельные со-

единения, некоторые из которых превосходят его по токсичности [6, 12]. Со временем в результате окислительной трансформации НДМГ происходит образование различных химических соединений (рис. 1), многие из которых достаточно стабильны и могут накапливаться в объектах окружающей среды, представляя собой потенциальную угрозу человеку и природе. Официально в объектах окружающей среды из этой смеси нормируются такие токсиканты, как гидразин, метилгидразин, НДМГ и диметилнитрозоамин (1 класс опасности), диметиламин и формальдегид (2 класс опасности), тетраметилтетразен и диметилформамид (3 класс опасности) [12]. Токсичность других соединений мало изучена. Окисление НДМГ – многостадийный процесс, ускоряемый на свету и катализируемый некоторыми металлами. Конечные продукты окислительно-восстановительной деструкции НДМГ – азот, вода, метан, этан и углекислый газ [7]. В табл. 2 приведен основной количественный состав водного раствора НДМГ, хранившегося на воздухе 1 месяц, определенный методом ГХ-МС.

Таблица 2. Состав 10% водного раствора НДМГ, хранившегося на воздухе

Вещество	t_R, мин	C, мг л$^{-1}$	m/z
Диметилгидразон ацетальдегида	3.07	27.20	86
Диметилгидразон ацетона	3.40	30.40	100
Диметил-N-нитрозоамин	4.47	3.00	74
Диметиламиноацетонитрил	4.66	2.26	83
3-Метил-1Н-пиразол	4.91	1.41	82
Диметилформамид	5.93	0.36	73
Азин ацетона	8.41	3.93	56
1-Метил-1Н-1,2,4-триазол	8.57	16.90	83
Гуанидин	10.19	10.80	59
1,2-Диметил-1Н-1,2,4-триазол	11.83	11.90	97
бис(Диметилгидразон)этандиаля	20.29	107.00	44

Обозначения: C – концентрация, t_R – время выхода максимума хроматографического пика, m/z – отношение массы к заряду наиболее интенсивного в масс-спектре характеристического иона.

На рис. 2 приведен МАЛДИ масс-спектр 10% водного раствора НДМГ до и после его контакта с шунгитом № 1 в течение 12 ч. В масс-спектре (рис. 2а) присутствуют сигналы от протонированных молекул НДМГ, а также продуктов его окислительной трансформации, конденсации, циклизации и олигомеризации с массой 200–600 Да. После контакта с шунгитом № 1 количество и интенсивность пиков органических соединений в растворе НДМГ значительно снизилось: практически отсутствуют молекулы НДМГ (m/z = 61), диметилнитрозоамина (m/z = 75) и тетраметилтетразена (m/z = 117), одновременно увеличилась интенсивность пика стабильного диметилформамида (m/z = 74) относительно пика диметилгидразона диметиламиноацетальдегида (m/z = 130). Таким образом, большинство растворенных в воде токсикантов адсорбировалось на шунгите.

С увеличением концентрации водного раствора НДМГ с 10 до 90% время полного извлечения шунгитом НДМГ и его соединений увеличивается с 1 до 5 суток. Анализ продуктов десорбции с шунгита № 1, контактировавшего с 90% раствором НДМГ, проводили методом ГХ-МС. Через 5 суток, как видно на хроматограмме ацетоновых смывов с поверхности модифицированного шунгита (рис. 3б), практически не обнаружено НДМГ (t_R = 6 мин) и продуктов его трансформации (t_R = = 8–16 мин). Масс-спектрометрический анализ продуктов термодесорбции с модифицированного НДМГ шунгита № 1 подтвердил отсутствие как самого НДМГ, так и продуктов его трансформации. Т.е. произошла каталитическая деструкция и полное окисление сорбированных из раствора НДМГ соединений. Таким образом, шунгит не только сорбирует токсиканты, но и дезактивирует их, разлагая до низкомолекулярных летучих продуктов (азота, метана, этана, оксида углерода) [7].

В составе шунгита № 1 содержится сера как в виде пирита, так и самородном виде (табл. 1). Тиосоединения были идентифицированы масс-спектрометрически при анализе продуктов термодесорбции с поверхности шунгита контактировавшего с НДМГ. Это диметилди- и диметилтрисульфиды (m/z 94 и 126 соответственно). Наиболее токсичный из обнаруженных соединений диметилдисульфид имеет ПДК в воде 0.04 мг л$^{-1}$, что сопоставимо с ПДК для НДМГ – 0.02 мг л$^{-1}$ [12].

Термообработка минерального шунгита № 1 на воздухе при 500°C, как было установлено методом EDX, приводит к полному выгоранию серы и частичному выгоранию углерода (табл. 1). Полученный шунгит № 2 хорошо сорбирует продукты трансформации НДМГ из раствора. Однако их каталитическое окисление на поверхности протекает значительно медленнее: даже через 10 суток в ацетоновых смывах с модифицированной поверхности идентифицируются такие токсиканты, как диметилнитрозоамин и тетраметилтетразен. То есть наблюдается ослабление каталитической активности термообработанного шунгита № 2 в реакциях окисления НДМГ. Возможно, это происходит из-за уменьшения количества углерода и изменения его структуры в результате отжига. Кроме того, отсутствует сера, которая активно взаимодействует со многими простыми и сложными веществами, активирует химические реакции гидразинов [7].

Шунгит 3 № благодаря высокой удельной поверхности и пористости обладает хорошими сорбционными качествами, но, как оказалось,

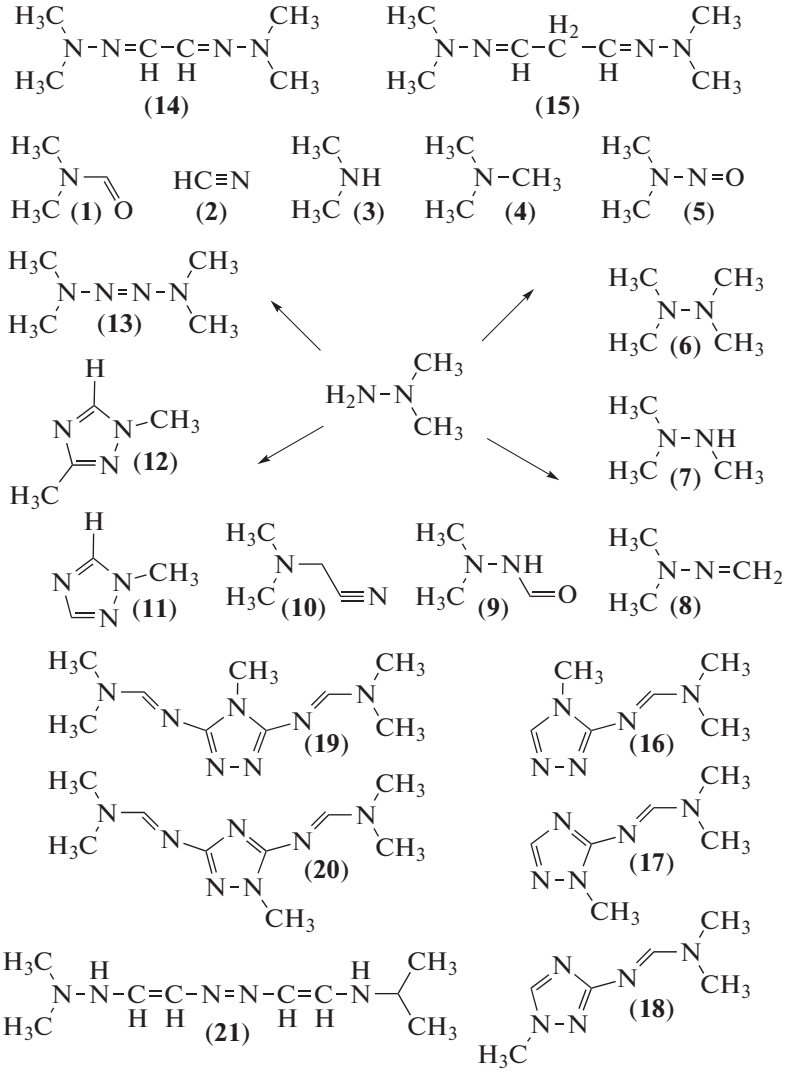


Рис. 1. Продукты окислительной трансформации НДМГ, обнаруженные методами ГХ-МС и МАЛДИ-МС: 1 – диметилформамид, 2 – циановодород, 3 – диметиламин, 4 – триметиламин, 5 – нитрозодиметиламин, 6 – тетраметилгидразин, 7 – триметилгидразин, 8 – диметилгидразон формальдегида, 9 – 1-формил-2,2-диметилгидразин, 10 – диметиламиноацетонитрил, 11 – 1-метил-1H-1,2,4-триазол, 12 – 1,3-диметил-1H-1,2,4-триазол, 13 – 1,1,4,4-тетраметилтетразен, 14 – *бис*-диметилгидразон глиоксаля, 15 – *бис*-диметилгидразон пропандиаля, 16 – N,N-диметил-N'-(4-метил-4H-1,2,4-триазол-3-ил) формимидамид, 17 – N,N-диметил-N'-(1-метил-1H-1,2,4-триазол-5-ил) формимидамид, 18 – N,N-диметил-N'-(1-метил-1H-1,2,4-триазол-3-ил) формимидамид, 19 – N',N''-(1-метил-1H-1,2,4-триазол-3,5-диил)*бис*(N,N-диметилформимидамид, 20 – N',N''-(1-метил-1H-1,2,4-триазол-3,5-диил)*бис*(N,N-диметилформимидамид, 21 – 1,6-*бис*-диметилгидразино-3,4-диазогексатриен-1,3,5.

низкой каталитической активностью. Попытки использовать его в качестве катализатора окисления органических кислот и аминосоединений оказались неудачными [11]. По-видимому, в результате интенсивного размола, ультразвукового диспергирования и механохимической обработки с гранулами циркона [8] произошло разрушение связей углеродной матрицы с минералами и изменилась структура оставшегося углерода. По данным рентгенографического анализа [1, 2], углеродное вещество минерального шунгита имеет полимерную структуру в виде пачек деформированных конденсированных ароматических слоев, химически связанных между собой фрагментами углерода неароматической природы, организованного в кумулированные цепочки. Об изменении свойств углерода шунгита свидетельствует и снижение термостойкости образца № 3: на воздухе при 500°C его углерод полностью выгорает, тогда как минеральный шунгит № 1 теряет всего 10% углерода. Как известно, в процессе термоактивации углей в первую очередь выгорает наименее плотный аморфный углерод [1]. Таким образом, специфический шунгитовый углерод с высоким уровнем аллотропизации, по-видимому, в результате интенсивной физико-химической об-

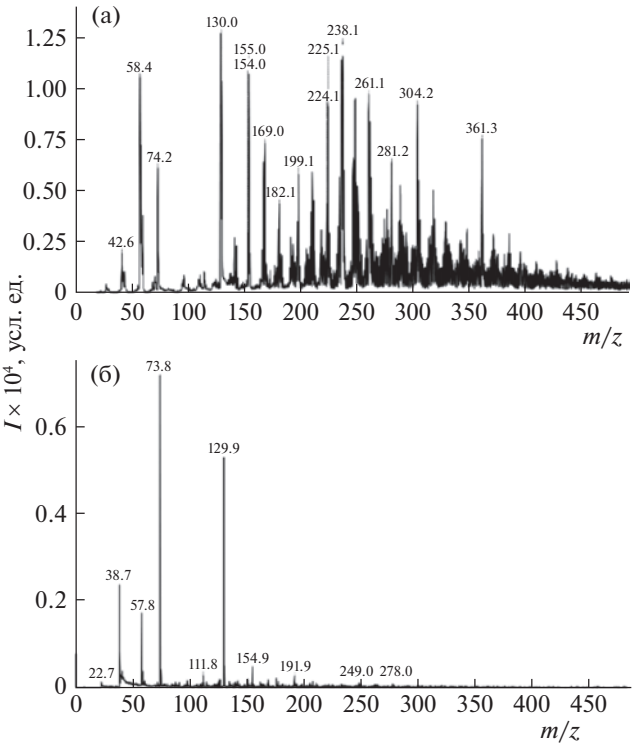


Рис. 2. МАЛДИ масс-спектр 10% водного раствора НДМГ до сорбционного контакта с шунгитом (а) и после контакта с шунгитом № 1 в течение 12 ч (б).

работки превратился в неупорядоченный, аморфный углерод, похожий на сажу. Это отразилось и на каталитических свойствах шунгита, подвергшегося механохимической обработке. Как видно на рис. 4а, при десорбции НДМГ с поверхности сажи ГТС наблюдаются молекулярные ионы известных продуктов трансформации НДМГ ($m/z = 73, 129, 192$) и его осмоления ($m/z = 166, 191, 260$), которые отсутствуют в МАЛДИ масс-спектре продуктов десорбции с минерального шунгита.

В образце № 4 после обработки шунгита № 3 горячим водяным паром при 800°C сохранены только минеральные компоненты. Он преимущественно содержит кремнезем с небольшими добавками оксидов алюминия и железа (табл. 1). В табл. 3 приведены результаты исследования методом ГХ-МС состава ацетоновых смывов с поверхности сорбентов после 72 ч их контакта с равным объемом 10% водного раствора НДМГ.

В соответствии с данными ГХ-МС, только смывы с поверхности шунгита № 1 не содержат продуктов окислительной трансформации НДМГ. В шунгите № 4 содержатся оксиды кремния, алюминия и титана, которые способны химически взаимодействовать с НДМГ, остались те же примеси каталитически активных переходных металлов, что и в минеральном шунгите, однако заметных процессов деструкции НДМГ на шунгите № 4 не наблюдается.

Таким образом, кремнезем и алюмосиликаты, моделирующие шунгит с выжженным углеродом, могут только сорбировать НДМГ и продукты его трансформации, но почти не способны к каталитическому окислению НДМГ до нетоксичных соединений. Для каталитической деструкции НДМГ необходимо присутствие специфического углерода минерального шунгита, содержащего каталитически активные фуллерены, графены, нанотрубки, углеродные волокна и другие структуры нанометрового диапазона [1, 2], способные повлиять на физико-химические процессы с его участием.

ВЫВОДЫ

Методами хроматографии и масс-спектрометрии исследовано взаимодействие шунгита с различным соотношением органических и неорганических компонентов с НДМГ и продуктами его окислительной трансформации. Проведен качественный и количественный анализ соеди-

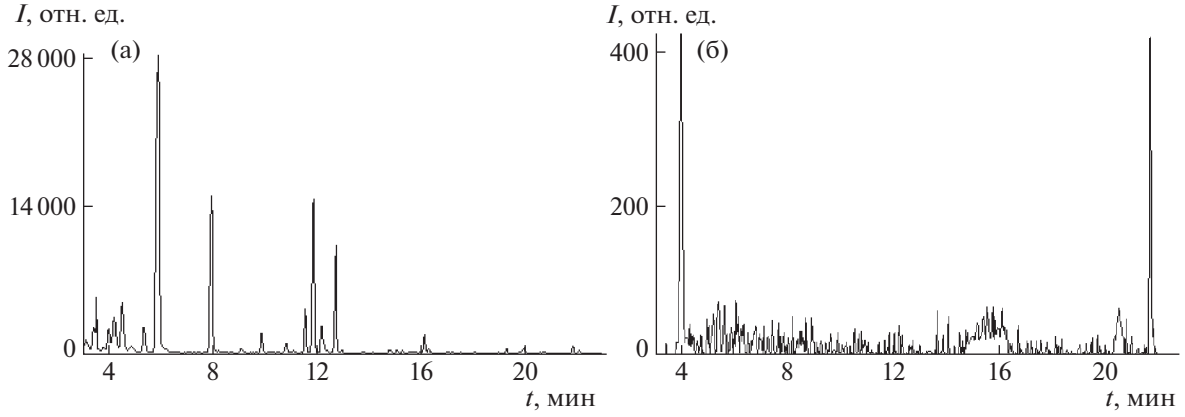


Рис. 3. Хроматограммы ацетоновых смывов с поверхности шунгита № 1, контактировавшего с 90% водным раствором НДМГ 1 ч (а), 100 ч (б). Пик эталона (дейтеронафталина) при $t_R = 22$ мин, пики примесей в растворе при $t_R = 4$ мин.

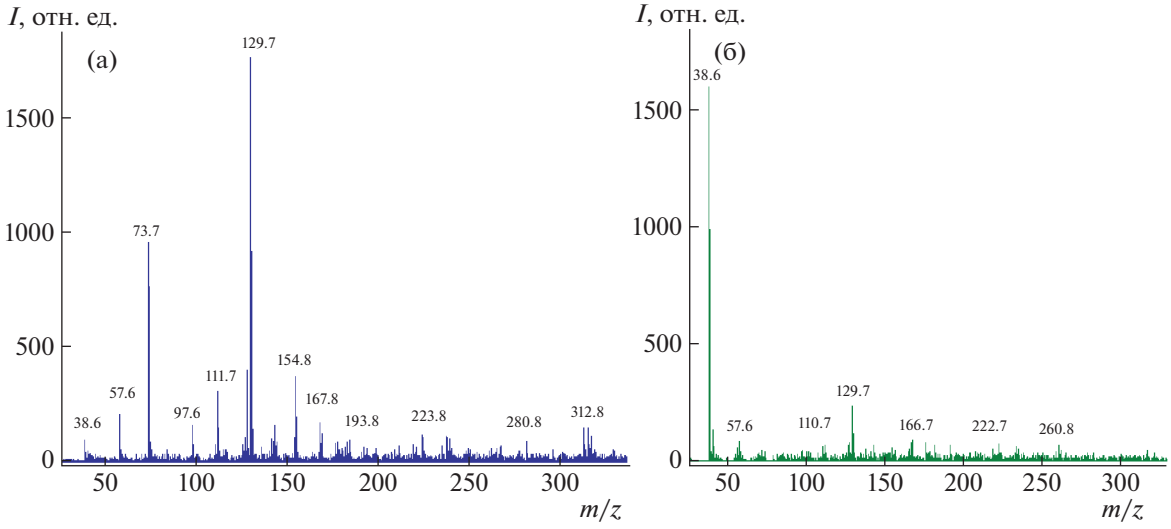


Рис. 4. МАЛДИ масс-спектры продуктов десорбции НДМГ с поверхности сажи (а) и минерального шунгита (б).

Таблица 3. Концентрация НДМГ (*C*) и продуктов его трансформации в смывах с поверхности образцов шунгита № 1 и № 4, контактировавших с раствором НДМГ в течение 3 дней

Вещество	*C*, г л$^{-1}$	
	№ 1	№ 4
Диметилгидразон ацетальдегида	–	1.0
Диметилнитрозоамин	–	0.6
Диметиламиноацетонитрил	–	10.1
Диметилформамид	–	7.5
Этилформамид	–	–
1-Метил-1H-1,2,4-триазол	–	10.0
1,1,4,4-Тетраметилтетразен	–	–
1,3-Диметил-1H-1,2,4-триазол	–	11.2
Тетраметиламидразон	–	3.1
бис(Диметилгидразон) этандиаля	–	2.7

нений, содержащихся в водных растворах НДМГ до и после контакта с шунгитом, а также на поверхности модифицированных НДМГ сорбентов. Показано, что только минеральный шунгит способен сорбировать и каталитически окислять НДМГ до низкомолекулярных летучих продуктов. Уменьшение концентрации шунгитового углерода снижает эффективность нейтрализующего действия шунгита для токсичных N-содержащих соединений.

Авторы благодарят Центр коллективного пользования ИФХЭ РАН за предоставленное для исследований оборудование.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФХЭ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Березкин В.И.* Углерод. Замкнутые наночастицы, макроструктуры, материалы. СПб.: АтрЭрго, 2013.
2. *Рожкова Н.Н.* Наноуглерод шунгитов. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2011.
3. *Калинин А.И., Королева Е.Б.* Доочистка сточных вод с использованием природного минерала шунгита. Л.: Стройиздат, 1989.
4. *Буряк А.К., Сердюк Т.М.* // Успехи химии. 2013. Т. 82. С. 369 [*Buryak A.K., Serdyuk T.M.* // Russ. Chem. Rev. 2013. V. 82. № 4. P. 369].
5. *Smolenkov A.D., Shpigun O.K.* // Talanta. 2012. V. 102. P. 93.
6. *Смоленков А.Д., Попутникова Т.О., Смирнов Р.С. и др.* // Теоретическая и прикладная экология. 2013. № 2. С. 63.
7. *Schmidt W.E.* Hydrazine and its derivatives. 2nd Ed. New York: John Wiley & Sons Inc., 2001.
8. *Полунина И.А., Гончарова И.С., Высоцкий В.В. и др.* // Материаловедение. 2016. № 9. С 36.
9. *Лебедев А.Т.* Масс-спектрометрия в органической химии. М.: Бином, 2003.
10. *Терентьев П.Б., Станкявичус П.Б.* Масс-спектры биологически активных азотистых оснований. Вильнюс: Мокслас, 1987.
11. Справочник по токсикологии и гигиеническим нормативам (ПДК) потенциально опасных химических веществ / Под ред. В.С. Кушневой, Р.Б. Горшковой. М.: ИздАТ, 1999.
12. *Polunina I.A., Goncharova I.S., Polunin K.E, Buryak A.K.* // Inorganic Materials: Applied Research. 2018. V. 9. № 4. P. 772.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 12, с. 1769–1775

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 544.777:544.015.22

ПОВЕДЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ В АЗОТНОКИСЛОЙ СРЕДЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ГИДРОМЕТАЛЛУРГИИ

© 2023 г. Т. Н. Луговицкая[a,*], Л. М. Данилин[a], Д. А. Рогожников[a], С. В. Мамяченков[a]

[a]*Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, 620002 Екатеринбург, Россия*

**e-mail: tlugovitskaja@mail.ru*

Поступила в редакцию 17.05.2023 г.
После доработки 17.05.2023 г.
Принята к публикации 05.06.2023 г.

Исследовано поведение поверхностно-активных веществ (ПАВ) на примере лигносульфоната (ЛС) и додецилсульфата натрия (ДСН) в водной и азотнокислой средах как перспективных добавках при азотнокислом выщелачивании упорных рудных концентратов. Установлено влияние концентрации ПАВ ($C_{ПАВ}$ = 0.02–200 г/дм^3), азотной кислоты (C_{HNO_3} = 0.1–10 г/дм^3), температуры (15–70°C), на поверхностное натяжение, критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ), удельную электропроводность, pH и оптическую плотность растворов. Определена критическая концентрация ассоциации для лигносульфоната, соответствующая $C_{ЛС}$ ~ 0.13–0.14 моль/дм^3. Отмечен рост поверхностной активности лигносульфоната при повышении температуры и добавлении азотной кислоты в систему ЛС–H_2O. Установленные эффекты (снижение $\sigma_{ж-г}$) объясняются ростом коэффициента диффузии макромолекул ЛС и изменением интенсивности ассоциативно-диссоциативных процессов противоионов и полианиона ЛС. Обнаружено положительное влияние азотной кислоты на поверхностную активность ДСН, проявляющуюся в снижении поверхностного натяжения на границе жидкость–газ и ККМ. Ассоциативные процессы в системах ДСН–HNO_3 подтверждаются и измерением оптической плотности исследуемых систем.

Ключевые слова: лигносульфонат, додецилсульфат натрия, азотная кислота, поверхностное натяжение, полиэлектролит, упорные концентраты

DOI: 10.31857/S004445372312021X, **EDN:** URJRPN

Цветная металлургия остается ведущей отраслью в экономике передовых стран. Около 20% мирового производства меди, 50–80% цинка и никеля, 100% оксидов алюминия и урана, металлических кадмия, кобальта и других металлов базируется на гидрометаллургических технологиях переработки содержащего их сырья. Вместе с тем, в последние десятилетия в металлургическом комплексе все больше обостряются проблемы связанные, в первую очередь, с ухудшением качества сырья [1]. Так, в переработку вынужденно вовлекаются сырьевые ресурсы, состоящие из упорных компонентов, в которых значительное количество цветных, благородных и редких металлов находится в труднодоступном виде – взаимное прорастание минералов цветных металлов, в том числе с пустой породой, тонкие вкрапления металлов в сульфидную матрицу минералов и т.д. [2]. Осложняет процессы переработки и наличие в составе таких руд природных углеродных сорбентов и высокотоксичных соединений [3].

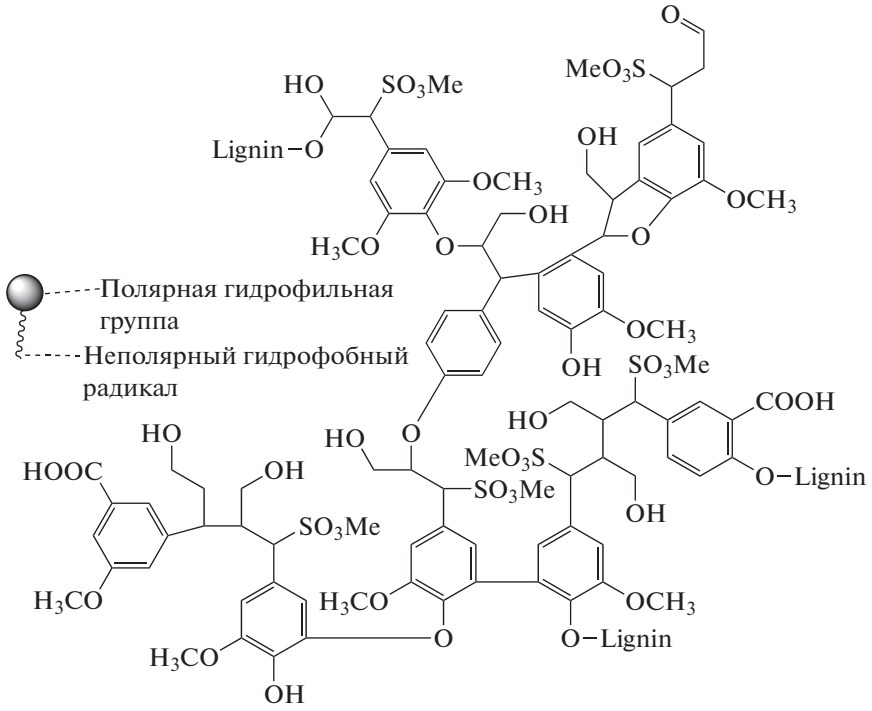
В этой связи приобретает особую научную значимость поиск способов извлечения металлов из подобных упорных материалов с целью сокращения их потерь на различных стадиях технологического процесса. На наш взгляд, одним из перспективных направлений в этой области может являться использование при выщелачивании азотной кислоты HNO_3 и поверхностно-активных веществ (ПАВ) или их смесей в одной или нескольких стадиях технологического процесса переработки. Теоретически правильно подобранные ПАВ в сочетании с сильным окислителем (HNO_3) способны изменить течение объемных и поверхностных процессов и в ряде случаев повысить степень извлечения ценных компонентов.

По предварительным оценкам мировое производство ПАВ составляет 10 млн тонн в год [4]. Однако использование классических ПАВ в гидрометаллургической практике осложняется высокой окислительной способностью среды (H_2SO_4, HNO_3), многоионностью пульпы (Fe^{2+}/Fe^{3+}, Cu^{1+}/Cu^{2+}), экзотермичностью реакций и гетеро-

генностью процессов. Кроме этого поведение ПАВ в столь жестких условиях практически не освещено в научной литературе. Поэтому целью настоящей работы явилось исследование поведения ПАВ (на примере лигносульфоната и додецилсульфата натрия) в водной и азотнокислой средах, т.е. в условиях, по некоторым параметрам (кислотность, температура), моделирующих технологические [5], для их дальнейшего использования в гидрометаллургии.

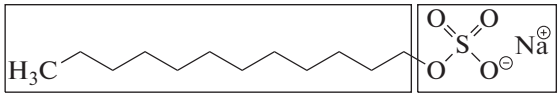
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали ПАВ – лигносульфонат технический Соликамского ЦБК (ЛС), додецилсульфат натрия (ДСН) и азотную кислоту (HNO_3) квалификации “х.ч.”. ЛС – анионактивное полимерное ПАВ с элементным составом, %: C 38.82, H 4.36, O 42.35, S 5.50, Na 6.6. и следующей структурной формулой [6]:



Среднемассовая молекулярная масса используемого ЛС 9250 [7].

ДСН – анионактивное поверхностно-активное вещество с молекулярной формулой $CH_3(CH_2)_{11}OSO_3Na$ и молекулярной массой образца 288



Растворы готовили на бидистиллированной воде с удельной электропроводностью 2×10^{-5} См/м при 25°C. Значения поверхностного натяжения растворителей составляло для воды 72.8×10^{-3}, для растворов азотной кислоты в диапазоне концентраций C_{HNO_3} от 0.1 до 10 г/дм^3 – от 72.8×10^{-3} до 77.1×10^{-3} кДж/м^2.

Водные растворы готовили растворением навески ПАВ ($C_{ПАВ}$ = 0.20–1.28 г/дм^3) в расчетном объеме воды при перемешивании на магнитной мешалке с частотой оборотов 300 об./мин в течение 15 мин. В ряде опытов исследовали влияние азотной кислоты на поведение ПАВ. Концентрацию C_{HNO_3} в растворах ПАВ задавали на уровне 0.1–10 г/дм^3.

Готовые растворы обеспыливали на фильтре Millipore с диаметром пор ≤0.45 мкм и анализировали с использованием классических методов физико-химического анализа. Водородный показатель (pH) измеряли на pH-метре Mettler Toledo Five Easy FE20 pH-meter (MTD, Сингапур). Оптическую плотность (A) растворов фиксировали на спектрофотометре Analytik Jena в диапазоне длин волн 315–400 нм. Поверхностное натяжение на границе раздела жидкость–газ ($\sigma_{ж-г}$, Дж/м^2) определяли методом Ребиндера (методом максимального давления в пузырьке). Электропроводность (æ, См/м) растворов ЛС устанавливали из-

мерением сопротивления на кондуктометре WTW inoLab Cond 7110 с точностью ±0.5%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В настоящее время ПАВ широко используются лишь в автоклавной гидрометаллургии свинца и цинка [8]. В этих процессах нашли применение ароматические аминопроизводные, высокомолекулярные тиоэфиры (сульфаны), ряд промежуточных продуктов переработки нефти и природного газа (низкотемпературные фракции ректификации, газовые конденсаты, циатим, экстракт селективной очистки масляных фракций) и технические лигносульфонаты [9, 10]. Однако наибольшим поверхностно-активным эффектом характеризовались лигносульфонаты. Учитывая природное происхождение, устойчивость к окислению, относительную дешевизну ЛС далее исследовали его поведение в азотнокислых средах. Кроме ЛС использовали анионактивный ПАВ–ДСН. Выбор этого ПАВ обусловлен прежде всего визуальной устойчивостью (без фазового разделения) его водного раствора в концентрированной азотной кислоте, а также высокой моющей способностью и совместимостью со всеми видами ПАВ.

Лигносульфонат. ЛС – крупнотоннажный побочный продукт, полученный в результате сульфитной делигнификации древесины. С химической точки зрения ЛС – это разветвленный ароматический биополимер, характеризующийся широким молекулярно-массовым распределением (M_w = 5000–80000 Да), полифункциональностью (гидроксильные, метоксильные, карбоксильные, карбонильные, сульфоновые группы) и полидисперсностью (индекс полидисперсности PDI варьируется от 3 до 83) [11, 12]. Поверхностная активность ЛС обусловлена дифильным строением макромолекул, которые наряду с ионогенными функциональными группами содержат поперечно-сшитые алифатические и ароматические углеродные цепи.

Поскольку литературные данные о критической концентрации ассоциации (ККА) этого ПАВ весьма противоречивы [13–15] на первом этапе исследовали поверхностное натяжение $\sigma_{ж-г}$ раствора ЛС в широком диапазоне концентраций ($C_{ЛС}$ = 0.02–200 г/дм^3). Как видно из представленной изотермы (рис. 1) с увеличением $C_{ЛС}$ в растворе $\sigma_{ж-г}$ снижается и с некоторой концентрации выходит на плато. ККА соответствует $C_{ЛС}$ ~ ~ 28–30 г/дм^3 и согласуется с данными, представленными в [14].

Так как содержание органических ПАВ влияет на все стадии переработки рудных концентратов и готовый товарный продукт, $C_{ПАВ}$ в технологических приложениях должна быть минимальной.

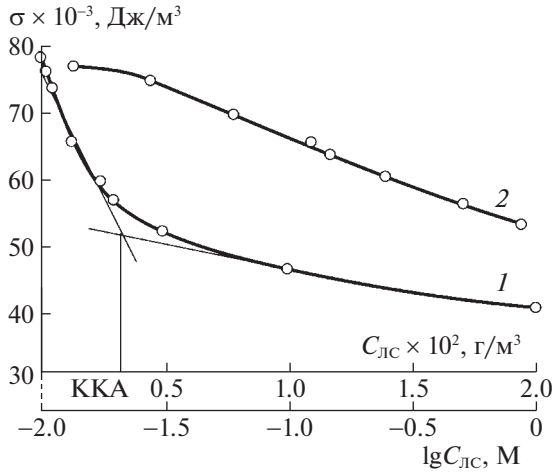


Рис. 1. Изотерма поверхностного натяжения раствора ЛС в обычном (*1*) и логарифмическом (*2*) масштабах.

Поэтому далее исследовали растворы ЛС в домицеллярной концентрации (до 1.28 г/дм^3).

Учитывая повышенные температуры процессов выщелачивания руд и многоионность пульпы, далее исследовали влияние температуры и концентрации азотной кислоты на изменение поверхностного натяжения раствора ЛС.

С ростом температуры (рис. 2 а) от 20 до 70°С поверхностное натяжение водных растворов ЛС снижается в среднем на ~1.5–2 × 10^{-3} Дж/м^2. Такое изменение $\sigma_{ж-г} = f(t)$ обусловлено несколькими конкурирующими процессами, одновременно влияющими на адсорбцию макромолекул ЛС. Во-первых, с ростом температуры изменяется коэффициент диффузии макромолекул ЛС, а во-вторых, – интенсивность присущих для ЛС, как поверхностно-активного полиэлектролита, ассоциативно-диссоциативных процессов. Согласно работе A.–K. Kontturi [16] с повышением температуры от 10 до 53°С макромолекулы ЛС ведут себя как компактные сферы, коэффициенты диффузии D_i которых увеличиваются. Для близкого по молекулярно-массовому составу ЛС (M_w = 10000) D_i в указанном диапазоне температур имеет значения 0.83–2.64 × 10^{-6} см/с. Согласно исследованиям электропроводности растворов ЛС и других полиэлектролитов (полистиролсульфонат) [17–19], с увеличением температуры во всей области концентраций полиэлектролита обнаруживается уменьшение доли свободных противоионов. Повышение температуры вызывает постепенную дегидратацию противоионов, а также диссоциированных участков полиионной цепи, что приводит к большей конденсации противоионов на полиионе вследствие увеличения электростатического притяжения между обезвоженными ионными частицами с более высокой

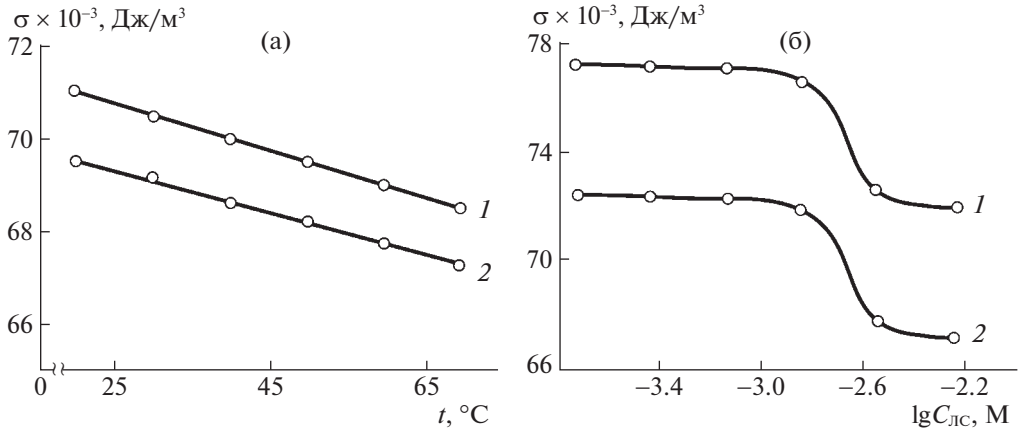


Рис. 2. Влияние температуры (а) и азотной кислоты (б) на поверхностное натяжение растворов ЛС: $C_{ЛС}$ = 0.08 (*1*), 0.64 (*2*) г/дм^3 (а); C_{HNO_3} = 0.6 (*1*), 5.0 (*2*) г/дм^3 (б); 22°С.

плотностью поверхностного заряда. Описанные процессы в целом способствуют компактизации макромолекулы ЛС, повышению гидрофобности и их быстрому перемещению в поверхностный слой.

Введение в водный раствор ЛС азотной кислоты также приводит к снижению $\sigma_{ж-г}$, причем это снижение тем интенсивнее, чем выше концентрация ЛС и добавленного электролита. Так, максимальное снижение $\sigma_{ж-г}$ до 67–66 × 10^{-3} Дж/м^2 наблюдается при $C_{ЛС}$ = 0.60–0.64 и C_{HNO_3} = 5.0 г/дм^3 (рис. 2). Более высокая адсорбционная способность макромолекулы ЛС в присутствии низкомолекулярного электролита обусловлена, как и при повышении температуры, изменением электростатических взаимодействий полианиона с противоионами вследствие возрастания ионной силы системы. По мере увеличения C_{HNO_3} гидрофобное ядро молекулы ЛС становится компактным вследствие электростатического экранирования (полной конденсации противоионов на полианионе). Компактные частицы более гидрофобны и способны образовывать более плотный адсорбционный слой на границе ж–г [20, 21].

Далее рассмотрим изменение других физико-химических свойств ЛС в водной и азотнокислой средах. Так, в водном растворе с увеличением $C_{ЛС}$ в диапазоне 0.20–1.28 г/дм^3 возрастают удельная электропроводность и оптическая плотность (табл. 1). Согласно [22] pK сульфонатной, карбоксильной и фенольной гидроксильной групп в ЛС составляют 1.5, 5.1 и 10.5, следовательно, в бинарной системе ЛС–H_2O в большей степени ионизируются сульфонатные группы. Константа диссоциации K_∂ исследуемого образца, рассчитанная по данным электропроводности, равна 4.66 × 10^{-6}.

Влияние $C_{ЛС}$ на изменение pH раствора не столь однозначно. В растворе ЛС выявлена концентрационная область $C_{ЛС}$ = 0.15–0.017 г/дм^3, при которой наблюдается максимум в изменении

Таблица 1. Физико-химические свойства ЛС в водной и азотнокислой среде

$C_{ЛС}$, г/дм^3	pH			$æ_{уд} \times 10^{-5}$, См/м		D		
	I	II	III	I	II	I	II	III
0.02	5.13	2.08	1.24	0.78	260.8	–	–	–
0.04	5.46	2.08	1.20	1.57	277.2	0.29	0.35	0.78
0.08	5.71	2.08	1.18	3.01	278.2	0.45	0.49	0.86
0.16	6.05	2.09	1.17	5.36	282.9	0.71	0.73	0.95
0.32	5.80	2.10	1.18	10.46	283.9	0.99	–	0.99
0.64	5.34	2.15	1.17	18.17	286.5	1.09	1.06	1.00
1.28	5.52	2.08	1.24	33.86	288.8	1.10	1.09	0.99

Обозначения: I – C_{HNO_3} = 0; II – C_{HNO_3} = 0.6 г/дм^3; III – C_{HNO_3} = 5.0 г/дм^3.

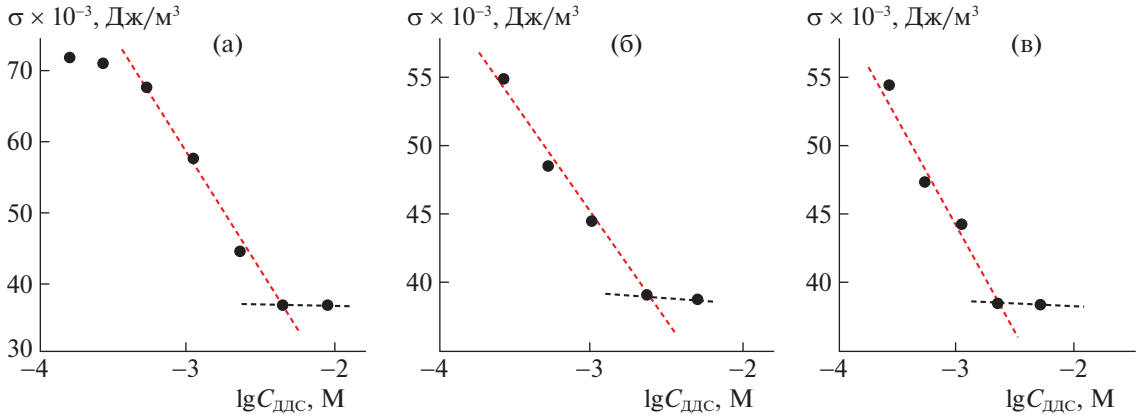


Рис. 3. Изотермы поверхностного натяжения растворов ДСН в нейтральной (а) и азотнокислой средах (б, в) C_{HNO_3} 0.6 (б) и 5 г/дм^3(в); 22°C.

показателя pH, достигающий численного значения 6.0–6.1. С дальнейшим ростом $C_{ЛС} > 0.16$ г/дм^3 водородный показатель раствора снижается. Такой характер изменения pH = $f(C_{ЛС})$ возможно связан с сопутствующим процессом гидролиза, который характерен для низкомолекулярных образцов ЛС [23].

Введение азотной кислоты в раствор ЛС вызывает закономерный резкий рост удельной электропроводности и соответствующее снижение pH, причем указанные изменения тем интенсивнее, чем выше концентрация обоих компонентов системы. Компактизация макромолекул ЛС в присутствие низкомолекулярного электролита отражается и на изменение D растворов. Так, с увеличением C_{HNO_3} и $C_{ЛС}$ в растворе оптическая плотность возрастает и при $C_{ЛС}$ = 0.64 г/дм^3 стабилизируется на значении 1.00–0.99.

В целом, используемый образец ЛС снижает поверхностное натяжение на границе ж–г тем интенсивнее, чем выше концентрация ЛС в растворе. Повышение температуры, введение в водный раствор ЛС HNO_3 вследствие конформационных перестроек макромолекул, вызванных ассоциативными процессами, способствуют возрастанию поверхностной активности ЛС. ЛС может быть рекомендован в качестве ПАВ для использования при азотнокислом выщелачивании полиметаллического сульфидного сырья цветных металлов.

Додецилсульфат натрия. ДСН представляет собой анионогенное поверхностно-активное вещество, поверхностные свойства которого хорошо известны. Рядом авторов получены весьма воспроизводимые коллоидно-химические характеристики водных растворов ДСН [24–26]. Однако сведения о поведении ДСН в присутствии низкомолекулярных электролитов, в частности HNO_3 весьма ограничены.

На рис. 3 приведены равновесные изотермы поверхностного натяжения $\sigma_{ж-г}$, полученные для ДСН в водной (а) и азотнокислых (б, в) средах.

Как видно из представленных зависимостей $\sigma_{ж-г} = f\lg(C_{ДСН})$, ДСН снижает поверхностное натяжение раствора на ~35 ± 2 × 10^{-3} Дж/м^2. Значение ККМ ДСН в водной среде составляет 6.7 ммоль/дм^3. Авторами работы [27] по данным измерений проводимости в идентичных условиях была установлена ККМ ДСН, равная 9.54 ммоль/дм^3. Zhang et al. определяли ККМ ДСН методом анизотропии флуоресценции [28]. Ими получено значение ККМ 8 ммоль/дм^3. Поскольку значения ККМ ДСН несколько разнятся уместно остановиться на работе Fuguet et al. [29], в которой авторы представили анализ пригодности различных методов для определения ККМ некоторых ПАВ, включая ДСН. Они показали, что значения ККМ ДСН зависят от условий и применяемых методов и находятся в пределах: от 8.08 ммоль/дм^3 до 1.99 ммоль/дм^3 (кондуктометрический метод анализа, фосфатный буфер (50 мМ), pH 7.0, 25°C); с 7.9 до 7.52 ммоль/дм^3 (спектрофотометрический метод анализа, водная среда, 25°C); с 3.76 до 3.01 ммоль/дм^3 (спектрофотометрический метод анализа, фосфатный буфер (20 мМ), pH 7.0, 25°C). Таким образом, принимая во внимание упомянутые выше значения ККМ и сравнивая с нашими результатами, можно утверждать, что на значения ККМ ДСН влияют методы определения и условия эксперимента.

Введение азотной кислоты в системы ДСН–вода не значительно понижает (~3–2 × 10^{-3} Дж/м^2) поверхностное натяжения растворов и приводит к снижению значений ККМ ДСН. Более того, эти значения уменьшаются с увеличением C_{HNO_3}. Так,

Таблица 2. Физико-химические свойства ДСН в водной и азотнокислой среде

$C_{ДСН}$, г/дм^3	pH			$æ_{уд} \times 10^{-5}$, См/м		D		
	I	II	III	I	II	I	II	III
0.04	5.90	2.00	1.21	0.32	215.11	0.107	–	0.711
0.08	6.10	2.01	1.23	0.74	217.18	0.108	0.207	0.720
0.16	6.17	2.03	1.21	1.43	218.20	0.131	0.201	0.729
0.32	6.17	2.05	1.21	3.09	218.86	0.122	0.224	0.717
0.64	6.66	2.05	1.19	4.80	219.31	0.125	0.209	0.720
1.28	7.02	2.06	1.19	9.23	221.03	0.272	0.199	0.740

Обозначения: I – $C_{HNO_3} = 0$; II – $C_{HNO_3} = 0.6$ г/дм^3; III – $C_{HNO_3} = 5.0$ г/дм^3.

при C_{HNO_3} на уровне 0.58–0.60 г/дм^3 ККМ составляет 4.1, а при C_{HNO_3} 4.8–5.0 г/дм^3 – 2.2 ммоль/дм^3. Установленное снижение значений ККМ в системах ДСН–HNO_3 связано с целым рядом электростатических взаимодействий. HNO_3, как сильный электролит в водном растворе ионизирована. H^+ взаимодействует как с гидрофильными мономерами ДСН, находящимися в равновесии с мицеллами, так и с молекулами воды из водной псевдофазы. Энергетически выгодными являются и взаимодействия ионов H^+ с отрицательно заряженной функциональной группой мицелл ДСН, приводящие к уменьшению электростатического отталкивания, тем самым повышая стабильность мицелл и, следовательно, снижая ККМ. С увеличением C_{HNO_3} увеличивается концентрация ионов H^+ в растворе. Замещение Na^+ ионами H^+ в мицеллярной фазе свидетельствует о возможном протонировании анионных головных групп ДСН в присутствии HNO_3. Таким образом, в этом случае в мицеллярном растворе ДСН содержатся противоионы Na^+ и H^+, имеющие тенденцию связываться с ионной мицеллой [30]. Таким образом, в системе ДСН–HNO_3 устанавливается равновесие между связанными и свободными ионами Na^+ и H^+ [31]. Следует отметить, что согласно предположению, сделанному в указанной работе, присутствие азотной кислоты в растворе ДСН вызывает, помимо электростатических, химические взаимодействия, в частности гидролиз ДСН по реакции:

$$CH_3–(CH_2)_{11}–OSO_3Na + H_2O \rightarrow$$
$$\rightarrow CH_3–(CH_2)_{11}–OH + HSO_4^- + Na^+.$$

Такая реакция и, как следствие, образование новых продуктов (додеканола) также может изменить поведение молекул в системе и концентрацию, необходимую для мицеллообразования. В цитируемой статье значения ККМ ДСН изменялись от 8.20 до 1.78 ммоль/дм^3 для водного раствора, содержащего 0 и 50 ммоль/дм^3 HNO_3 соответственно.

Описанные ассоциативно-диссоциативные процессы ДСН в водной и азотнокислой средах подтверждаются и другими физико-химическими характеристиками (табл. 2).

С увеличением $C_{ДСН}$ с 0.04 до 1.28 г/дм^3 возрастают удельная электропроводность, pH и оптическая плотность раствора. Введение HNO_3 приводит к существенному снижению pH. При этом оптическая плотность возрастает с ростом C_{HNO_3} и нелинейно изменяется с увеличением $C_{ДСН}$. $C_{ДСН}$ в точках перегиба близки к значениям ККМ, определенным по поверхностному натяжению систем ДСН–HNO_3.

Таким образом, в настоящее время актуальной становится проблема необходимости вовлечения в переработку упорного рудного сырья цветных металлов вследствие истощения запасов качественных природных ресурсов, поэтому все большее внимание уделяется разработке новых гидрометаллургических методов извлечения ценных компонентов из подобных материалов. Одним из таких направлений является использование на ряду с сильными окислителями, такими как азотная кислота, поверхностно-активных веществ. Однако не все ПАВ устойчивы в подобных агрессивных кислых средах и в присутствии многовалентных ионов металлов. В настоящей работе предпринята попытка подбора ПАВ, которые были бы эффективны в гидрометаллургической практике. Предложены и исследованы в качестве поверхностно-активных веществ лигносульфонат и додецилсульфат натрия. Эти анионактивные ПАВ демонстрируют увеличение поверхностной активности в азотнокислой среде. Последнее позволяет считать их весьма перспективными для использования в реальных технологических процессах переработки руд и концентратов. Исследование процессов выщелачивания упорных руд в присутствии предлагаемых ПАВ в лабораторном и полупромышленном

масштабах явится предметом дальнейших сообщений.

Исследование выполнено в рамках проекта РНФ № 22-79-10290. Аналитические исследования выполнены при финансовой поддержке государственного задания Российской Федерации по гранту № 075-03-2021-051/5 (FEUZ-2021-0017).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Рогожников Д.А., Дизер О.А., Каримов К.А. и др.* Азотнокислотная переработка полиметаллического сульфидного сырья цветных металлов. Екатеринбург: Изд-во УМЦ УПИ, 2020. 245 с.
2. *Adams M.D.* Advances in gold ore processing, 1st ed. ed, Developments in mineral processing. Amsterdam: Elsevier, 2005. 994 p.
3. *Medina D., Anderson C.G.* // Metals. 2020. V. 10. № 7. P. 897.
4. *Michael A., Irene A.* Handbook of Industrial Surfactants: An International Guide to More Than 16000 Products by Tradename, Application, Composition and Manufacturer. New York.: Routledge, 2019. 924 p.
5. *Рогожников Д.А.* // Цветные металлы. 2020. № 8. С. 11. Rogozhnikov D.A. // Non-ferrous metals. 2020. № 8. P. 11.
6. *Луговицкая Т.Н., Улитко М.В., Козлова Н.С. и др.* // Журн. физ. химии. 2023. Т. 97. № 3. С. 447. *Lugovitskaya T.N., Ulitko M.V., Kozlova N.S.* et al. // Rus. J. Phys. Chem. A. 2023. V. 97. № 3. P. 534.
7. *Lugovitskaya T.N., Kolmachikhina E.B.* // Biomacromolecules. 2021. V. 22. № 8. P. 3323.
8. *Lugovitskaya T., Rogozhnikov D.* // Langmuir. 2023. V. 39. № 16. P. 5738.
9. *Jankola W.A.* // Hydrometallurgy. 1995. № 39. P. 63.
10. *Owusu G., Dreisinger D.B., Peters E.* // Hydrometallurgy. 1995. № 38. P. 315.
11. *Gonçalves S., Ferra J., Paiva N. et al.* // Polymers. 2021. V. 13. № 23. P. 4196.
12. *Subramanian S., Øye G.* // Colloid. Polym. Sci. 2021. V. 299. № 7. P. 1223.
13. *Qiu X., Kong Q, Zhou M., Yang D.* // J. Phys. Chem. B. 2010. V. 114. № 48. P. 15857.
14. *Ge Y., Li D., Li Z.* // BioRes. 2014. V. 9. № 4. P. 7119.
15. *Li B., Ouyang X.P.* // Adv. Mat. Res. 2012. V. 554. P. 2024.
16. *Kontturi A.-K.* // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1988. V. 84. № 11. P. 4043.
17. *Lugovitskaya T.N., Naboychenko S.S.* // Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp. 2020. V. 602. P. 125127.
18. *De R., Ray D., Das B.* // RSC Advances. 2015. V. 5. № 68. P. 54890.
19. *Mafé S., Manzanares J., Kontturi A.K., Kontturi K.* // Bioelectrochem. Bioenerg. 1995. V. 38 № 2. P. 367.
20. *Ouyang X., Deng Y., Qian Y. et al.* // Biomacromolecules. 2011. V. 12. № 9. P. 3313.
21. *Yang D., Qiu X., Pang Y., Zhou M.* // J. Dispers. Sci. Technol. 2008. V. 29. № 9. P. 1296.
22. *Tang Q., Zhou M., Yang D., Qiu X.* // J. Polym. Res. 2015. V. 22. № 4. P. 1.
23. *Закис Г.Ф., Можейко Л.Н., Телышева Г.М.* Методы определения функциональных групп лигнина. Рига: Зинатне, 1975. 217 с.
24. *Chernysheva M.G., Ivanov R.A., Soboleva O.A., Badun G.A.* // Colloids Surf. A. 2013. V. 436. P. 1121.
25. *Khan H., Seddon J.M., Law R.V. et al.* J. Colloid Interface Sci. 2019. V. 538. P. 75.
26. *Paul B.C., Islam S.S., Ismail K.* // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. P. 7807.
27. *Shah S.S., Khan A.M.* // J. Chem. Society of Pakistan. 2011. V. 30. № 6. P. 186.
28. *Zhang X., Jackson J.K., Burt H.M.* // J. Biochem. Biophys. Methods. 1996. V. 31. № 3–4. P. 145.
29. *Fuguet E., Ràfols C., Rosés M., Bosch E.* // Anal. Chim. Acta. 2005. V. 548. № 1–2. P. 95.
30. *Wołowicz A., Staszak K.* // J. Mol. Liq. 2020. V. 299. P. 112170.
31. *Dey J., Ismail K.J.* Colloid Interface Sci. 2012. V. 378. № 1. P. 144.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 12, с. 1776–1782

ЭЛЕКТРОХИМИЯ. ГЕНЕРАЦИЯ И АККУМУЛИРОВАНИЕ ЭНЕРГИИ ИЗ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

УДК 669.45.018.8.24/893

ВЛИЯНИЕ БАРИЯ НА КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СВИНЦОВОГО БАББИТА ББа (PbSb15Sn10Ba), В СРЕДЕ ЭЛЕКТРОЛИТА NaCl

© 2023 г. И. Н. Ганиев[a,*], А. Х. Одинаев[a], Ф. К. Ходжаев[a], Х. М. Ходжаназаров[a]

[a] *Таджикский технический университет имени академика М.С. Осими, 734042 Душанбе, Республика Таджикистан*

**e-mail: ganievizatullo48@gmail.com*

Поступила в редакцию 05.01.2023 г.
После доработки 29.05.2023 г.
Принята к публикации 31.05.2023 г.

Приведены результаты исследования влияния добавок бария (0.01–1.0 мас. %), как модификатора структуры, на анодное поведение свинцового баббита ББа (PbSb15Sn10Ba), в среде электролита NaCl. Исследования проведены потенциостатическим способом в потенциодинамическом режиме со скоростью развертки потенциала 2 мВ/с. Исследования показали, что со временем, потенциал свободной коррозии сплавов смещается в положительную сторону и с ростом концентрации модификатора (бария) в свинцовом баббите приобретает положительное значение. Добавка бария к свинцовому баббиту ББа (PbSb15Sn10Ba) на 20–25% повышает его коррозионную стойкость. Отмечено увеличение скорости коррозии сплавов независимо от их состава от концентрации NaCl в растворе. Показано, что рост концентрации хлорид-иона в электролите NaCl приводит к снижению потенциалов свободной коррозии, репассивации и питингообразования сплавов.

Ключевые слова: свинцовый баббит ББа (PbSb15Sn10Ba), барий, потенциостатический метод, электрохимическое поведение, электролит NaCl, потенциал свободной коррозии, скорость коррозии

DOI: 10.31857/S0044453723120105, **EDN:** WAMZEA

В настоящее время в качестве подшипников или антифрикционных материалов используют баббиты, основу которых составляют мягкие пластичные металлы свинец и олово. Одним из основных элементов в свинцовых баббитах являются сурьма и олово.

Подшипники, которые работают при более высоких ударных нагрузках и жестких температурных режимах, преимущественно изготавливают на оловянной основе. При заливке толстостенных подшипников в больших количествах используют безоловянный свинцово-кальциевый баббит [1, 2].

Баббиты серии Б89 используют для особо ответственных узлов и механизмов, работающих при высоких скоростях и давлениях выше 150 кг/см^2, например, для подшипников авиадвигателей. Баббиты типа Б83 применяют для изготовления подшипников электродвигателей, компрессоров с большой мощностью, турбин, дизелей и паровых машин. Из баббитов типа Б16 изготавливают подшипники дробилок и паровозов, а также ненагруженные вкладыши электровозов, электродвигателей и паровых машин. Баббиты серии БН – это подшипники, применяемые в легковых и грузовых автомобилях, тракторах, паровозах и компрессорах, а типа БТ применяются для изготовления подшипников автомобильных и тракторных двигателей. Баббиты типа Б6 – это подшипники для шаровых мельниц, нефтяных двигателей и дымососов, а баббиты серии БК предназначены для заливки толстостенных подшипников (толщина слоя более 3 мм) [3–5].

Баббиты долговечны, износоустойчивы, быстро и плотно притираются к детали, обеспечивают бесшумность при трении и благодаря своей низкой теплопроводности, исключают перегрев двигателя [6–9].

В литературе имеется сведение о влиянии щелочных металлов на коррозионно-электрохимическое поведение свинцового баббита БТ (PbSb15Sn10) [10–13].

Сообщается что, введение в состав свинца легирующих элементов: сурьмы, олова, кадмия, теллура, мышьяка и др., образующих различные химические соединение и твердые растворы, существенно улучшает механические свойства свинца [14–17].

Согласно ГОСТ 1320-74 (ИСО 4383-91) свинцовый баббит БТ (PbSb15Sn10) состоит из Pb + + 15 мас. % Sb + 10 мас. % Sn. В связи с тем, что данный баббит подвергался нами модифициро-

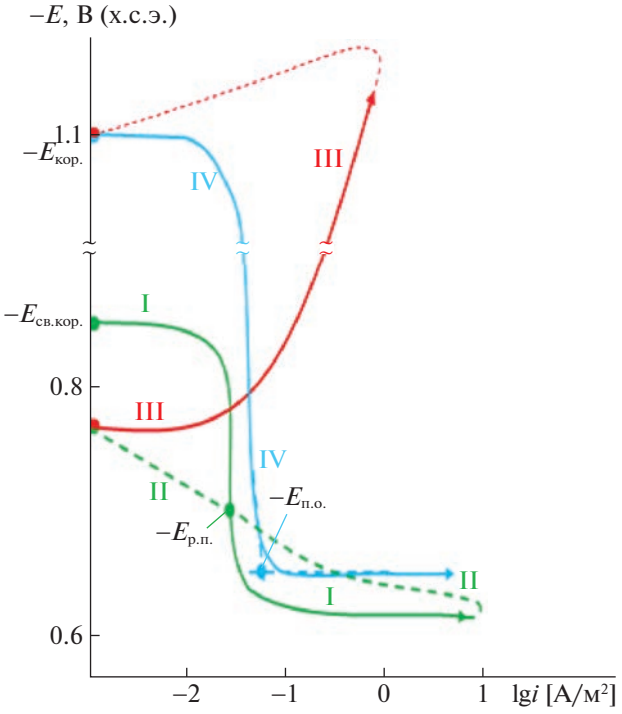


Рис. 1. Полная поляризационная (2 мВ/с) кривая свинцового баббита ББа (PbSb15Sn10Ba), в среде электролита 3.0%-ного NaCl. Обозначения см. текст.

ванию металлическим барием, его аббревиатура была изменена на ББа (PbSb15Sn10Ba). В литературе и в сети интернета нами не обнаружены сведения о влиянии добавки бария на коррозионное поведение данного баббита.

Цель настоящей работы заключается в исследовании влияния малых добавок бария на анодное и коррозионное поведение свинцового баббита ББа (PbSb15Sn10Ba) в среде электролита NaCl.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Свинцовый баббит ББа (PbSb15Sn10Ba) по ГОСТ 1320-74 (ИСО 4383-91) с барием получали в шахтной лабораторной печи сопротивления типа СШОЛ при температуре 450–500°С путем совместной плавки свинца марки С1 (99.985% Pb) ГОСТ 3778-77, олова марки ОВЧ-000 (99.999% Sn) ГОСТ 860-75, сурьмы металлической марки Су00 (99.9% Sb) ГОСТ 1089-82 и металлического бария марки БМ1 (99.9% Ba) ТУ 48-4-465-85. Содержание бария в исходном сплаве составило 0.01, 0.1, 0.5, 1.0 мас. %. Из полученного расплава отливали цилиндрические образцы диаметром 8 мм и длиной 140 мм в металлический кокиль для испытаний. Для исследования электрохимических свойств торцевая часть образцов использовалась в качестве рабочего электрода.

Состав сплавов контролировался взвешиванием шихты и полученных сплавов. Для проведения исследования использовали сплавы, масса которых составляла не менее 2 отн.% от массы шихты.

Образцы сплавов перед исследованием зачищались наждачной бумагой, последовательно переходя от крупного до мелкого (№ 2–00). Таким образом, периферийная часть образца, служащая электродом, была подготовлена механической обработкой для испытаний. Для удаления оксидов с поверхности электродов при записи потенциодинамических кривых выполнялась катодная поляризация.

Электрохимическое исследование образцов проводилось на импульсном потенциостате ПИ-50-1.1 с помощью программатора ПР-8, имеющего возможность автоматической записи в ЛКД-4. Температура раствора поддерживалась постоянной на уровне 25°С, т.е. контролировалась с помощью термостата МЛШ-8. Воспроизводимость результатов на электродах одного и того же состава была в пределах ±2 мВ. Электрохимическое исследование свинцового баббита ББа (PbSb15Sn10Ba) проводили по методике, описанной в работах [18, 19].

Подробная последовательность снятия поляризационных кривых образцов из свинцового баббита ББа (PbSb15Sn10Ba), в среде электролита 3.0% NaCl показана на рис. 1.

При электрохимических исследованиях образцы после погружения в электролит поляризовали в положительном направлении до плотности тока 1 А/м^2 (рис. 1, кривая *I*). Далее образцы поляризовали в противоположном направлении (рис. 1, кривые *II* и *III*) до потенциала –1.200 В, что привело к растворению оксидной пленки с поверхности образцов. Наконец, образцы снова поляризовали в положительном направлении, чтобы получить анодную поляризационную кривую сплавов (рис. 1, кривая *IV*). На рис. 1 показаны все четыре потенциодинамические кривые образцов, снятые в среде электролита 3.0%-ного NaCl при скорости развертки потенциала 2 мВ/с. Пунктирными линиями обозначен обратный ход поляризационных кривых.

По ходу прохождения полной поляризационной кривой определяли следующие электрохимические параметры: $E_{ст}$ или $E_{св.кор}$ – стационарный потенциал или потенциал свободной коррозии; $E_{кор}$ – потенциал коррозии; $E_{п.о}$ – потенциал питтингообразования; $E_{рп}$ – потенциал репассивации; $i_{кор}$ – ток коррозии.

Процесс коррозии свинцового баббита контролируется катодной реакцией ионизации кислорода в нейтральной среде, в связи с чем ток коррозии рассчитывался с учетом тафелевской

Таблица 1. Коррозионно-электрохимические характеристики свинцового баббита ББа (PbSb15Sn10Ba) с барием, в среде электролита NaCl

Среда NaCl	Содержание Ba в сплаве	Электрохимические потенциалы, В (х.с.э.)				Скорость коррозии сплавов	
мас. %		$-E_{св.кор}$	$-E_{кор}$	$-E_{п.о}$	$-E_{рп}$	$i_{кор}$, А/м^2	$K \times 10^3$, г/(м^2 ч)
0.03	–	0.612	1.000	0.510	0.611	0.56	21.64
	0.01	0.547	0.949	0.458	0.559	0.44	17.00
	0.1	0.534	0.940	0.448	0.550	0.42	16.23
	0.5	0.522	0.931	0.439	0.540	0.40	15.46
	1.0	0.510	0.922	0.430	0.532	0.38	14.68
0.30	–	0.720	1.066	0.595	0.690	0.75	28.98
	0.01	0.658	1.010	0.540	0.639	0.63	24.34
	0.1	0.647	1.000	0.530	0.630	0.61	23.57
	0.5	0.636	0.989	0.519	0.621	0.59	22.80
	1.0	0.625	0.980	0.510	0.613	0.57	22.03
3.00	–	0.850	1.100	0.650	0.700	0.90	34.78
	0.01	0.800	1.052	0.594	0.652	0.78	30.14
	0.1	0.796	1.037	0.582	0.643	0.76	39.34
	0.5	0.782	1.026	0.576	0.634	0.74	28.60
	1.0	0.766	1.014	0.567	0.620	0.72	27.82

константы ($b_к$ = 0.12 В) из катодной ветви потенциодинамических кривых.

Скорость коррозии определяли по току коррозии ($i_{кор}$) по формуле $k = i_{кор}k$, где k = 3.865 г/(А ч) – электрохимический эквивалент свинца.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследование коррозионно-электрохимического поведения свинцового баббита ББа (PbSb15Sn10Ba) с барием проводилось в соответствии с рекомендациями ГОСТ 9.017-74, в среде электролита 3%-ного NaCl, как имитатора морской среды.

Результаты исследования потенциала свободной коррозии свинцового баббита с барием, в трех средах электролита NaCl представлены на рис. 2. Как видно, от времени и содержания бария в исходном сплаве наблюдается смещение в область положительных значений величины потенциала свободной коррозии сплавов. С ростом концентрации хлорид-иона в электролите NaCl величина $E_{св.кор.}$ уменьшается.

Коррозионно-электрохимические параметры свинцового баббита ББа (PbSb15Sn10Ba) с барием, в среде электролита NaCl с концентрацией 0.03, 0.3 и 3.0 мас. %, обобщены в табл. 1. С увеличением содержания бария в свинцовом баббите потенциалы коррозии, питтингообразования и репассивации смещаются в положительную область значений. Модифицирование барием свинцового баббита ББа (PbSb15Sn10Ba) повышает его коррозионную стойкость на 20–25% (рис. 3).

Рост концентрации хлорид-иона в электролите NaCl способствует уменьшению основных электрохимических потенциалов и увеличению плотности тока и скорости коррозии сплавов (табл. 1).

Зависимость плотности тока коррозии свинцового баббита ББа (PbSb15Sn10Ba) с барием от концентрации NaCl показано на рис. 4. Модифицирование барием снижает величину плотности тока коррозии исходного сплава. С ростом концентрации хлорид-иона в электролите NaCl наблюдается рост плотности тока коррозии сплавов независимо от содержания бария в них.

На рис. 5 представлены анодные ветви потенциодинамических кривых исследованных сплавов. Видно, что плотность тока коррозии исходного сплава уменьшается с увеличением концентрации бария в нем, а потенциалы свободной коррозии ($E_{св.кор}$) и питтингообразование ($E_{п.о}$) смещаются при этом в положительную область значений.

На рис. 6 представлены микроструктуры анализа свинцового баббита ББа (PbSb15Sn10Ba) с различным содержанием бария. Видно, что микроструктуры сплавов, содержащих барий характеризуются более дисперсной эвтектической составляющей и компактной кристаллизацией первичных выделений свинцово-сурьмяных фаз.

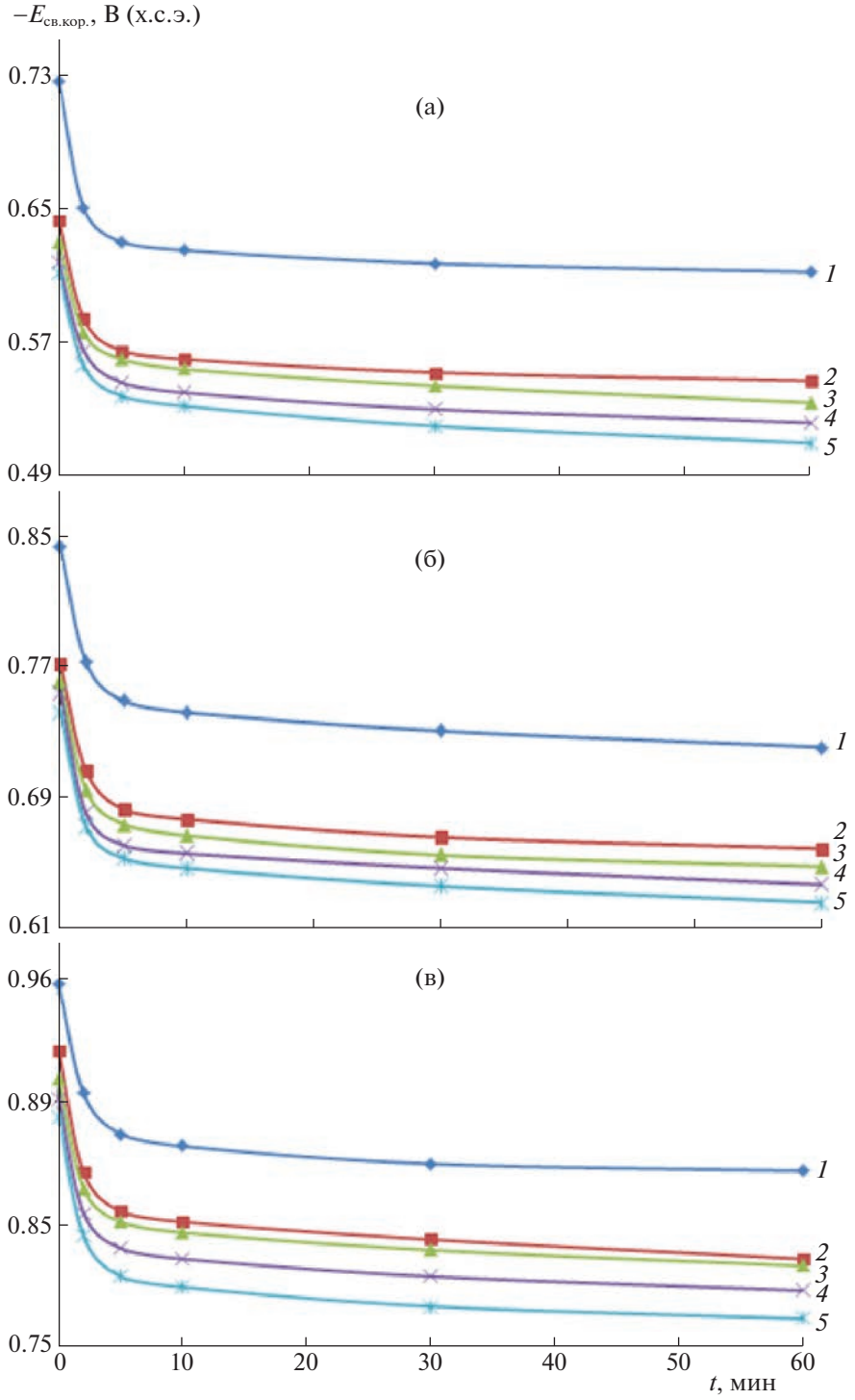


Рис. 2. Потенциал свободной коррозии свинцового баббита ББа (PbSb15Sn10Ba) (*1*) с барием, мас. %: 0.01 (*2*), 0.1 (*3*), 0.5 (*4*), 1.0 (*5*), в зависимости от времени, в среде электролита 0.03% (а), 0.3% (б) и 3.0%-ного (в) NaCl.

Сравнение плотности тока коррозии и скорости коррозии свинцового баббита БТ (PbSb15Sn10), легированного литием, натрием и калием в среде электролита NaCl различной концентрации [10–13] с таковыми для сплава, легированного барием показывает, что скорость коррозии последнего сплава на 10% меньше, чем у сплава, легированного щелочными металлами и на 20% меньше по сравнению с исходным нелегированным сплавом (табл. 2).

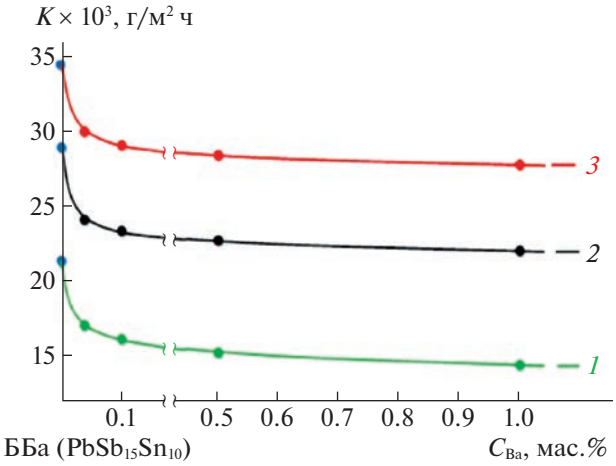


Рис. 3. Зависимости скорости коррозии свинцового баббита ББа (PbSb15Sn10Ba) от содержания бария в среде электролита 0.03 (*1*), 0.3 (*2*), 3.0%-ного (*3*), NaCl.

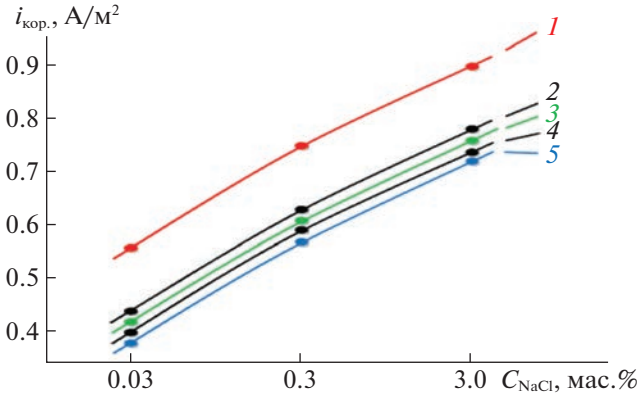


Рис. 4. Зависимости плотности тока коррозии свинцового баббита ББа (PbSb15Sn10Ba) (*1*), содержащего барий, мас. %: 0.01 (*2*), 0.1 (*3*), 0.5 (*4*), 1.0 (*5*) от концентрации NaCl.

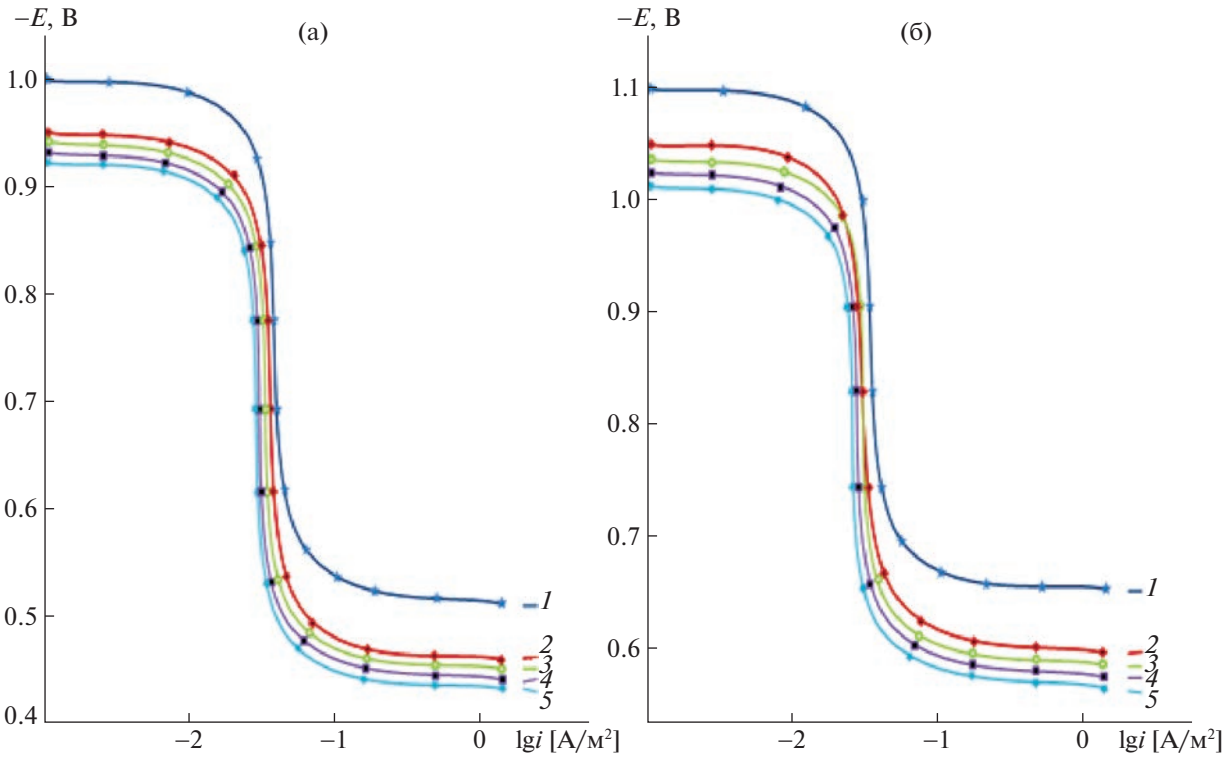


Рис. 5. Потенциодинамические анодные поляризационные (2 мВ/с) кривые свинцового баббита ББа (PbSb15Sn10Ba) (*1*), содержащего барий, мас. %: 0.01 (*2*), 0.1 (*3*), 0.5 (*4*), 1.0 (*5*), в среде электролита 0.03% (а) и 3.0%-ного (б) NaCl.

Таким образом, на основе анализа коррозионно-электрохимического поведения свинцового баббита с барием ББа (PbSb15Sn10Ba), в среде электролита NaCl сделан вывод, что добавка модифицирующего элемента до 1.0 мас. %, независимо от состава электролита NaCl, уменьшает скорость коррозии исходного сплава на 20–25%.

Анализ влияния хлорид-иона на электрохимические характеристики свинцового баббита с барием ББа (PbSb15Sn10Ba) показал, что снижение концентрации хлорид-иона в электролите NaCl в 100 раз способствует уменьшению скорости коррозии сплавов на 80% и сдвигу электродных потенциалов в положительную область значений.

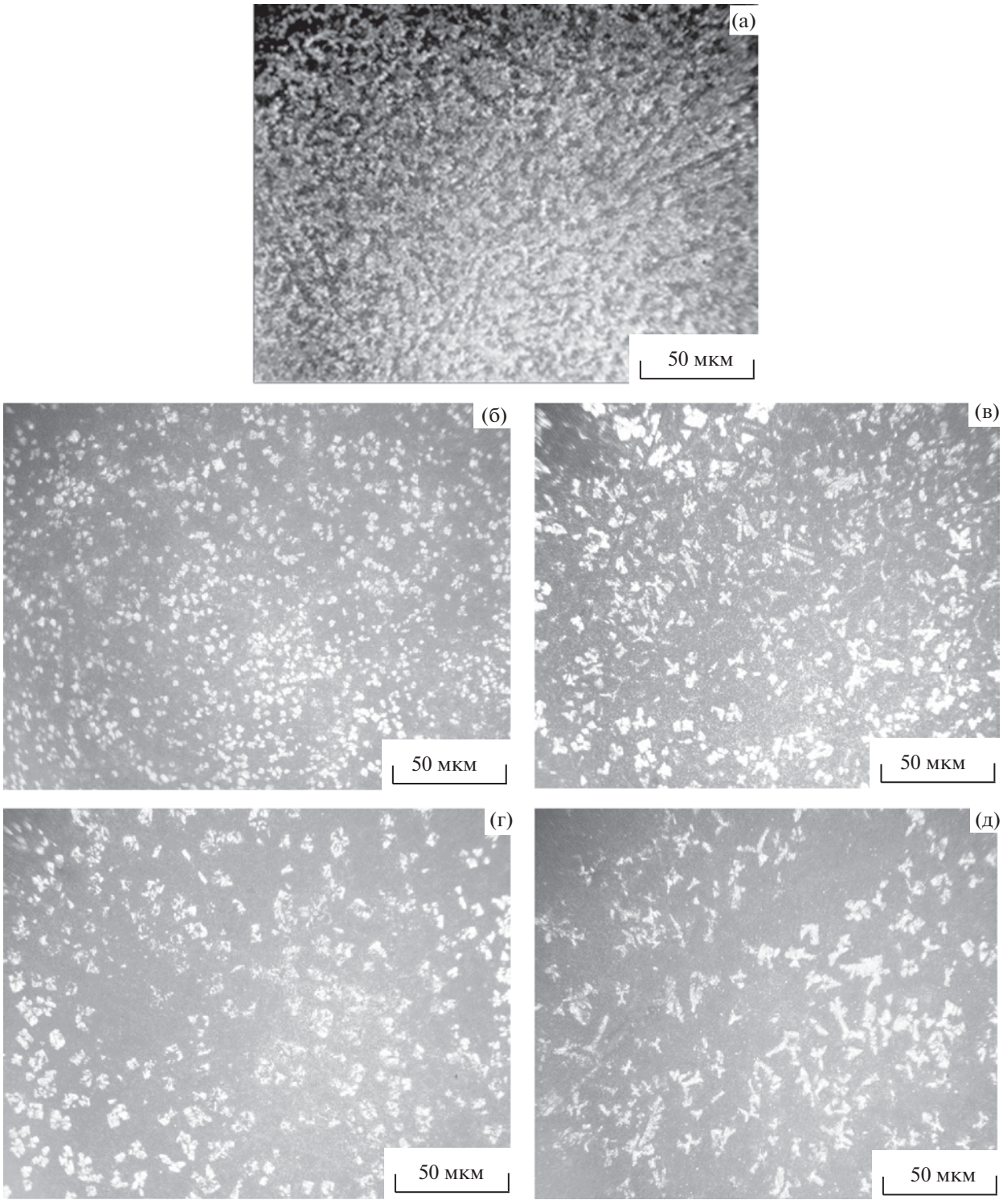


Рис. 6. Микроструктуры (×500) свинцового баббита ББа (PbSb15Sn10Ba) 0.0 (а), содержащего барий, мас. %: 0.01 (б), 0.1 (в), 0.5 (г) и 1.0 (д).

Рост концентрации хлорид-иона в электролите NaCl способствует увеличению скорости коррозии свинцового баббита с барием ББа (PbSb15Sn10Ba) на 80% и смещению электрохимических потенциалов в область отрицательных значений. При переходе от сплавов с литием к сплавам с калием и барием наблюдается уменьшение скорости коррозии баббита.

Таблица 2. Зависимость скорости коррозии ($K \times 10^{-3}$, г/(м^2 ч)) свинцового баббита БТ (PbSb15Sn10) с литием, натрием и калием в среде NaCl [10–13]

C, мас. %	Среда NaCl, мас. %					
	0.03%		0.3%		3.0%	
	$i_{кор}$, А/м^2	$K \times 10^3$, г/(м^2 ч)	$i_{кор}$, А/м^2	$K \times 10^3$, г/(м^2 ч)	$i_{кор}$, А/м^2	$K \times 10^3$, г/(м^2 ч)
0.0	0.56	21.64	0.75	28.98	0.90	34.78
1.0Li	0.48	18.55	0.48	25.91	0.82	31.70
1.0Na	0.48	18.16	0.66	25.50	0.81	31.30
1.0K	0.45	17.39	0.64	24.73	0.79	30.53
1.0Ba	0.38	14.68	0.57	22.03	0.72	27.82

Обозначения: C – содержание в баббите.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Арзамасов Б.Н., Макарова В.И., Мухин Г.Г. и др.* Материаловедение. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2003. 648 с.
2. *Семенов А.П.* Антифрикционные материалы: опыт применения и перспективы. Трение и смазка в машинах и механизмах. Машиностроение. 2007. № 12. С. 21.
3. *Хохлов Ю.Ю., Ковтунов А.И., Мямин С.В.* // Теплофизические и технологические аспекты повышения эффективности машиностроительного производства. Труды IV Международной научно-технической конференции. Тольятти. 2015. С. 48.
4. *Бешевли О.Б., Дуюн Т.А.* // Сб. тр. Всерос. совещания заведующих кафедрами материаловедения и технологии материалов. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. 2015. С. 29.
5. *Шалунов Е.П., Смирнов В.М., Илларионов И.Е.* // Современные технологии в машиностроении и литейном производстве. Матер. III междунар. научно-практической конференции. Чебоксары. 2017. С. 300.
6. *Потехин Б.А., Илюшин В.В., Христолюбов А.С.* // МиТОМ. 2009. № 8. С. 16.
7. *Орлина А.С., Круглова М.Г.* Конструирование и расчет на прочность поршневых и комбинированных двигателей: Т. 4. М.: Машиностроение, 1990. 289 с.
8. *Мизгарев А.С.* // Математические методы в технике и технологиях – ММТТ. 2019. Т. 9. С. 35.
9. *Никольский К.К.* Защита от коррозии металлических кабелей. М.: Связь, 1970. 170 с.
10. *Ганиев И.Н., Ходжаназаров Х.М., Ходжаев Ф.К.* // Вестн. казанского гос. технич. ун-та. им. А.Н. Туполева. 2022. № 1. С. 7.
11. *Ходжаназаров Х.М., Ганиев И.Н., Ходжаев Ф.К.* // Вестн. саратовского гос. технич. ун-та. 2022. № 1 (92). С. 86.
12. *Ганиев И.Н., Ходжаназаров Х.М., Ходжаев Ф.К., Одиназода Х.О.* // Вестн. Пермского национального исследовательского политех. ун-та. Химическая технология и биотехнология. 2022. № 1. С. 52.
13. *Ганиев И.Н., Ходжаназаров Х.М., Ходжаев Ф.К.* // Ползуновский вестн. ФГБОУ ВО “Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова”. 2022. № 1. С. 126.
14. *Chikova O.A., Sakun G.V., Tsepelev V.S.* // Rus. J. of Non-Ferrous Metals. 2016. V. 57. P. 580.
15. *Asiful H.S., El-Sayed M.S., Sohail M.A. et al.* // PLOS ONE 13 (5): e0197227. 8 May 2018.
16. *Osório W.R., Rosa D.M., Garcia A.* // Materials & Design 2012. № 34. P. 660.
17. *Osório W.R., Freitas E.S., Peixoto L.C. et al.* // J. Power Sour. 2012. № 207. P. 183.
18. *Ганиев И.Н., Окилов Ш.Ш., Эшов Б.Б. и др.* // Материаловедение. 2022. № 12. С. 33.
19. *Фрейман Л.И., Макаров В.А., Брыксин И.Е.* Потенциостатические методы в коррозионных исследованиях и электрохимической защите. Л.: Химия, Ленинград. отд. 1972. 238 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 12, с. 1783–1793

ЭЛЕКТРОХИМИЯ. ГЕНЕРАЦИЯ И АККУМУЛИРОВАНИЕ ЭНЕРГИИ ИЗ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

УДК 546.819-31 + 621.311.61

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОКРЫТИЙ ДИОКСИДА СВИНЦА С ЦЕЛЬЮ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ РЕЗЕРВНЫХ БЫСТРОАКТИВИРУЮЩИХСЯ ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА СИСТЕМЫ СВИНЕЦ–ХЛОРНАЯ КИСЛОТА–ДИОКСИД СВИНЦА

© 2023 г. П. А. Щеглов[a], Д. А. Самсонов[a,*], А. Б. Павленков[a], Т. Л. Кулова[b,], А. Ю. Рычагов[b], В. Н. Андреев[b], А. М. Скундин[b]**

[a]*Акционерное общество «Научно-производственное объединение “Прибор” имени С.С. Голембиовского», 117587, Москва, Россия*

[b]*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071, Москва, Россия*

***e-mail: d@samsonov-work.ru*

****e-mail: tkulova@mail.ru*

Поступила в редакцию 29.05.2023 г.
После доработки 29.05.2023 г.
Принята к публикации 09.06.2023 г.

Изучена связь разрядных характеристик резервных химических источников тока системы свинец–хлорная кислота–диоксид свинца с физико-химическими свойствами гальванических покрытий катодов диоксидом свинца, в том числе с фазовым составом и микроструктурой. Показано, что улучшение разрядных характеристик источников тока возможно при применении двуслойного покрытия диоксида свинца, состоящего из пористого наружного слоя и более плотного внутреннего слоя. Результаты подтверждены изготовлением и испытаниями опытных промышленных образцов миниатюрных резервных источников тока с улучшенными эксплуатационными характеристиками при пониженных температурах (время активации менее 30 мс, разрядная емкость ~200 мА мин/см^2, напряжение разряда на один элемент 1.8–1.2 В при температуре –50°С).

Ключевые слова: диоксид свинца, α-PbO_2, β-PbO_2, свинец, хлорная кислота, рентгенофазовый анализ, микроструктура, хронопотенциометрия, резервный химический источник тока, разрядные кривые, емкость, время активации

DOI: 10.31857/S0044453723120269, **EDN:** JGTRRF

ВВЕДЕНИЕ

В данной статье представлены результаты продолжения цикла работ, направленных на разработку быстроактивируемых миниатюрных резервных источников тока с повышенными эксплуатационными характеристиками.

Функционирование резервных химических источников тока, использующихся для генерирования электрической энергии в системах автономного электроснабжения, пожаротушения и экстренной сигнализации, происходит после их быстрой активации, заключающейся в заполнении межэлектродных пространств элементов электролитом. К этим источникам тока предъявляется комплекс особых требований, включающих длительный срок сохраняемости (более 15 лет), малое время активации (менее 50 мс), относительно стабильное напряжение (1.2–1.8 В на один элемент) при длительном времени работы (более 90 с) в широком диапазоне температур [1, 2].

В настоящее время для резервных химических источников тока широко используется электрохимическая система свинец–хлорная кислота–диоксид свинца. Основная проблема ее применения заключается в ухудшении функциональных характеристик в области низких температур (особенно от –40°С до –50°С). Обеспечение надежного функционирования специальной техники в данной области температур особенно актуально для реализации научно-технических аспектов государственной программы “Социально-экономическое развитие Арктической зоны Российской Федерации” [3, 4].

В ранее опубликованной авторами данной статьи работе [5] показано, что снижение времени активации источников тока до рекордных значений (менее 30 мс при температуре –50°С) воз-

можно с применением нанопористого покрытия катодов диоксидом свинца. Однако, открытым остался вопрос фазового состава катодных покрытий, а также оптимизации разрядных характеристик источников тока.

Фазовый состав материалов электродов на основе диоксида свинца является их важной характеристикой. В литературе имеются данные о различиях в свойствах кристаллических модификаций диоксида свинца (ромбической α- и тетрагональной β-PbO_2) и электродных материалов на их основе. В частности, β-PbO_2 обладает по сравнению с α-модификацией на порядок меньшим удельным электрическим сопротивлением (10^{-4} Ом см по сравнению с 10^{-3} Ом см) [6]. Обнаружено, что на электрохимическую активность катодных материалов на основе диоксида свинца положительно влияет наличие протонированных частиц (гидроксо- или аквагрупп) в структуре гелевой аморфной фазы, находящейся в порах или на поверхности кристаллов PbO_2. Материалы на основе β-PbO_2 обладают более высокой концентрацией и подвижностью ионов водорода, играющих большую роль в процессах электрохимического восстановления диоксида свинца [7–10]. Указанные структурные особенности определяют более высокую активность β-PbO_2 в электрохимических процессах, поэтому ее применение в качестве катодного материала источников тока некоторые авторы считают предпочтительным [11, 12]. В то же время, в некоторых работах выявлены преимущества α-PbO_2 в качестве материала покрытий электродов, в том числе из-за ее большей удельной разрядной емкости [13–15]. Кроме того, дискуссионным остается вопрос, являются ли требования к фазовому составу катодных материалов и их фазовой чистоте однозначно определяющими их качество функционирования.

Очевидно, функциональные свойства материалов с различным фазовым составом определяются не только электрохимическими свойствами индивидуальных кристаллических модификаций диоксида свинца, но и особенностями микроструктуры материалов, таких как размер и форма кристаллитов, плотность их упаковки, характер межкристаллитных контактов, а также химического состава и отклонения от стехиометрии [1, 8, 16]. Следовательно, с целью оптимизации функциональных характеристик источников тока целесообразно изучать фазовый состав электродных материалов, полученных в различных условиях, в неразрывной связи с комплексом других физико-химических свойств.

Целью данной работы является поиск возможности улучшения функциональных характеристик источников тока на основе электрохимической системы свинец–хлорная кислота–диоксид свинца при пониженной температуре. Достижение данной цели включает решение задач исследования фазового состава и микроструктуры покрытий диоксида свинца в зависимости от условий их получения и влияния физико-химических свойств покрытий катодов на разрядные характеристики резервных источников тока.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электроды для резервного химического источника тока изготавливали нанесением гальванических покрытий на стальную подложку – ленту марок 08, 08кп или 08пс ГОСТ 503-81, поверхность которой подготовлена по применяемой в промышленности технологии [17]. На подложку наносили гальванические покрытия на производственной линии, состоящей из гальванических ванн с рабочим объемом 200–250 литров и выпрямительных агрегатов Пульсар Про 240/12 (ООО “Навиком”, Россия). Свинец наносили катодным осаждением по стандартной технологии [17, 18], толщина покрытия составила 25–30 мкм. Перед нанесением диоксида свинца подложку предварительно подвергали анодному оксидированию или наносили подслой никеля по промышленной технологии [17], толщина оксидного или никелевого барьерного подслоя составила 3–5 мкм. Диоксид свинца наносили анодным осаждением из раствора на основе нитрата свинца при варьировании плотности тока (1, 2 или 5 А/дм^2), толщина покрытия составляла 55–65 мкм.

Фазовый состав нанесенных покрытий диоксида свинца исследовали непосредственно на стальных подложках методом рентгенофазового анализа (РФА). Регистрация дифрактограмм проведена в геометрии Брэгга-Брентано на дифрактометре EMPYREAN (PANalytical) с использованием CuK_α-излучения. Глубина проникновения пучка рентгеновских лучей составляла ~10 мкм. Для обработки дифрактограмм и идентификации фаз использовано программное обеспечение HighScore и база международного центра дифракционных данных (ICDD). Размер кристаллитов в полуколичественном приближении оценивали как размер области когерентности, который определяли по уширению наиболее интенсивных рефлексов на дифрактограммах методом Шеррера [19, 20].

Для разработки катодов источников тока с улучшенными характеристиками применено нанесение комбинированных двуслойных покрытий диоксида свинца с общей толщиной 55–65 мкм. Первый (внутренний) слой диоксида свинца нанесен при плотности тока 1 А/дм^2, второй (внешний) – при 5 А/дм^2 с различным отношением толщин внешнего и внутреннего слоев. Толщину покрытий определяли как разность между измеренной толщиной подложки с покры-

Таблица 1. Результаты характеризации покрытий диоксида свинца методом РФА в сопоставлении с ранее полученными результатами исследований

i, А/дм^2	Результаты РФА			Ранее полученные результаты [5]		
	Фазовый состав, %		d, нм	V, 10^{-4} см^3/г	η, В	τ, мс
	α-PbO_2	β-PbO_2				
1	34	66	15–20	8.5	0.4	75
2	30–34	66–70	4–15	62	0.3–0.5	60
5	0	100	4–13	130	0.1–0.3	18

Обозначения: i – плотность тока при нанесении покрытий, d – размер кристаллитов, V – удельный объем нанопор, η – перенапряжение в начальном периоде разряда при плотности тока 25 мА/см^2 и температуре –50°С, τ – время активации источника тока при температуре –50°С.

тиями и измеренной толщиной подложки, толщину отдельных слоев – как разность между измеренными толщинами подложки с покрытиями до и после нанесения каждого слоя. Измерения выполняли с помощью индикатора 1 МИГ ГОСТ 9696-82 или ИЧ-02 кл 0 ГОСТ 577-68 со стойкой С-11-28-125 × 125 или С-1У-8-160 × 100 ГОСТ 10197-70.

Морфология поверхности электродов с покрытиями диоксида свинца определена методом оптической микроскопии с применением фотомикроскопа отраженного света Neophot 21 (Carl Zeiss, Jena), оснащенного цифровым фотоаппаратом. Масштаб изображения определяли с помощью шкалы объект-микрометра ОМО ГОСТ 7513-75. Оптическое увеличение составляло ×1000. К отдельным фрагментам применено увеличение ×4000 (оптическое ×1000 и цифровое ×4).

Для оценки функционирования электродов при разряде применен метод хронопотенциометрии в гальваностатическом режиме с использованием двухэлектродной ячейки, в которой анодом являлся электрод с покрытием свинца, а катодом – электрод с покрытием диоксида свинца. Указанным методом исследованы электроды с покрытиями, полученными при различной плотности тока. Рабочая площадь поверхности электродов составляла 1 см^2. Электролитом служил водный раствор хлорной кислоты марки “ч.д.а.” ТУ 6-09-2878-84 с концентрацией 40%. Разряд проводили в стандартных условиях функционирования источника тока – при температуре –50°С (что соответствует нижнему температурному пределу эксплуатации) и плотности тока 25 мА/см^2 до конечного напряжения 1.2 В. Для оценки устойчивости функционирования катодов дополнительно выполнены измерения при температуре –55°С и плотности тока 75 мА/см^2. Измерения выполнены с помощью потенциостата-гальваностата Р-40Х (Electrochemical Instruments, Россия). Для термостатирования ячейку помещали в камеру тепла-холода КТХ 74-65/165 (ОАО “Смоленское СКТБ СПУ”, Россия).

Электроды с исследованными двуслойными покрытиями применены для изготовления опытных образцов миниатюрных резервных источников тока, состоящих из 8 последовательно соединенных электрохимических элементов и имеющих габаритные размеры: диаметр 15 мм, высота 18 мм. Испытания опытных образцов источников тока проведены аналогично работе [5]. Время активации определяли как промежуток времени от начала внешнего ударного воздействия на источник тока до достижения рабочего напряжения 10 В.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты исследований покрытий, полученных при различных значениях анодной плотности тока, методом РФА, приведенные на рис. 1–3 и в табл. 1, показали, что состав образцов, полученных при относительно малых значениях анодной плотности тока (1 и 2 А/дм^2), описывается двумя кристаллическими фазами: тетрагональный β-PbO_2 (платтнерит, файл базы данных ICDD № 00-041-1492) в качестве основной фазы и ромбический α-PbO_2 (скрутиниит, файл базы данных ICDD № 01-075-2416). Эти данные соответствуют результатам работ [11, 21, 22], согласно которым из нитратного электролита при отсутствии внешнего воздействия осаждается смесь модификаций α- и β-PbO_2. Для образцов, полученных при повышенной анодной плотности тока (5 А/дм^2), фазовый состав описывается только β-модификацией PbO_2. Для всех образцов β-PbO_2 сильно текстурирован в направлении (200). Это приводит к искажениям относительных интенсивностей рефлексов, вследствие чего оценка относительного содержания фаз (табл. 1) носит полуколичественный характер.

Если принять во внимание литературные данные [11, 12, 23], свидетельствующие о большей электрохимической активности фазы β-PbO_2 по сравнению с α-PbO_2, следует ожидать улучшенные разрядные характеристики для покрытий, полученных при повышенной плотности тока,

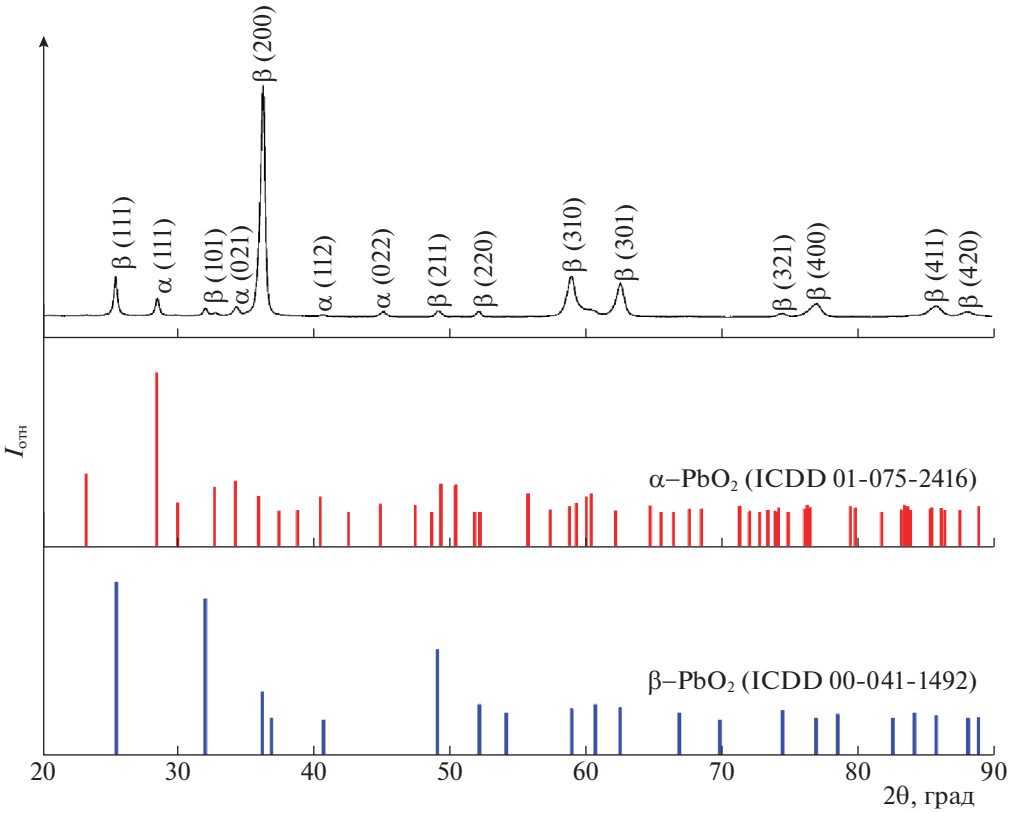


Рис. 1. Дифрактограмма образца покрытия диоксида свинца, полученного при плотности тока 1 А/дм^2 в сравнении с данными ICDD. $I_{отн}$ – относительная интенсивность.

которые по данным РФА состоят из однофазного β-PbO_2.

Согласно результатам оценки размеров кристаллитов для основной фазы (β-PbO_2), все исследованные покрытия катодов характеризуются их малым размером (4–20 нм), при этом формирование покрытия при повышенной плотности тока (более 1 А/дм^2) снижает их размер. Этот результат также позволяет прогнозировать повышение токовых разрядных характеристик катодов, покрытия которых получены при увеличенной плотности тока.

Однако, фазовый состав и размер кристаллитов являются лишь одними из факторов, влияющих на функциональные характеристики материала. В ранее опубликованной статье [5] было показано, что изменение условий гальванического осаждения диоксида свинца также приводит к изменению химического состава поверхности и пористости электродов. В частности, увеличение плотности тока позволяет получать покрытия с увеличенным содержанием гелевой фазы, содержащей оксогидроксосоединения свинца, а также с увеличенным содержанием нанопор (с радиусом до 100 нм), что благоприятно сказывается на кинетических параметрах электродного процесса, уменьшает перенапряжение при разряде и позволяет существенно снизить время активации источников тока.

Результаты исследования электродов методом хронопотенциометрии (рис. 4, табл. 2) при минимальной температуре эксплуатации источников тока (–50°C) позволяют выявить различия в разрядных характеристиках электрохимических элементов системы свинец–хлорная кислота–диоксид свинца с катодами, покрытия которых получены при различной плотности тока и обладают различными физико-химическими свойствами.

Покрытия диоксида свинца, полученные при повышенной плотности тока (5 А/дм^2), обеспечивают наибольшее напряжение в начальный период разряда системы, демонстрируя при этом, однако, относительно малые значения времени разряда и емкости. После разряда в электрохимической ячейке наблюдается заметное количество катодного шлама (в виде мелкого порошка черного цвета). Очевидно, пористая мелкокристаллическая структура рассматриваемого покрытия характеризуется менее плотными межкристаллитными контактами, что приводит к потере целостности структуры покрытия катода при растворении кристаллитов

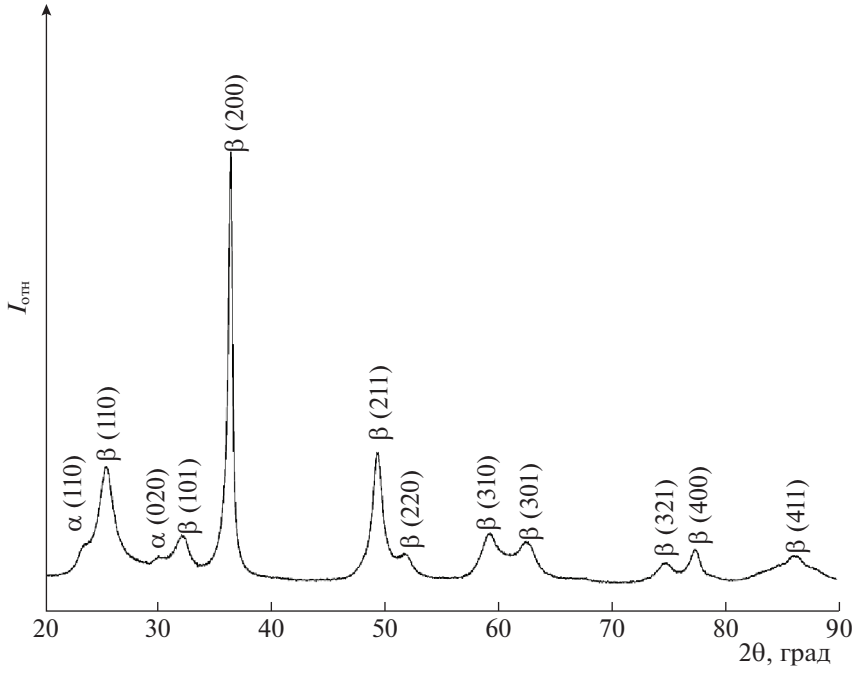


Рис. 2. Дифрактограмма образца покрытия диоксида свинца, полученного при плотности тока 2 А/дм^2.

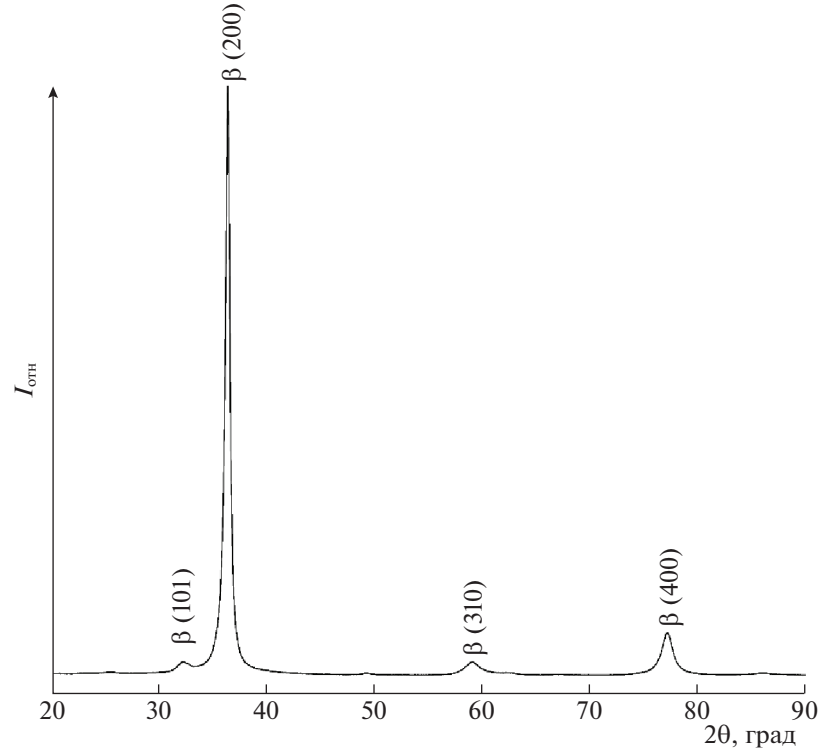


Рис. 3. Дифрактограмма образца покрытия диоксида свинца, полученного при плотности тока 5 А/дм^2.

диоксида свинца в ходе разряда. Кроме того, пористая структура покрытия способствует возникновению электрических контактов подложки с электролитом через систему сообщающихся и заполненных электролитом пор и образованию короткозамкнутых гальванических элемен-

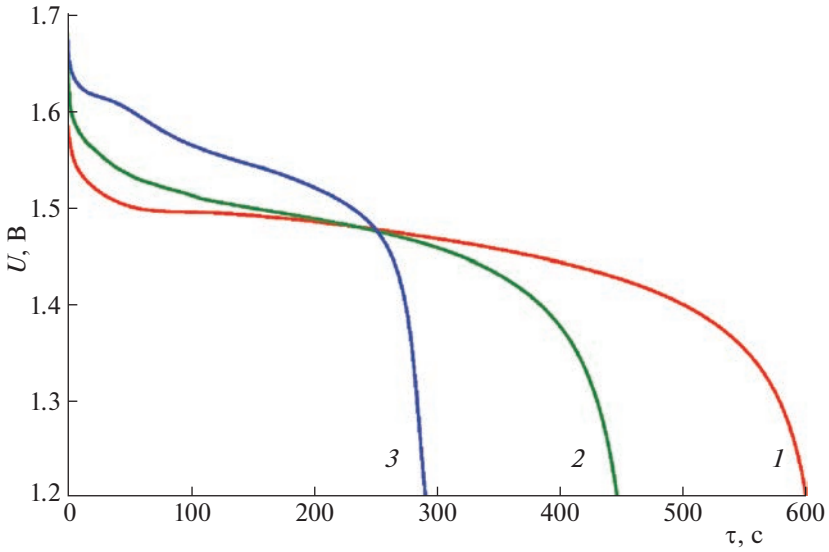


Рис. 4. Хронопотенциометрические кривые разряда при температуре −50°С электрохимических элементов системы свинец–хлорная кислота–диоксид свинца с катодами, покрытия которых получены при различной плотности тока: *1* – 1, *2* – 2, *3* – 5 А/дм^2. *U* – напряжение, τ – время.

тов $Fe/HClO_4/PbO_2$, что приводит к снижению напряжения в процессе разряда и уменьшению полезной емкости и времени разряда.

Покрытия диоксида свинца, полученные при малой плотности тока (1 А/дм^2), обеспечивают наибольшие значения времени разряда и емкости. Однако, в этом случае напряжение в начальный период разряда системы заметно меньше, что согласуется с ранее обнаруженными высокими значениями перенапряжения для данных покрытий [5].

Из анализа полученных результатов следует, что с целью повышения напряжения при разряде и снижения времени активации источников тока наиболее выгодным является использование однофазных нанокристаллических покрытий β-PbO_2 с повышенной пористостью, полученных при повышенной плотности тока. Однако с целью повышения емкости и времени работы источников тока благоприятным является использование более плотных покрытий, полученных при пониженной плотности тока.

Таблица 2. Разрядные характеристики при температуре −50°С системы свинец–хлорная кислота–диоксид свинца с катодами, покрытия которых получены при различной плотности тока

i, А/дм^2	U_0, В	*C*, мА мин/см^2	α, %
1	1.58	250	50
2	1.63	186	37
5	1.67	121	24

Обозначения: *i* – плотность тока при нанесении покрытий, U_0 – начальное напряжение разряда, *C* – удельная емкость, α – доля от теоретической емкости.

Результаты позволяют предложить использование комбинированных двуслойных покрытий диоксида свинца для оптимизации функциональных характеристик источников тока, состоящих из первого более плотного слоя, нанесенного на подложку с подслоем, и внешнего электрохимически активного нанопористого слоя, обеспечивающего быструю активацию электрохимической системы. Данный подход основан на предположении о независимом аддитивном вкладе отдельных слоев покрытия в функционирование катодов. Для проверки правильности и эффективности данного подхода, а также выбора относительных толщин отдельных слоев изготовлена серия образцов катодов, в которых первый слой диоксида свинца наносили при плотности тока 1 А/дм^2, второй – при 5 А/дм^2 (табл. 3).

Результаты характеризации морфологии поверхности изготовленных катодов методом оптической микроскопии представлены на рис. 5. Все полученные покрытия характеризуются высокой сплошностью и отсутствием отслоений. Морфология поверхности катода с диоксидом свинца, осажденным при значении плотности тока 1 А/дм^2, состоит из блоков пирамидальной формы со средним размером 6–10 мкм, с хорошо различимыми гранями. Нанесение второго слоя диоксида свинца при значении плотности тока 5 А/дм^2 существенно меняет микроструктуру поверхности катода. На поверхности внешнего слоя, образованного из агрегатов мелких ча-

стиц, появляется совокупность выпуклостей, углублений и вздутий. Характерный размер выпуклостей увеличивается от 5–10 мкм до 15–40 мкм при увеличении толщины внешнего слоя от 19 до 41 мкм. При толщине внешнего слоя 33 мкм и более на поверхности появляются дефекты в виде сетки трещин субмикронной толщины. Для внешнего слоя с наибольшей толщиной (41 мкм) характерно наличие заметной пористости; на поверхности хорошо различимы открытые поры.

Данные хронопотенциометрии (рис. 6, табл. 3) и результаты испытаний опытных образцов источников тока (рис. 7) подтверждают высокий уровень разрядных характеристик электрохимических элементов, состоящих из катодов с комбинированными двуслойными покрытиями диоксида свинца.

Несмотря на некоторое снижение удельной емкости по сравнению с однослойным покрытием, нанесенным при плотности тока 1 А/дм^2, наилучший результат по напряжению в начальный период разряда и по времени активации источника тока при приблизительно равной суммарной толщине достигается для двуслойного покрытия с наибольшей толщиной внешнего слоя (41 мкм). Результаты испытаний также указывают на возможность функционирования электрохимических элементов с разработанным покрытием катодов при понижении температуры до –55°С или в режиме трехкратно повышенной плотности тока (75 мА/см^2), что увеличивает надежность и функциональные возможности источника тока по температурному диапазону эксплуатации и номинальному режиму разряда. Сравнение с литературными данными подтверждает сделанный вывод об улучшении функциональных характеристик. При использовании аналогичной электрохимической системы достигнута удельная емкость разряда 91 мА мин/см^2 при температуре –30°С и плотности тока разряда 60 мА/см^2, напряжение разряда при этом составило около 1.2 В, время активации – 500 мс [11]. При использовании родственной электрохимической системы $Pb/HBF_4/PbO_2$ достигнуто время активации 29–45 мс при нижней границе исследованного температурного интервала, составляющей –32°С [24].

Выполненные исследования микроструктуры отдельных слоев и функционирования электродов при разряде позволяют построить модель структуры разработанного покрытия катодов источников тока, которая представлена на рис. 8. Слоистая структура покрытия состоит из барьерного подслоя, нанесенного анодным оксидированием стальной подложки или катодным осаждением склонного к анодной пассивации никеля, и двух слоев диоксида свинца: плотного внутреннего и пористого внешнего. Функциональная роль барьерного подслоя состоит в предотвращении контактной коррозии стальной подложки под воздействием диоксида свинца, а также в обеспечении хорошей адгезии покрытия к подложке. Внутренний слой диоксида свинца, характеризующийся пониженной пористостью, препятствует возникновению электрического контакта между электролитом и подложкой в процессе разряда и уменьшает саморазряд электрода. Внешний слой диоксида свинца, характеризующийся повышенной пористостью и уменьшенным размером кристаллитов, обеспечивает разряд электрода с минимальным перенапряжением. Минимальное время активации источника тока с такими электродами может быть объяснено не только благоприятными кинетическими параметрами процесса разряда электрода на пористом слое покрытия, обладающим повышенной удельной площадью поверхности, но и ускорением процесса смачивания катодов электролитом при активации. Возможно, положительную роль при этом играют не только система нанопор, но и крупные субмикронные поры, образованные дефектами покрытий в виде трещин и облегчающие доступ электролита к порам, находящимся в более глубоких слоях покрытия.

Таблица 3. Разрядные характеристики системы свинец–хлорная кислота–диоксид свинца с катодами, имеющими двуслойное покрытие диоксидом свинца

l, мкм		Условия испытаний		U_0, В	C, мА мин/см^2	α, %
1-й	2-й	i, мА/см^2	T, °С			
42	19	25	–50	1.64	215	43
31	33	25	–50	1.63	223	44
18	41	25	–50	1.66	198	39
		75	–50	1.60	98	20
		25	–55	1.58	159	32

Обозначения: l – толщина слоев покрытия, U_0 – начальное напряжение разряда, C – удельная емкость, α – доля от теоретической емкости.

Таким образом, в результате сопоставления фазового состава и микроструктуры покрытий катодов диоксидом свинца, полученных в различных условиях, с разрядными характеристиками при их функционировании в системе свинец–хлорная кислота–диоксид свинца выявлено, что при пониженных температурах наилучшими характеристиками по критериям наибольшего напряжения разряда и минимального времени активации обладают пористые покрытия, фазовый состав которых представлен кристаллической модификацией β-PbO_2 без примесей других фаз. Наилучшими характеристиками по критериям

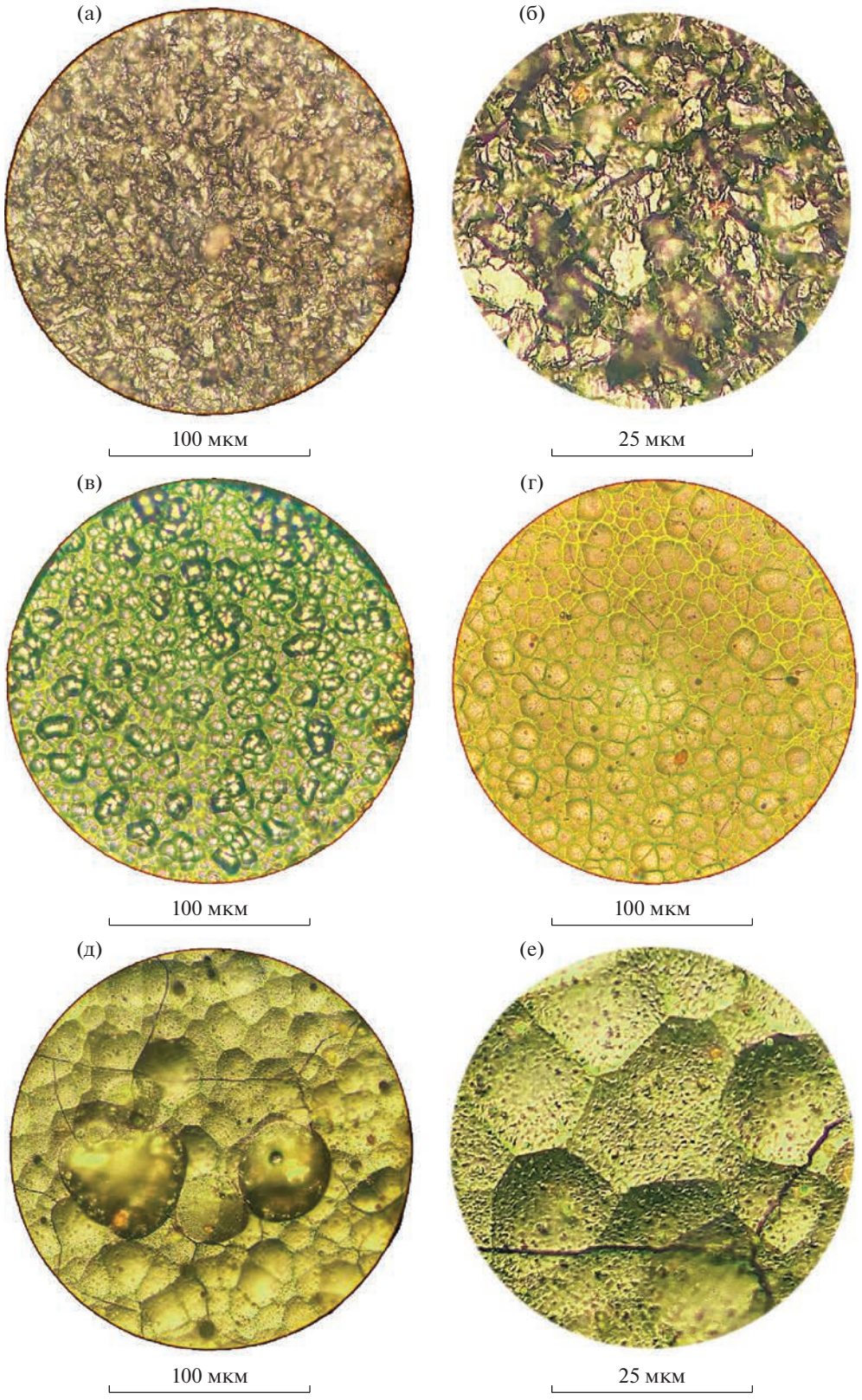


Рис. 5. Микрофотографии поверхности катодов с покрытиями диоксида свинца: а – однослойное покрытие, осажденное при значении плотности тока 1 А/дм^2; б – то же, увеличенный фрагмент; в–е – двуслойные покрытия с внешним слоем, осажденным при значении плотности тока 5 А/дм^2, с различной толщиной: в – 19 мкм; г – 33 мкм; д – 41 мкм; е – 41 мкм, увеличенный фрагмент.

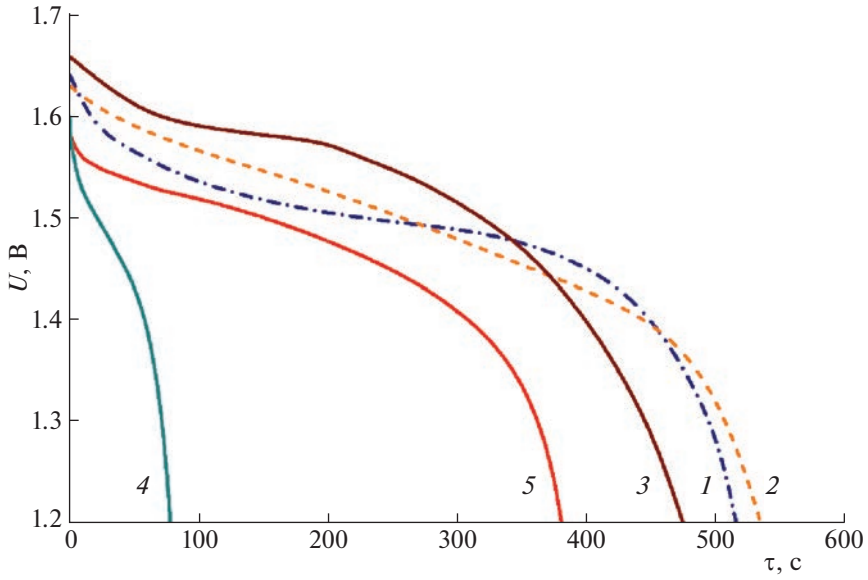


Рис. 6. Хронопотенциометрические кривые разряда электрохимических элементов системы свинец–хлорная кислота–диоксид свинца с катодами с двуслойными покрытиями. Толщина второго слоя: *1* – 19 мкм; *2* – 33 мкм; *3*, *4*, *5* – 41 мкм. Температура испытания: *1*, *2*, *3*, *4* – минус 50°С; *5* – минус 55°С. Плотность тока разряда: *1*, *2*, *3*, *5* – 25 мА/см^2; *4* – 75 мА/см^2.

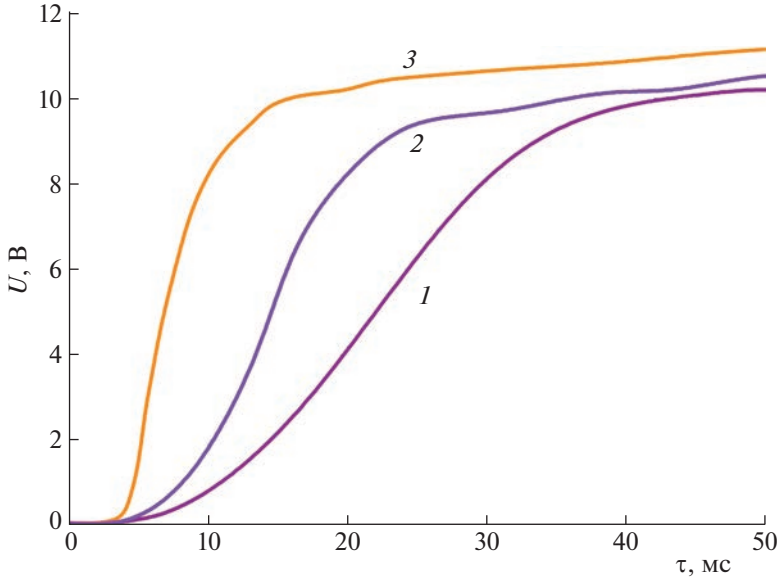


Рис. 7. Начальные участки кривых разряда при температуре –50°С опытных образцов источника тока, изготовленных с применением катодов с двуслойными покрытиями диоксида свинца. Толщина второго слоя: *1* – 19 мкм; *2* – 33 мкм; *3* – 41 мкм.

наибольшей разрядной емкости и продолжительности разряда обладают плотные покрытия, фазовый состав которых представлен смесью кристаллических модификаций α-PbO_2 и β-PbO_2.

По мнению авторов статьи, по результатам РФА невозможно однозначно утверждать, что фазовый состав покрытий является главной определяющей характеристикой, от которой зависят разрядные характеристики катодов. Фазовый состав покрытий может быть использован как дополнительный критерий их качества наряду с микроструктурой, химическим составом и другими физико-химическими характеристиками. Результаты исследований позволяют обосновать использование двуслойных комбинированных покрытий катодов диоксидом свинца, состо-

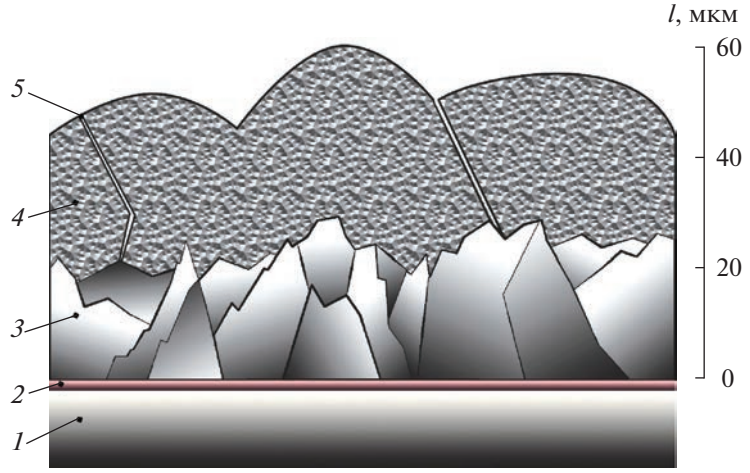


Рис. 8. Модель слоистой структуры катода с покрытием диоксидом свинца: *1* – стальная подложка, *2* – барьерный слой, *3* – внутренний плотный слой диоксида свинца, *4* – внешний пористый слой диоксида свинца, *5* – трещины субмикронной толщины.

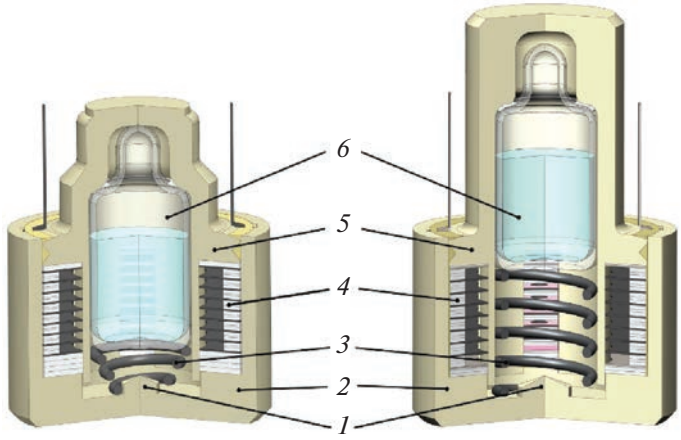


Рис. 9. Варианты конструктивной схемы резервного источника тока: *1* – накольник, *2* – корпус, *3* – пружина, *4* – блок элементов, *5* – колпачковый кожух, *6* – стеклянная ампула с электролитом.

ящих из внутреннего плотного и внешнего пористого слоя. Использование этих покрытий в резервных источниках тока (на рис. 9 приведены варианты конструктивной схемы резервного источника тока) позволяет достичь улучшенных эксплуатационных характеристик, в том числе: разрядная емкость ~200 мА мин/см^2, напряжение разряда на один элемент 1.8–1.2 В, время активации менее 30 мс при температуре –50°С.

Разработанные покрытия, технология их нанесения и методики контроля физико-химических свойств внедрены в АО «НПО “Прибор” имени С.С. Голембиовского», что позволило создать промышленное производство миниатюрных быстроактивируемых резервных источников тока с рекордно малым временем активации, стабильно функционирующих в области пониженных температур.

Авторы выражают благодарность главному металлургу Ю.М. Сидорову и ведущим инженерам-химикам С.Г. Кокоревой и С.Н. Кричевцовой (АО «НПО “Прибор” имени С.С. Голембиовского») за содействие во внедрении разработки в промышленное производство.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bagotsky V.S., Skundin A.M., Volfkovich Yu.M.* Electrochemical Power Sources: Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors, Hoboken, N.J.: John Willey & Sons, Inc, 2015. 400 p.

2. Handbook of Batteries / Editors D. Linden and T.B. Reddy. New York, Chicago, etc.: McGraw-Hill, 2002. 1453 p.
3. Постановление Правительства Российской Федерации № 484 от 30.03.2021 г. об утверждении государственной программы Российской Федерации "Социально-экономическое развитие Арктической зоны Российской Федерации". Дата опубликования 02.04.2021 на сайте publication.pravo.gov.ru, номер опубликования 0001202104020037. URL: http://publication.pravo.gov.ru/Document/View/0001202104020037
4. *Бузник В.М., Каблов Е.Н.* // Вестн. РАН. 2017. Т. 87. № 9. С. 827. [*Buznik V.M., Kablov E.N.* // Herald of the Russian Academy of Sciences. 2017. V. 87. № 5. P. 397.]
5. *Щеглов П.А., Самсонов Д.А., Павленков А.Б. и др.* // Электрохимия. 2023. В печати.
6. *Mindt W.* // J. Electrochem. Soc. 1969. V. 116. № 8. P. 1076.
7. *Рахмани Л., Фитас Р., Мессаи А., Айеш А.И.* // Электрохимия. 2019. Т. 55. № 7. С. 832. [*L. Rahmani, R. Fitas, A. Messai, and A. I. Ayesh*. Russ. J. Electrochem., 2019, V. 55. P. 643]
8. *Pavlov D.* Lead-Acid Batteries: Science and Tecnology: A Handbook of Lead-Acid Battery Technology and Its Influence on the Product, 2nd Edition. Amsterdam, Oxford, Cambridge: Elsevier, 2017. 720 p.
9. *Pavlov D.* // J. Power Sources. 1992. V. 40. P. 169.
10. *Pavlov D.* // J. Electrochem. Soc. 1992. V. 139. № 11. P. 3075.
11. *Шпекина В.И.* Разработка технологии электроосаждения диоксида свинца на различные подложки в ультразвуковом поле. Дис... канд. техн. наук. Саратов, ФГБОУ ВО "Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.". 2016. 136 с. [*Shpekina V.I.* Development of technology of electrodepotion of lead dioxide onto various substrates in ultrasouic field. Dissertation. Saratov, The Saratov State Technical University named after Gagarin Yu.A. (in Russian), 2016, 136 p.].
12. *Dodson V.H.* // J. Electrochem. Soc. 1961. V. 108. № 5. P. 406–412.
13. *Rüetschi P.* // J. Electrochem. Soc. 1992. V. 139. № 5. P. 1347–1351.
14. *Антонов А.В.* // Вестн. национ. техн. ун-та Харьковский политех. институт. Харьков. (Вісник НТУ "ХПІ"). 2013, № 47 (1020). С. 15.
15. *Михайленко В.Г., Антонов А.В.* // Гальванотехника и обработка поверхности. 2014. Т. 22. № 2. С. 29.
16. *Li X., Pletcher D., Walsh F.C.* Electrodeposited lead dioxide coatings // Chem. Soc. Rev. 2011. V. 40. P. 3879.
17. ГОСТ 9.305-84. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Операции технологических процессов получения покрытий: межгосударственный стандарт: издание официальное. М.: ИПК Изд-во стандартов, 2003. [GOST 9.305-84. Unified system of corrosion and ageing protection. Metal and non-metal inorganic coatings. Technological process operations for coating production: interstate standard: official publication (in Russian). Moscow, 2003].
18. *Горбачев Н.В., Горбачева Е.Ю., Соловьева Н.Д., Краснов В.В.* // Электрохим. энергетика. 2011. Т. 11. С. 154 [*Gorbachev N.V., Gorbacheva E.Yu., Solov'eva N.D., Krasnov V.V.* // Elektrokhim. Energetika (in Russian). 2011. V. 11. P. 154].
19. *Holzwarth U., Gibson N.* The Scherrer equation versus the "Debye- Scherrer equation" // Nature Nanotechnology. 2011. V. 6. P. 534.
20. *Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А.* Рентгенографический и электронно-оптический анализ. М.: МИСИС, 1994. 328 с.
21. *Tabat S., Nowacki A., Szcześniak B.* // J. Power Sources. 1990. V. 31. P. 339.
22. *Velichenko A.B., Amadelli R., Benedetti A. et al.* // J. Electrochem. Soc. 2002. V. 149. № 9. P. C445.
23. *Киселева И.Г., Кабанов Б.Н.* // Докл. АН СССР. 1958. Т. 122. № 6. С. 1042.
24. *Yoon S.-H., Son J.-T., Oh J.-S.* // J. Power Sources. 2006. V. 162. P. 1421.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 12, с. 1794–1800

ФОТОХИМИЯ, МАГНЕТОХИМИЯ, МЕХАНОХИМИЯ

УДК 544.526.2

ФОТОИНДУЦИРОВАННАЯ ДЕСТРУКЦИЯ КОМПЛЕКСНЫХ ЦИАНИДОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КВАЗИМОНОХРОМАТИЧЕСКОГО УФС-ИЗЛУЧЕНИЯ KrCl-ЭКСИЛАМПЫ (222 нм)

© 2023 г. А. А. Батоева[a],*, Б. А. Цыбикова[a], М. Р. Сизых[a]

[a] *Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ, Россия*

**e-mail: abat@binm.ru*

Поступила в редакцию 24.04.2023 г.
После доработки 19.06.2023 г.
Принята к публикации 21.06.2023 г.

Изучены кинетические закономерности фотохимического окисления устойчивых цианистых соединений – комплексных цианидов (на примере гексацианоферратов), с персульфатом (окислительная система {УФ/$S_2O_8^{2-}$}), пероксидом водорода (окислительная система {УФ/H_2O_2}) при воздействии квазимонохроматического УФС-излучения KrCl-эксилампы (222 нм). По эффективности и скорости процесса деструкции целевого соединения рассмотренные окислительные системы можно выстроить в следующий ряд {УФ/$S_2O_8^{2-}$} > {УФ/H_2O_2} > {УФ}. Эффективная деструкция гексацианоферратов при микромолярных концентрациях (≤47 мкМ) до нетоксичных и биоразлагаемых соединений в комбинированной системе {УФ/$S_2O_8^{2-}$} обусловлена высокой окислительной способностью активных форм кислорода, образующихся вследствие фотолиза персульфата.

Ключевые слова: гексацианоферраты, персульфат, пероксид водорода, KrCl-эксилампа, фотолиз, деструкция, активные формы кислорода

DOI: 10.31857/S004445372312004X, **EDN:** TMLPWJ

Жесткие требования экологического и экономического характера диктуют настоятельную необходимость создания новых технологий, которые могли бы стать реальной альтернативой существующим при организации безотходных или малоотходных технологических схем, дающих наибольший экологический эффект.

Усовершенствованные процессы окисления продолжают оставаться предметом многочисленных исследований из-за их высокой эффективности в удалении трудноокисляемых (биорезистентных) органических загрязнителей, в том числе и микрополлютантов [1–4].

В последнее десятилетие интенсивно развиваются комбинированные фотохимические методы с использованием экологически безопасных окислителей – неорганических пероксосоединений, являющихся прекурсорами активных форм кислорода – высокореакционноспособных кислородсодержащих радикалов [5–8].

Для проведения фотохимических процессов применяют различные источники излучения (от коротковолновой УФ до видимой области спектра). Большой интерес представляют современные источники УФ-излучения – эксилампы на эксимерных и эксиплексных молекулах, испускающие квазимонохроматический свет [9, 10]. Такие источники рассматриваются как возможная альтернатива традиционным ртутным лампам и обладают такими преимуществами как большая энергия фотона (3.5–10 эВ), узкая полоса излучения, отсутствие ртути. В настоящее время в мировой литературе достаточно много данных по использованию эксиламп для инициирования либо активации радикально-цепных реакций фотохимического окисления микрополлютантов органической природы [11–14], недавно опубликованы результаты исследования по окислительной деструкции неорганических нелетучих серосодержащих соединений (на примере тиоцианатов) [15], но практически отсутствуют работы по использованию эксиламп в процессах окисления устойчивых комплексных цианидов, в частности гексацианоферратов.

Гексацианоферраты (ГЦФ) ($[Fe(CN)_6]^{4-}$ и $[Fe(CN)_6]^{3-}$) являются одними из приоритетных экотоксикантов цианидсодержащих производственных сточных вод, прежде всего обогатительных и гидрометаллургических переделов золотоизвлекательных фабрик, поскольку тяжело под-

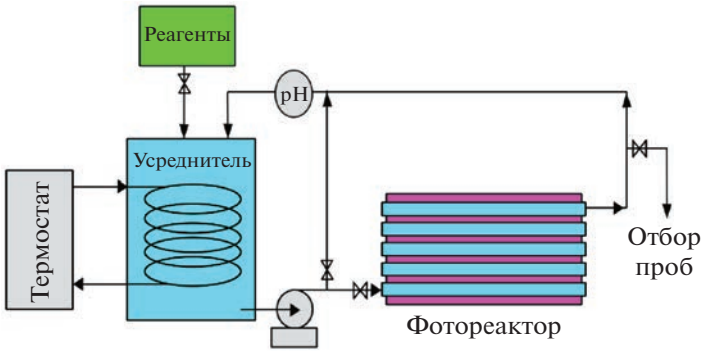


Рис. 1. Схема экспериментальной установки с проточным трубчатым фотореактором.

даются окислению озоном, пероксидом водорода и даже хлорированию [16, 17], что и обуславливает необходимость разработки эффективного метода их обезвреживания и нейтрализации в отработанных технологических растворах, сточных и оборотных водах перед сбросом или их повторным использованием.

Цель данной работы – исследование кинетических закономерностей процессов фотохимического окисления токсичных неорганических загрязнителей – устойчивых цианистых соединений (на примере гексацианоферратов) в комбинированных окислительных системах, базирующихся на использовании генерируемых *in situ* активных форм кислорода (АФК), при воздействии монохроматического УФС-излучения KrCl-эксилампы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводились на модельных водных растворах гексацианоферрата калия $K_3Fe(CN)_6$ с исходной концентрацией 0.047–2.35 мМ (10–500 мг/л) в щелочной среде, при pH 11. В экспериментах использовали реактивы (гексацианоферрат калия, персульфат калия, пероксид водорода и др.) марки “х.ч.” (АО “Химреактивснаб”, г. Уфа). Для приготовления растворов использовали дистиллированную воду (χ = 2 мкСм/см). Для корректировки pH использовали 1% раствор NaOH.

Эксперименты по фотохимической деструкции гексацианоферратов (ГЦФ) осуществляли в динамических условиях на установке (рис. 1), включающей трубчатый фотореактор с термостатированием (22 ± 2°C), источник квазимонохроматического УФС-излучения – KrCl-эксилампу барьерного разряда (модель KrCl_BD_P, ООО “Эксилампы”, г. Томск), излучающую в узкой спектральной полосе с максимумом 222 нм (полушириной 2–15 нм), перистальтический насос с регулируемой подачей потока, стеклянный резервуар-усреднитель. Скорость обрабатываемого раствора (V = 400 мл) составляла 0.5 л/мин. Потребляемая мощность электрической энергии KrCl-эксилампы (замеренная Energymonitor Voltcraft EM-3000) составила 23 Вт. Интенсивность поглощенного излучения KrCl-эксилампы, определенная методом химической актинометрии с атразином [18], равна 0.43 мВт/см^2.

Определение концентрации ГЦФ и продуктов их деструкции – простых цианидов, проводили в соответствии с аттестованными методиками [19, 20]. Относительная погрешность их определения не превышала ±10%.

Эффективность процесса фотодеструкции оценивали по изменению концентрации ГЦФ в обрабатываемом растворе по формуле:

$$Э\,(\%) = \left(1 - \frac{C_\tau}{C_0}\right) \times 100,$$

где C_0 и C_τ исходная и в момент времени τ (мин) концентрация ГЦФ соответственно.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сравнительная оценка окислительных систем $\{УФ/S_2O_8^{2-}\}$ *и* $\{УФ/H_2O_2\}$

На первом этапе исследований проведена экспериментальная серия по сравнительной оценке эффективности деструкции ГЦФ при прямом фотолизе (УФ), в “темновых” реакциях с окислителями и в комбинированных окислительных системах $\{УФ/S_2O_8^{2-}\}$, $\{УФ/H_2O_2\}$.

Установлено, что ГЦФ не устойчивы к воздействию УФС-излучения KrCl-эксилампы. Так, при исходной концентрации ГЦФ 0.47 мМ при прямом фотолизе через 60 минут экспозиции степень их деструкции достигает 45%. В “темновых” условиях реакции взаимодействия ГЦФ с окислителями – персульфатом и пероксидом водорода, протекают достаточно медленно, через 60 минут экспозиции эффективность процесса составила 35 и 7% соответственно.

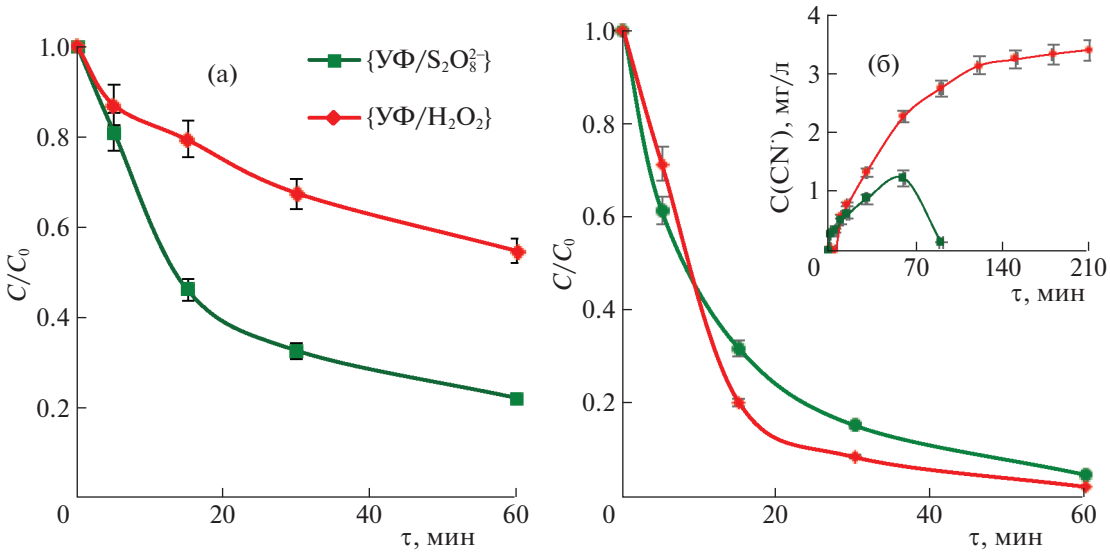


Рис. 2. Кинетика фотодеструкции ГЦФ, образования и расходования цианид-ионов (врезка) в окислительных системах {УФ/$S_2O_8^{2-}$} и {УФ/H_2O_2}: а – [ГЦФ] = 0.47 мМ, б – [ГЦФ] = 0.047 мМ; [окислитель] : [ГЦФ]= 10 : 1.

В комбинированных окислительных системах {УФ/$S_2O_8^{2-}$} и {УФ/H_2O_2} наблюдается рост скорости реакций окисления целевого соединения (рис. 2а). При воздействии УФС-излучения KrCl-эксилампы происходит фотоактивация пероксосоединений с образованием более высокореакционноспособных вторичных окислителей – кислородсодержащих радикалов [21, 22]:

$$^{-}SO_3{-}O{-}O{-}SO_3^{-} \xrightarrow{h\nu} 2SO_4^{\bullet -}, \quad (1)$$

$$H{-}O{-}O{-}H \xrightarrow{h\nu} 2HO^{\bullet}. \quad (2)$$

При этом более высокая степень деструкции (77.3%) достигается в системе {УФ/$S_2O_8^{2-}$}. Преимущества фотохимического окисления в системах {УФ/$S_2O_8^{2-}$} по сравнению с {УФ/H_2O_2} также отмечены в исследованиях по фотодеструкции устойчивых органических загрязнителей: бисфенола А [23], азокрасителя Asid Orange 7 [24], β-лактамного антибиотика цефтриаксона [13].

Известно, что молярный коэффициент экстинкции персульфата в коротковолновой УФС-области спектра многократно выше, чем у пероксида водорода [25]. Этим обусловлена более высокая скорость его фотоактивации излучением KrCl-эксилампы (222 нм). При этом образующиеся *in situ* вторичные окислители – сульфатные анион-радикалы $SO_4^{\bullet -}$ (E^0 = 2.5–3.1 В, $\tau_{1/2}$ = 30–40 мкс) имеют более высокий окислительный потенциал и длительный период полураспада по сравнению с гидроксильными радикалами $^{\bullet}OH$ (E^0 = 1.8–2.7 В, $\tau_{1/2}$ = 20 нс) [26].

Кроме того, в щелочной среде возможна “щелочная” активация персульфата с образованием сульфатных $SO_4^{\bullet -}$ и супероксидных $O_2^{\bullet -}$ анион-радикалов:

$$2S_2O_8^{2-} + 2H_2O \xrightarrow{HO^-} \xrightarrow{HO^-} 3SO_4^{2-} + SO_4^{\bullet -} + 4H^+ + O_2^{\bullet -} \text{ [27]} \quad (3)$$

и образование гидроксильных радикалов:

$$SO_4^{\bullet -} + H_2O \rightarrow {}^{\bullet}OH + SO_4^{2-} + H^+, \quad k_4 = 9.4\times10^3\ M^{-1}\ c^{-1}\ [28], \quad (4)$$

$$SO_4^{\bullet -} + OH^- \rightarrow SO_4^{2-} + {}^{\bullet}OH, \quad k_5 = (4.6–8.3)\times10^7\ M^{-1}\ c^{-1}\ [29]. \quad (5)$$

При более низкой исходной концентрации ГЦФ (0.047 мМ) характер кинетических кривых деструкции ГЦФ в комбинированных окислительных системах {УФ/$S_2O_8^{2-}$} и {УФ/H_2O_2} практически идентичен. Через 60 мин экспозиции в обеих окислительных системах степень деструкции ГЦФ достигает 98% (рис. 2б).

Однако экспериментально установлено, что лимитирующей стадией процесса глубокой деструкции ГЦФ является окисление цианид-ионов – основных токсичных продуктов, и природа окислителя существенно влияет на кинетику их накопления и расходования (рис. 2б).

Так, в комбинированной системе {УФ/$S_2O_8^{2-}$} происходит практически полная фотохимическая деструкция комплекса $[Fe(CN)_6]^{3-}$ путем замещения молекулами воды (гидроксильными ионами)

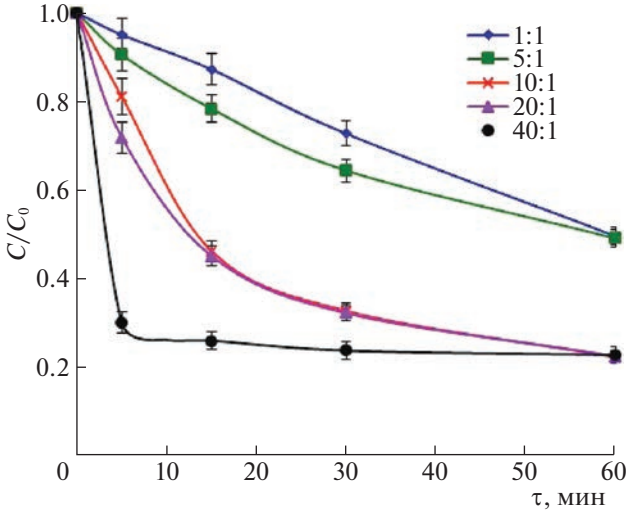


Рис. 3. Влияние концентрации персульфата на процесс фотодеструкции ГЦФ в комбинированной системе {УФ/$S_2O_8^{2-}$} при [ГЦФ] = 0.47 мМ.

цианид-ионов и выход их из внутренней сферы. Это многоступенчатый процесс, включающий множество элементарных реакций [30], который укрупненно можно описать следующим образом:

$$[Fe(CN)_6]^{3-} + H_2O \xrightarrow{h\nu} [Fe(CN)_5H_2O]^{2-} + CN^-, \quad (6)$$

$$[Fe(CN)_5H_2O]^{2-} + 2H_2O \xrightarrow{h\nu} \xrightarrow{h\nu} 2Fe(OH)_3^- + 5CN^- + 3H^+. \quad (7)$$

Далее с участием образующихся *in situ* АФК происходит эффективное окисление токсичных свободных цианидов до менее токсичных и биоразлагаемых продуктов – цианатов, в свою очередь, окисляющихся до ионов аммония, нитритов, нитратов и диоксида углерода [16, 29, 30]. Необходимо отметить, что полученные результаты хорошо коррелируют с результатами, полученными при сравнении окислительных систем {УФ/$S_2O_8^{2-}$} и {УФ/H_2O_2} при фотодеструкции органических субстратов [31]. Так, наблюдалась более высокая скорость разложения интермедиатов до нетоксичных продуктов при окислении бензофенона-3 [32]. Путем измерения ингибирования люминесценции бактерий *Vibrio fischeri* при той же молярной концентрации окислителей уровни токсичности снижались почти до нуля через 30 и 8 мин в {УФ/H_2O_2} и {УФ/$S_2O_8^{2-}$}, соответственно.

Таблица 1. Влияние концентрации $S_2O_8^{2-}$ на процесс фотодеструкции ГЦФ в комбинированной системе {УФ/$S_2O_8^{2-}$}

[$S_2O_8^{2-}$], мМ	W_0, мкМ мин$^{-1}$	$Э$, %
0.47	3.04	50.4
2.35	8.91	50.9
4.70	17.86	77.3
9.4	26.48	77.3
18.8	65.80	77.3

Примечание. [ГЦФ] = 0.47 мМ, $Э$ – эффективность процесса через 60 мин экспозиции.

Полученные результаты однозначно свидетельствуют о целесообразности более детального исследования закономерностей деструкции ГЦФ в комбинированной окислительной системе {УФ/$S_2O_8^{2-}$}.

Влияние концентрации $S_2O_8^{2-}$

Эффективность и скорость фотоокисления ГЦФ значительно зависят от мольного соотношения [$S_2O_8^{2-}$] : [ГЦФ] (рис. 3, табл. 1). При увеличении концентрации окислителя наблюдается рост начальных скоростей реакции окисления ГЦФ, вследствие возрастания скорости образования высокоактивных кислородсодержащих радикалов. Судя по характеру кинетических кривых, повышение мольного соотношения [$S_2O_8^{2-}$] : [ГЦФ] свыше 10 : 1 нецелесообразно. Избыток окислителя приводит к нецелевому расходованию образующихся АФК, которые могут быть вовлечены в процессы рекомбинации, протекающие с высокими скоростями, и другие побочные реакции:

$$SO_4^{\bullet -} + SO_4^{\bullet -} \rightarrow S_2O_8^{2-}, \quad k_6 = 4\times10^8\ M^{-1}\ c^{-1}\ [33], \quad (8)$$

$$HO^{\bullet} + HO^{\bullet} \rightarrow H_2O_2, \quad k_7 = 5.5\times10^9\ M^{-1}\ c^{-1}\ [34], \quad (9)$$

$$SO_4^{\bullet -} + HO^{\bullet} \rightarrow HSO_4^- + 0.5O_2, \quad k_8 = 1.0\times10^{10}\ M^{-1}\ c^{-1}\ [28]. \quad (10)$$

Влияние исходной концентрации ГЦФ

С практической точки зрения важным является изучение зависимости эффективности обработки от исходной концентрации загрязнителя. Поэтому исследования по выявлению влияния исходной концентраций ГЦФ на процесс их фотодеструкции в комбинированной системе {УФ/$S_2O_8^{2-}$} проводили в широком концентрационном диапазоне [ГЦФ] = 0.047–2.35 мМ (10–500 мг/л). С увеличением исходной концентрации ГЦФ начальная скорость деструкции W_0 за-

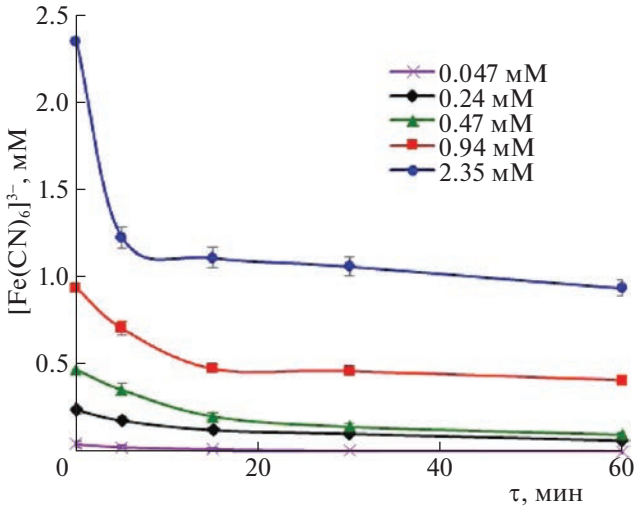


Рис. 4. Влияние исходной концентраций ГЦФ на процесс их фотодеструкции в комбинированной системе {УФ/$S_2O_8^{2-}$} при [$S_2O_8^{2-}$] : [ГЦФ] = 10 : 1.

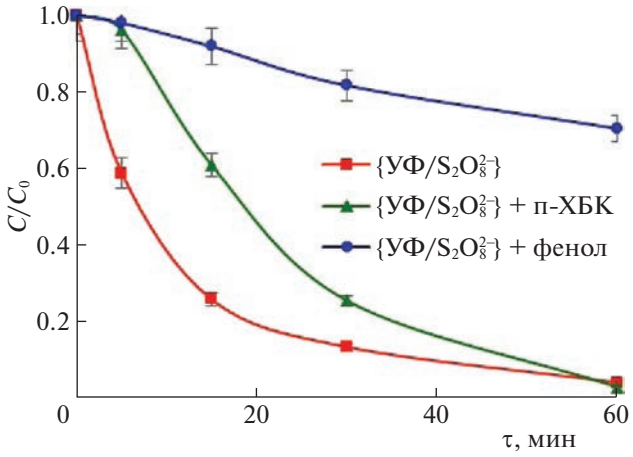


Рис. 5. Влияние ингибиторов радикальных реакций на процесс фотодеструкции ГЦФ в комбинированной системе {УФ/$S_2O_8^{2-}$}. [ГЦФ] = 0.047 мМ, [*п*-ХБК] = [фенол] = 0.047 мМ, [$S_2O_8^{2-}$] : [ГЦФ] = 10 : 1.

кономерно повышается (рис. 4, табл. 2), но при этом наблюдается снижение эффективности процесса. Полагаем, что это связано с недостаточными условиями для реализации эффективного процесса фотодеструкции ГЦФ, прежде всего с так называемым "экранирующим" эффектом.

Максимальная эффективность процесса деструкции целевого соединения в рассматриваемой окислительной системе (98%) наблюдается при исходной концентрации ГЦФ = 0.047 мМ, после 60 мин экспозиции.

Выявление роли АФК

Для выявления роли АФК – сульфатных анион-радикалов $SO_4^{\bullet-}$ и гидроксильных радикалов $^{\bullet}OH$, генерируемых *in situ* в процессе фотохимической деструкции ГЦФ в комбинированной системе {УФ/$S_2O_8^{2-}$}, использовали метод ингибирования радикальных реакций. В качестве акцепторов радикалов-"ловушек", выбрали *п*-хлорбензойную кислоту (*п*-ХБК) и фенол, которые широко используются при изучении радикально-цепных превращений органических субстратов в соно- и фотохимических процессах [31, 35]. При этом известно, что эти соединения являются фотоустойчивыми к УФС-излучению KrCl-эксилампы [36, 37], но с высокой скоростью взаимодействуют с АФК – как с $^{\bullet}OH$, так и с $SO_4^{\bullet-}$ радикалами (табл. 3).

Изменение характера кинетических кривых (рис. 5) при введении даже незначительных добавок соединений "ловушек" свидетельствует об ингибировании процесса деструкции ГЦФ. Так, при добавлении эквимолярной концентрации *п*-ХБК начальная скорость процесса снижается почти в 5 раз с 3.33 до 0.7 мкМ мин$^{-1}$. Более высокая степень ингибирования процесса деструкции ГЦФ в присутствии фенола хорошо коррелирует с более высокой скоростью его реакции с $SO_4^{\bullet-}$ по сравнению с *п*-ХБК (в 24.4 раза) (табл. 3). Полученные результаты однозначно свидетельствуют о реализации радикального механизма деструкции ГЦФ с участием АФК.

Исследованы кинетические закономерности процессов фотохимического окисления токсичных неорганических загрязнителей – устойчивых цианистых соединений (на примере гексацианоферратов) в комбинированных окислительных системах, базирующихся на использовании генерируемых *in situ* активных форм кислорода (АФК), при воздействии квазимонохроматиче-

Таблица 2. Влияние исходной концентрации ГЦФ на процесс их фотодеструкции в комбинированной системе {УФ/$S_2O_8^{2-}$}, [$S_2O_8^{2-}$] : [ГЦФ] = 10 : 1

[ГЦФ], ммоль л$^{-1}$	W_0, мкМ мин$^{-1}$	*Э*, %
0.047	3.33	98.0
0.24	10.33	72.0
0.47	16.65	78.0
0.94	45.23	56.0
2.35	234.18	61.0

Обозначения: *Э* – эффективность процесса через 60 мин обработки.

Таблица 3. Константы скорости реакций соединений – "ловушек" и АФК

Соединение	$k_{HO^{\bullet}}$, $M^{-1}\,c^{-1}$	$k_{SO_4^{\bullet-}}$, $M^{-1}\,c^{-1}$
n-ХБК	5.0×10^9 [34]	3.6×10^8 [29]
Фенол	$(2.7–7.8) \times 10^9$ [38]	8.8×10^9 [39]

ского УФС-излучения KrCl-эксилампы (222 нм). По эффективности, скорости процесса деструкции ГЦФ рассмотренные окислительные системы можно выстроить в следующий ряд $\{УФ/S_2O_8^{2-}\} > \{УФ/H_2O_2\} > \{УФ\}$. При микромолярных концентрациях ГЦФ (≤10 мг/л) в комбинированной окислительной системе $\{УФ/S_2O_8^{2-}\}$ достигается практически полная деструкция целевого соединения и основного токсичного продукта окисления – простых цианидов, до нетоксичных и биоразлагаемых соединений.

Таким образом, полученные результаты позволяют сделать вывод о перспективности использования УФС-излучения KrCl-эксилампы (222 нм) в комбинированной окислительной системе $\{УФ/S_2O_8^{2-}\}$ для глубокой деструкции устойчивых комплексных цианидов в процессах "финишной" доочистки сточных или оборотных вод.

Исследование выполнено в рамках государственного задания Федерального государственного бюджетного учреждения науки Байкальского института природопользования Сибирского отделения Российской академии наук FWSU-2021-0006, с использованием оборудования ЦКП БИП СО РАН (Улан-Удэ).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Deng Y., Zhao R.* // Curr. Pollut. Reports. 2015. V. 1. P. 167. https://doi.org/10.1007/s40726-015-0015-z
2. *Giannakis S., Lin K.Y.A., Ghanbari F.* // Chem. Eng. J. 2021. V.406. https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127083
3. *Rodriguez-Narvaez O.M., Peralta-Hernandez J.M., Goonetilleke A. et al.* // Chem. Eng. J. 2017. V. 323. P. 361. https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.04.106
4. *Yang Y., Ok Y.S., Kim K.-H. et al.* // Sci. Total Environ. 2017. V. 596–597. P. 303. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.04.102
5. *Yang Q., Ma Y., Chen F. et al.* // Chem. Eng. J. 2019. V. 378. P. 122149. https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122149
6. *Huang W., Bianco A., Brigante M. et al.* // J. Hazard. Mater. 2018. V. 347. P. 279. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.01.006
7. *Malato S., Fernandez-Ibanez P., Maldonado M. et al.* // Catalysis Today. 2009. V. 147. P. 1. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.06.018
8. *Tsydenova O., Batoev V., Batoeva A.* // Int. J. Environ. Res. Public Health. 2015. V. 12. P. 9542. https://doi.org/10.3390/ijerph120809542
9. *Бойченко А.М., Ломаев М.И., Панченко А.Н. и др.* Ультрафиолетовые и вакуумно-ультрафиолетовые эксилампы: Физика, техника и применения, STT, Томск. 2011. 512 с.
10. *Sosnin E., Avdeev S., Tarasenko V. et al.* // Instruments Exp. Tech. 2015. V. 58. P. 309. https://doi.org/10.1134/S0020441215030124
11. *Popova S., Matafonova G., Batoev V.* // Ecotoxicol. Environ. Saf. 2019. V. 169. P. 169. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.11.014
12. *Sizykh M., Batoeva A., Tsydenova O.* // Clean-Soil, Air, Water. 2018. V. 46. P. 1700187. https://doi.org/10.1002/clen.201700187
13. *Sizykh M., Batoeva A., Matafonova G.* // J. Photochem. Photobiol. A Chem. 2023. V. 436. P. 114357. https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2022.114357
14. *Matafonova G., Batoev V.* // Chemosphere. 2012. V. 89. P. 637. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.06.012
15. *Budaev S.L., Batoeva A.A., Khandarkhaeva M.S. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2017. V. 91. P. 604. https://doi.org/10.1134/S0036024417030049
16. *Botz M.M., Mudder T.I., Akcil A.U.* Cyanide Treatment: Physical, Chemical, and Biological Processes // Advanced in Gold Ore Processing ed. Adams M.D. Amsterdam: Elsevier Ltd. 2016. P. 619. https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63658-4.00035-9.
17. *Kuyucak N., Akcil A.* // Miner. Eng. 2013. V. 50–51. P. 13. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2013.05.027
18. *Canonica S., Meunier L., von Gunten U.* // Water Res. 2008. V. 42. P. 121. https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.07.026
19. ПНД Ф 14.1: 2.164-2000. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовых концентраций гексацианоферратов в пробах природных и сточных вод фотометрическим методом, ФБУ "ФЦАО", Москва. 2009. 11 с.
20. ПНД Ф 14.1: 2.56-96. Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовой концентрации цианидов в природных и сточных водах фотометрическим методом с пиридином и барбитуровой кислотой. Москва. 2015. 27 с.
21. *Yang J., Zhu M., Dionysiou D.D.* // Water Res. 2021. V. 189. P. 116627. https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116627
22. *Rosario-Ortiz F.L., Wert E.C., Snyder S.A.* // Water Res. 2010. V. 44. P. 1440. https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.10.031
23. *Sharma J., Mishra I.M., Kumar V.* // J. Environ. Manage. 2015. V. 156. P. 266. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.03.048
24. *Yang S., Wang P., Yang X. et al.* // J. Hazard. Mater. 2010. V. 179. P. 552. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.03.039

25. *Anipsitakis G.P., Dionysiou D.D.* // Appl. Catal. B. 2004. V. 54. P. 155. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2004.05.025
26. *Ghanbari F., Moradi M.* // Chem. Eng. J. 2017. V. 310. https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.10.064
27. *Furman O.S., Teel A.L., Watts R.J.* // Environ. Sci. Technol. 2010. V. 44. P. 6423. https://doi.org/10.1021/es1013714
28. *Kusic H., Peternel I., Ukic S. et al.* // Chem. Eng. J. 2011. V. 172. P. 109. https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.05.076
29. *Neta P., Huie R., Ross A.B.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1988. V. 17. P. 1027. https://doi.org/10.1063/1.555808
30. *Ibargüen-López H., López-Balanta B., Betancourt-Buitrago L. et al.* // J. Environ. Chem. Eng. 2021. V. 9. P. 106233. https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106233
31. *Duan X., Niu X., Gao J. et al.* // Curr. Opin. Chem. Eng. 2022. V. 38. P. 100867. https://doi.org/10.1016/j.coche.2022.100867
32. *Lee Y.-M., Lee G., Zoh K.-D.* // J. Hazard. Mater. 2021. V. 403. P. 123591. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123591
33. *Clifton C.L., Huie R.E.* // Int. J. Chem. Kinet. 1989. V. 21. P. 677. https://doi.org/10.1002/kin.550210807
34. *Buxton G.V, Greenstock C.L., Helman W.P. et al.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1988. V. 17. P. 513. https://doi.org/10.1063/1.555805
35. *Nam S.-N., Han S.-K., Kang J.-W. et al.* // Ultrason. Sonochem. 2003. V. 10. P. 139. https://doi.org/10.1016/S1350-4177(03)00085-3
36. *Попова С.А., Матафонова Г.Г., Батоев В.Б.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2019. Т. 62. С. 118. (Popova S.A. Generation of radicals in the ferrous-persulfate system using KrCl excilamp / *S.A. Popova, G.G. Matafonova, V.B. Batoev* // Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya. 2019. V. 62. № 5. P. 118–123) https://doi.org/10.6060/ivkkt.20196205.5819
37. *Светличный В.А., Кузнецова Р.Т., Копылова Т.Н. и др.* // Оптика атмосферы и океана. 2001. V. 14. P. 38.
38. *Chen C., Du Y., Zhou Y. et al.* // Water Res. 2021. V. 194. P. 116914. https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.116914
39. *Sun B., Zheng Y., Shang C. et al.* // J. Hazard. Mater. 2022. V. 430. P. 128450. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.128450

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 12, с. 1801–1805

ФОТОХИМИЯ, МАГНЕТОХИМИЯ, МЕХАНОХИМИЯ

УДК 54.03:544.023.26:544.527.22

КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА И WO_3: ПОЛУЧЕНИЕ И ФОТОХРОМНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

© 2023 г. А. В. Евдокимова[a], В. Д. Шибаева[a], Н. А. Сироткин[a], А. В. Хлюстова[a,*]

[a] *Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия*

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

Поступила в редакцию 29.03.2023 г.
После доработки 18.05.2023 г.
Принята к публикации 05.06.2023 г.

Проведен сравнительный анализ фотохромных свойств композитов на основе поливинилового спирта и наночастиц WO_3, стабилизированных поливинилпирролидоном с разной молекулярной массой. Продемонстрирована обратимая фотохромность композитов. Результаты спектроскопии электронного поглощения, термического анализа и механических испытаний показали, что под действием УФ-света может происходить сшивка полимера в зависимости от молекулярной массы стабилизатора и полимерной матрицы.

Ключевые слова: оксид вольфрама, поливиниловый спирт, поливинилпирролидон, фотохромные свойства, водостойкость

DOI: 10.31857/S0044453723120075, **EDN:** GCYAQD

Создание композитов на основе полимеров и неорганических соединений, обладающих фотохромными свойствами, является одним из приоритетных направлений в развитии оптических и электронных технологий, записи и хранения информации. Такие композиты сочетают в себе свойства полимеров и неорганического наполнителя [1, 2]. В качестве полимерной матрицы используют поливиниловый спирт, полиакриламид, поликарбонат, эфиры целлюлозы [2–6]. Неорганическим наполнителем могут быть оксиды ванадия, вольфрама, молибдена, титана и др., которые за счет обратимого восстановления Me^{n+} до $Me^{(n-1)+}$ обладают фото- и электрохромными свойствами. Известно, что фотохромные свойства в наибольшей степени проявляются в системах с размерами частиц менее 10 нм и в присутствии ионов щелочных металлов [7–9]. Использование золь–гель-метода позволяет получить частицы нанометрового диапазона. В процессе синтеза, во избежание агрегации наночастиц, добавляют стабилизаторы, в качестве которых могут быть использованы полиэтиленгликоль, поливиниловый спирт (ПВС), эфиры целлюлозы, поливинилпирролидон (ПВП) [9–11]. Авторы [11] установили, что при использовании ПВС и эфиров целлюлозы стабильность получаемых золей низкая. Использование полиэтиленгликоля и ПВП позволяет получить стабильные золи с повышенным фотохромным эффектом [9, 10]. Влияние молекулярной массы на характеристики получаемых частиц исследовано мало (см., например, [12, 13]).

Поливиниловый спирт наиболее часто используют в качестве полимерной матрицы при создании композита из-за его механических, термических и адгезионных свойств [14]. Данный полимер обладает низкой проницаемостью кислорода, что позволяет создавать композиты со стабильными центрами окраски в течение длительного времени [15]. Недостатком является низкая водостойкость, который можно устранить путем сшивки макромолекул ПВС [16].

Цель работы – выяснение роли молекулярной массы стабилизатора и полимера в фотохромных свойствах и стабильности композитов на основе ПВС и оксида вольфрама (VI). Синтез оксида вольфрама проводился золь–гель-методом, стабилизированного поливинилпирролидоном с разными молекулярными массами. Пленки готовились с использованием низкомолекулярного и высокомолекулярного поливинилового спирта.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. В работе использовали поливиниловый спирт (ПВС) марки 16/1 (ГОСТ 10779-78) (“техн.”), HCl (“х.ч.”) (оба – Химреактив), поли-

Таблица 1. Условия получения композитов

Образец	Условия синтеза
1	ПВП с $M = 10000$, ПВС с $M = 2 \times 10^5$ (СГ 86–89%)
2	ПВП с $M = 55000$, ПВС с $M_w = 2 \times 10^5$ (СГ 86–89%)
3	ПВП с $M = 1300000$, ПВС с $M = 2 \times 10^5$ (СГ 86–89%)
4	ПВП с $M = 10000$, ПВС с $M =$ $= (14.6–18.6) \times 10^5$ (СГ 98–99%)
5	ПВП с $M = 55000$, ПВС с $M =$ $= (14.6–18.6) \times 10^5$ (СГ 98–99%)
6	ПВП с $M = 1300000$, ПВС с $M =$ $= (14.6–18.6) \times 10^5$ (СГ 98–99%)

Обозначения: СГ – степень гидролиза.

винилпирролидон (ПВП) (Sigma Aldrich), и $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ (“х.ч.”) (Merck).

Синтез. Оксид вольфрама (WO_3) получали по золь–гель-технологии, заключающейся в следующем. К 100 мл дистиллированной воды при температуре 80°C добавляли 1.65 г $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ и 4 г ПВП с разными молекулярными массами при постоянном перемешивании. При достижении полного растворения ПВП покапельно добавляли 0.1 М HCl до pH 3. Перемешивание проводили в течение 4 ч при $T = 80$°C. Полученный золь охлаждали до комнатной температуры. Композиты готовили в виде пленок из водных растворов. В 1% раствор ПВС при постоянном перемешивании добавляли золь WO_3, далее, раствор выливали в чашку Петри из полистирола (ПЕРИНТ). Пленки высушивали при 40°C в течение 48 ч. Концентрация WO_3 составляла 0.5 мас. %. Обозначения образцов и условия получения представлены в табл. 1.

Методы анализа. Пленки характеризовались рентгенофазовым анализом с использованием дифрактометра D2 PHASER (Brucker, Германия, CuK_α-излучение). Фотохромный эффект исследовали облучением образцов 6 Вт УФ-лампой NU-6 KL (Konrad Benda Laborgerate, Germany) с $\lambda = 256$ и 366 нм при комнатной температуре на расстоянии 30 см между источником излучения и образцом. Длительность облучения варьировалась от 5 до 15 минут. Обратимость процесса исследовали в темноте при комнатной температуре.

Электронные спектры поглощения в видимой области (350–1100 нм) регистрировали с использованием спектрофотометра СФ 56 (Россия), и в диапазоне 1000–1500 нм измеряли на спектрофотометре СФ-256 БИК (ООО Ломо Фотоника, Россия). Инфракрасные (ИК) спектры поглощения в интервале 4000–400 $см^{-1}$ регистрировали с помощью фурье-спектрометра VERTEX 80v (Brucker, Германия) с разрешением 0.2 $см^{-1}$.

Термические свойства облученных композитов изучали методом дифференциальной сканирующей калориметрии с использованием DSC 204 F1 Phoenix (Netzsch, Германия) в диапазоне температур 25–240°C. Механические свойства исследовали при комнатной температуре с использованием универсальной разрывной машины Criterion C42 (MTS System, США).

Полученные композиты на основе ПВС и WO_3 исследовали на водостойкость. Пленки, толщиной 10 мкм, фиксировали в металлических держателях для регистрации ИК-спектров. Спектры пропускания регистрировали до и после выдержки в воде в течение 24, 48 и 72 ч. Содержание ПВС и оксида вольфрама регистрировали по интенсивностям поглощения при 2938 $см^{-1}$ и 640 $см^{-1}$ соответственно.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Данные рентгеноструктурного анализа показали наличие рефлексов, относящиеся к аморфной структуре оксида вольфрама (в интервале 2θ 25–33°) (рис. 1, кривая *1*). Присутствие стабилизатора в смеси ПВС+ПВП подтверждается наличием характерного пика при $2\theta = 11.25°$ [17]. Другой рефлекс, при 21.2°, перекрывается более интенсивным пиком ПВС.

Соединения WO_3 с аморфной структурой обладают более выраженным фотохромным эффектом, а увеличение молекулярной массы стабилизатора приводит к формированию частиц меньшего размера [12, 13, 18]. На основании этого можно было ожидать, что для образцов 3 и 6 степень окрашенности будет выше. Динамика фотоокрашивания композитов ПВС/WO_3 показала, что нет зависимости интенсивности окрашивания от молекулярной массы полимерной матрицы, но прослеживается тенденция прохождения через максимум у образцов 2 и 5 (ПВП $M = 55000$) (рис. 2а). Можно предположить, что это связано с фоторазложением ПВП и частичной агрегацией частиц оксида вольфрама, что приводит к снижению окрашенности композита [6].

Скорости обесцвечивания при малых временах близки, но при длительных временах скорость обесцвечивания композитов 2 и 5 становится выше (рис. 2б). Полное обесцвечивание образцов 2 и 5 регистрировалось спустя 50 часов. Для остальных композитов степень обесцвечивания достигает 50% спустя 72 ч. Обесцвечивание композитов происходит вследствие процесса окисления $W^{5+} \rightarrow W^{6+}$ под действием атмосферного кислорода, который диффундирует в объем пленок

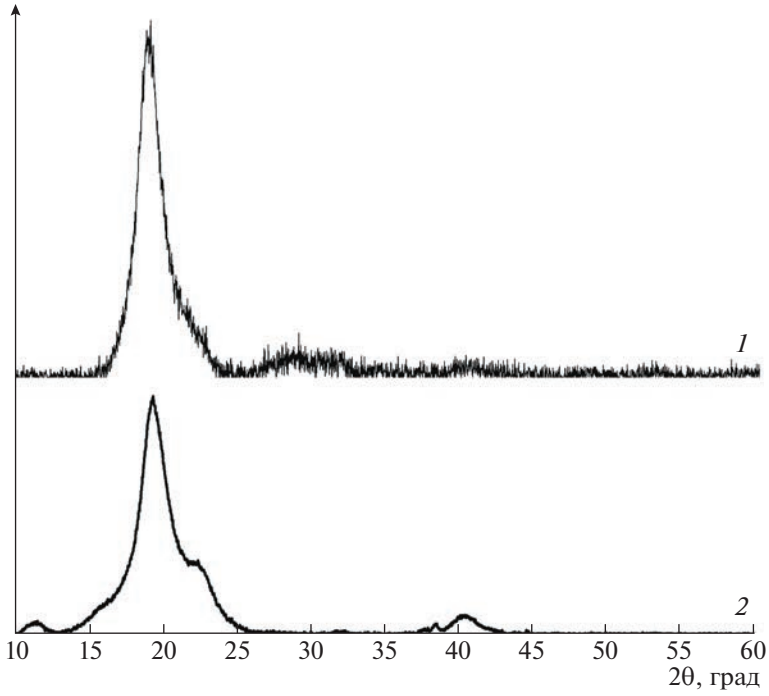


Рис. 1. Типичная дифрактограмма композита на основе ПВС/WO_3 (*1*). В качестве сравнения приведена дифрактограмма смеси ПВС+ПВП (*2*).

или под действием кислородсодержащих активных частиц ($HO_2^{\bullet}$, OH•, H_2O_2), образующихся при действии УФ-излучения. Вследствие низкой проницаемости кислорода в пленки ПВС, низкие скорости обесцвечивания композитов 1, 3, 4 и 6 закономерны. Проницаемость для кислорода в ПВС-пленках увеличивается при химической сшивке [19, 20]. Следовательно, в случае композитов 2 и 5 можно предположить, что при УФ-облучении происходит сшивка ПВС и ПВП [5, 21, 22].

После облучения композитов в спектрах поглощения в интервале 400–1500 нм появляются две перекрывающиеся полосы поглощения с максимумами при 670 и 1150 нм (рис. 3). Полосы обозначают как А (900–1300 нм) и В (550–900 нм) и относятся к межвалентным переходам с переносом заряда $W^{5+} \rightarrow W^{6+}$ [23]. Молекулярные массы полимерной матрицы и стабилизатора не оказывают влияния на положение полос в спектре.

Положение полос в ближней ИК-области определяется степенью восстановления иона W^{6+}. При восстановлении одним электроном максимумы полос расположены в ближней ИК-области (полосы А 1200–1300 нм и полосы В 750 нм), при восстановлении двумя электронами положение максимумов смещается в более коротковолновую область (1000–1100 и 650 нм). Полученные данные свидетельствуют о том, что восстановление происходит с участием двух электронов. Похожие результаты были получены для композита ПВС/фосфорно-вольфрамовая кислота на основе сшитого ПВС (степень сшивки 35.2%) [19]. Сравнение полученных результатов с ранее опублико-

Таблица 2. Термические и механические свойства композитов после УФ-облучения

Образец	Термические свойства	Механические свойства	
	T_c, °C	Предел прочности, МПа	Относительное удлинение, %
1	75.7	24.50	101.95
2	102.0	9.64	130.5
3	87.1	29.63	102.54
4	111.5	39.27	101.47
5	115.9	27.72	156.15
6	104.9	40.69	101.29
$ПВС_{выс}$	75.0	70.87	100.37
$ПВС_{низ}$	55.4	19.62	100.75

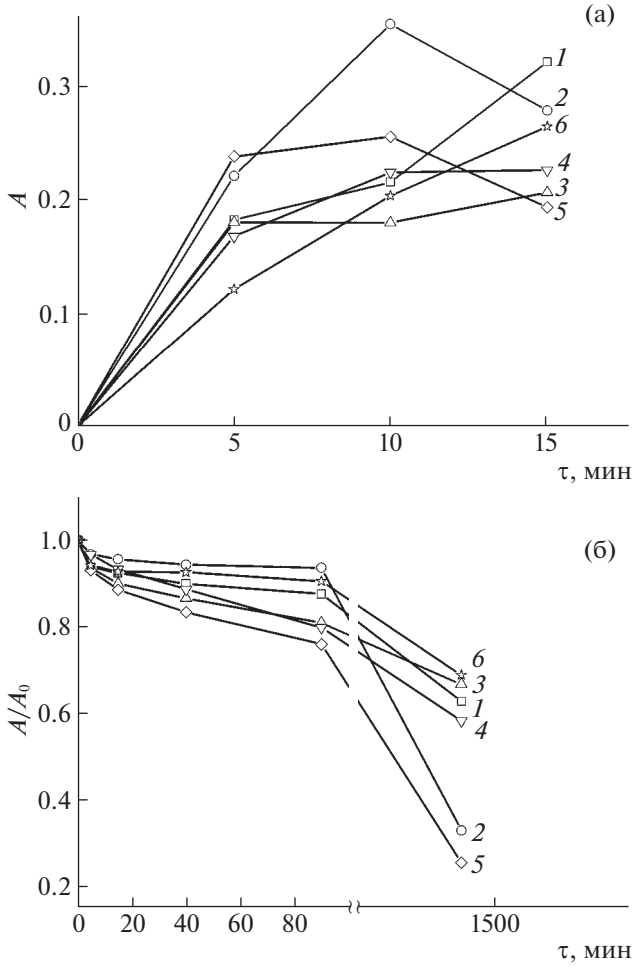


Рис. 2. Кинетические кривые фотоокрашивания (а) (поглощение при 650 нм) и обесцвечивания (б) полученных композитов.

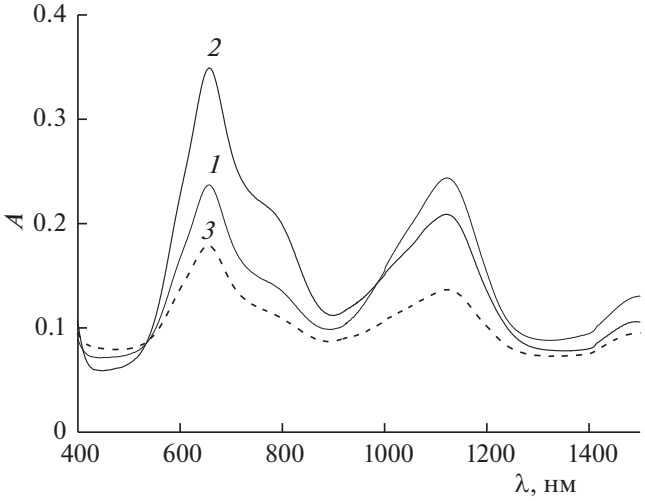


Рис. 3. Типичные электронные спектры поглощения композитов ПВС/WO_3 (на примере образца 2) после УФ-облучения в течение 5 (*1*), 10 (*2*) и 15 (*3*) мин.

ванными данными, позволяет предположить, что WO_3 является либо сшивающим агентом полимерной матрицы либо катализатором сшивки.

Процесс сшивки сопровождается изменением физико-химических свойств полимерных композитов, что прослеживается по значениям термических и механических характеристик (см. табл. 2). В случае смеси ПВС + ПВП значения температуры стеклования (T_c) увеличиваются на 2–2.5°C в сравнении с чистым ПВС. Значительное увеличение T_c у образцов 2 и 5 объясняется образованием сшитой структуры. Также, появление сшивки подтверждается уменьшением прочности полимерного композита и увеличением его эластичности (относительное удлинение при растяжении).

ИК-спектры композитов на основе высокомолекулярного ПВС до и после выдерживания в воде в течение 72 ч идентичны: присутствуют полосы валентных колебаний гидроксильной группы в области 3100–3600 $см^{-1}$, 2938 $см^{-1}$ асимметричные колебания группы С–Н, полосы валентных колебаний С–О при 1089 $см^{-1}$ (рис. 4). В интервале 800–400 $см^{-1}$ в спектре присутствуют полосы, обусловленные симметричными, антисимметричными и деформационными колебаниями мостиков W–O–W. Анализ данных показал, что выдерживание пленок в воде в течение 24 и 48 ч приводит к понижению содержания ПВС на 7 и 11%, достигая 20% при 72 ч. Содержание WO_3 не изменяется в течение 24 ч, но при длительном нахождении пленки в воде, содержание оксида вольфрама уменьшается на 2% (48 ч) и 6.6% (72 ч). Пленки, на основе низкомолекулярного ПВС после облучения, растворились в течение 1 ч с образованием геля.

Следует также отметить, что необлученные композиты 1–3 растворялись в воде в течение 30 мин, а образцы 4–6 образовывали гель в течение 2 ч.

Таким образом, установлено, что молекулярная масса стабилизатора (ПВП) влияет на фотохромный отклик композитов на основе низко- и высокомолекулярного ПВС и аморфного WO_3. В процессе УФ-облучения происходит сшивка полимерной матрицы с участием WO_3, что подтверждается данными термического и механического анализов, а также испытаниями на водостойкость.

Исследования проведены при использовании центра коллективного пользования “Верхневолжский региональный центр физико-химиче-

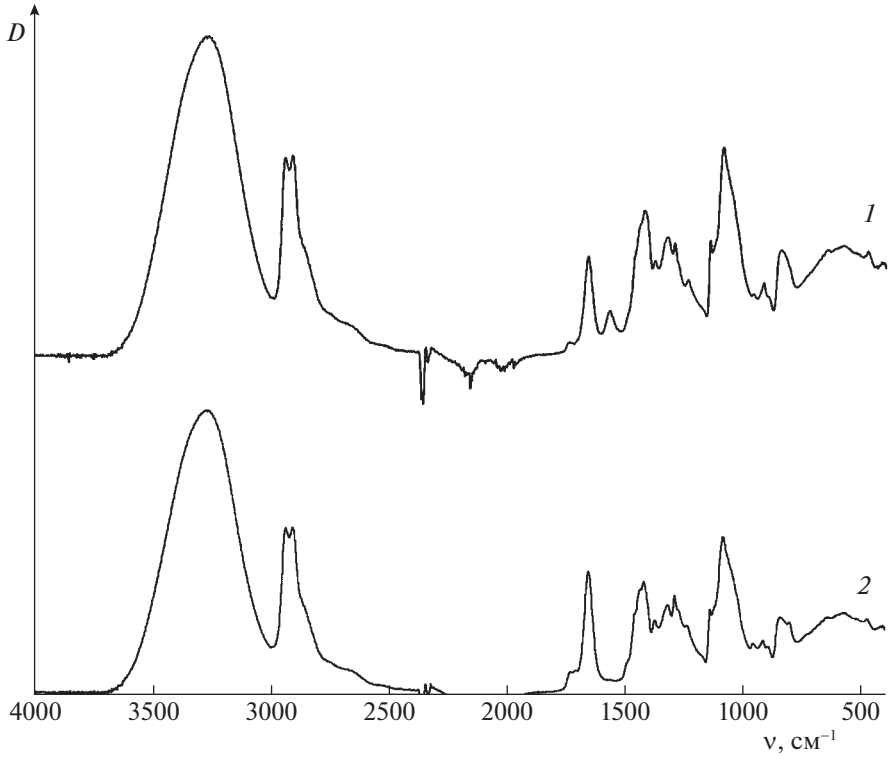


Рис. 4. ИК-спектры ПВС/WO_3 на примере образца 5 до (*1*) и после (*2*) выдерживания в воде в течение 72 ч.

ских исследований" при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-23-00051).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wang S., Fan W., Liu Z. et al.* // J. Mater. Chem. C. 2018. V. 6. № 2. P. 191.
2. *Sangpraserdsuk T., Phiriyawirut M., Ngaotrakanwiwat P., Wootthikanokkhan J.* // J. Reinf. Plast. Compos. 2017. V. 36. № 16. P. 1168.
3. *Wang Z., Ai L., Wu Q.* // J. Coord. Chem. 2020. P. 73. № 17–19. P. 2402.
4. *Soytaş S.H., Oğuz O., Menceloğlu Y.Z.* // Polym. Compos. Funct. Nanoparticles. Elsevier. 2019. P. 287–323.
5. *Ejeromedoghene O., Hu Y.P., Oderinde O., Yao F. et al.* // J. Appl. Polym. Sci. 2022. V. 139. № 12. P. 51815.
6. *Evdokimova O.L., Kusova T.V., Ivanova O.S., et al.* // Cellulose. 2019. V. 26. P. 9095.
7. *Kozlov D.A., Shcherbakov A.B., Kozlova T.O. et al.* // Molecules. 2019. V. 25. № 1. P. 154.
8. *Li R., Zhou Y., Shao Z. et al.* // ChemistrySelect. 2019. V. 4. № 33. P. 9817.
9. *Kozlov D.A., Kozlova T.O., Shcherbakov A.B. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. P. 1088.
10. *Chen W., Shen H., Zhu X. et al.* // Ceram. Int. 2015. V. 41. № 10. P. 14008.
11. *Фахрнасова Д.Р., Гаврилова Н.Н., Назаров В.В.* // Успехи в химии и химической технологии. 2010. Т. 24. № 1 (106). С. 99.
12. *Akamatsu T., Itoh T., Izu N., Shin W.* // J. Ceram. Soc. Jap. 2014. V. 122. № 1428. P. 674.
13. *Zhang M., Lei J., Shi Y. et al.* // RSC Adv. 2016. V. 6. № 86. P. 83366.
14. *Finch C.A.* (ed.). Polyvinyl alcohol; properties and applications. John Wiley & Sons, 1973.
15. *George S.C., Thomas S.* // Prog. Polym. Sci. 2001. V. 26. № 6. P. 985.
16. *Хабибуллина Л.Ф., Сидоров Ю.Д., Поливанов М.А., Василенко С.В.* // Вестник Казанского технологического университета. 2016. Т. 19. № 21. С. 109.
17. *Li X.G., Kresse I., Springer J. et al.* // Polymer. 2001. V. 42. № 16. P. 6859.
18. *Kikuchi E., Iida K., Fujishima A., Itoh K.* // J. Electroanal. Chem. 1993. V. 351. № 1–2. P. 105.
19. *Tretinnikov O.N., Sushko N.I.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2011. V. 85. № 12. P. 2177.
20. *Schack N.B., Oliveira C.L.P., Young N.W.G. et al.* // Langmuir. 2009. V. 25. № 2. P. 1148.
21. *Kaczmarek H., Kaminska A., Swiatek M. et al.* // Die Angewandte Makromolekulare Chemie. 1998. V. 261. № 1. P. 109–121.
22. *Ghasemi P., Sharifi M.J., Javanbakht S., Shaabani A.* // Mater. Today Commun. 2021. V. 29. P. 102903.
23. *Поп М.С.* Гетерополи- и изополиоксометаллаты / Пер. с англ. Новосибирск: Наука, 1990.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 12, с. 1806–1811

ФОТОХИМИЯ, МАГНЕТОХИМИЯ, МЕХАНОХИМИЯ

УДК 544.32

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК СМЕСЕЙ СУЛЬФИТА НАТРИЯ, МУРАВЬИНОЙ И УКСУСНОЙ КИСЛОТ НА ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ВОДЫ СУСПЕНЗИЯМИ СУЛЬФИДА КАДМИЯ

© 2023 г. О. А. Федяева[a],*, Е. Г. Пошелюжная[a]

[a]Омский государственный технический университет, Омск, Россия

**e-mail: kosatine@mail.ru*

Поступила в редакцию 19.03.2023 г.
После доработки 19.03.2023 г.
Принята к публикации 07.04.2023 г.

Методами измерения электродвижущих сил и газометрии изучена реакция фотохимического восстановления воды суспензиями сульфида кадмия, содержащими смеси растворов сульфита натрия, муравьиной и уксусной кислот. Установлено, что на аноде в сульфитно-ацетатных растворах суспензий окисляются сульфит-ионы, а в сульфитно-формиатных растворах протекают реакции окисления сульфит-ионов и муравьиной кислоты. В составе продуктов фотохимической реакции обнаружен пероксид водорода, который участвует в окислении радикалов сульфит-ионов, молекулярной серы, входящей в состав частиц CdS, и препятствует реакции восстановления воды.

Ключевые слова: сульфид кадмия, фотокатализатор, электродвижущие силы, водород, пероксид водорода, жертвенные реагенты

DOI: 10.31857/S0044453723120087, **EDN:** NTZERY

Фотокаталитическое получение молекулярного водорода путем расщепления воды – это новая технология производства универсального экологически чистого топлива. Среди фотокатализаторов, расщепляющих воду, сульфид кадмия является одним из наиболее изученных материалов. Он имеет ширину запрещенной зоной 2.42 эВ, может поглощать видимый и ультрафиолетовый свет в пределах длины волны ≤514 нм. Недостатком данного материала, как и большинства сульфидов металлов, является быстрая рекомбинация фотогенерированных электронно-дырочных пар, фотокоррозия и агрегация наночастиц. Согласно [1–3], при фотокоррозии сульфида кадмия в отсутствии кислорода сульфид-ионы на его поверхности окисляются фотогенерированными дырками до молекулярной серы по уравнению:

$$CdS + 2h^+ \rightarrow Cd^{+2} + S.$$

В присутствии кислорода фоторазложение CdS протекает с образованием сульфат-ионов:

$$CdS + 2O_2 \rightarrow Cd^{+2} + SO_4^{2-}.$$

Для уменьшения фотокоррозии и повышения фотокаталитической активности CdS используют жертвенные реагенты, такие как сульфид S^{2-}, сульфит SO_3^{2-}, смесь $S^{2-} - SO_3^{2-}$ [4–13], глицерин, глюкоза, метанол, этанол, молочная кислота, триэтаноламин, карбоновые кислоты и др. [10–18]. Эти вещества являются донорами электронов, необратимо поглощают фотогенерированные дырки и препятствуют нежелательной рекомбинации зарядов.

Настоящая работа является продолжением исследований фотохимического восстановления воды суспензиями сульфида кадмия в присутствии жертвенных реагентов методом измерения электродвижущих сил. Ранее нами было установлено, что на электроде в суспензиях CdS в дистиллированной воде и в растворе сульфита натрия протекают реакции с выделением водорода и окисления сульфит-ионов [19]. В продуктах реакции обнаружен пероксид водорода, который участвует в превращении сульфит-ионов и молекулярной серы, содержащейся в составе частиц CdS, в сульфат-ионы. Целью данной работы явилось изучение влияния смеси растворов сульфита натрия, муравьиной и уксусной кислот на фотохимическое восстановление воды и фотокоррозию частиц сульфида кадмия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали частицы сульфида кадмия, полученные химическим осаждением из 0.1 М растворов солей Na_2S и $CdCl_2$, и после-

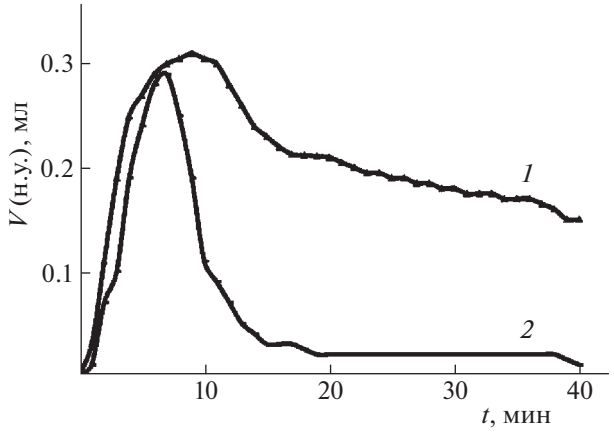


Рис. 1. Кривые выделения газообразных продуктов из суспензииCdSc добавлением растворов HCOOH и Na_2SO_3 (*1*), CH_3COOH и Na_2SO_3 (*2*) от времени облучения.

дующем высушивании в вакууме при давлении 0.01 МПа и температуре 423 K в течение 6 ч. Согласно [20, 21], синтезированные частицы содержат включения молекулярной серы, их состав в мольных долях отвечает формуле $Cd_{0.1183}S_{0.8817}$. Размеры и ширина запрещенной зоны частиц составляют соответственно 5.8–6.1 нм и 2.96–2.92 эВ.

Каталитические свойства суспензий сульфида кадмия изучали газометрическим методом с хроматографическим анализом продуктов реакции. Для разделения газообразных продуктов использовали двухметровую колонку с активным углем АГ-3. Источником излучения служила ртутная лампа с максимумом излучения 253.7 нм. Навеску CdS (0.1 г) помещали в кварцевую колбу, добавляли 37 мл дистиллированной воды, 1 мл 0.02 М раствора Na_2SO_3 и 0.5 мл 0.1 н. раствора муравьиной или уксусной кислоты. Колбу соединяли с газометром через обратный холодильник и устанавливали в защитный кожух, в котором находились излучатель, платиновый термодатчик и магнитная мешалка [22]. За ходом реакции наблюдали по изменению объема выделившегося газа через различные промежутки времени от начала реакции. В газометре с помощью уравнительного сосуда поддерживали давление, равное атмосферному. Согласно данным хроматографического анализа, в продуктах реакции фотокаталитического восстановления воды в сульфитно-ацетатном растворе суспензий были обнаружены (в об. %): H_2 – 9.38, CH_4 – 10.94, CO_2 – 2.18, C_2H_6 – 5.16. Продуктами реакции в сульфитно-формиатном растворе суспензий оказались (в об. %): H_2 – 13.56 и CO_2 – 8.52.

Экспериментальный объем газа, приведенный к нормальным условиям, рассчитывали по формуле:

$$V_{\text{газа}}(\text{н.у.}) = \frac{V_{\text{опыт газа}}(P_{\text{бар}} - P_{H_2O}) \times 273}{101\,325(273 + t_{\text{опыт}})},$$

$V_{\text{опыт газа}}$ – экспериментальный объем газа, мл; $P_{\text{бар}}$ – барометрическое давление, Па; P_{H_2O} – давление насыщенных паров воды при температуре опыта, Па; $t_{\text{опыт}}$ – температура опыта.

Об изменениях, происходящих в растворах суспензий катализатора при облучении, судили по результатам измерения электродвижущей силы (ЭДС) гальванического элемента и водородного показателя полуэлементов. Регистрацию ЭДС выполняли на компьютеризированном комплексе “Химия”. Гальванический элемент составляли из двух медных электродов, опущенных в стаканы с дистиллированной водой (по 37 мл), соединенных солевым мостиком. В первый стакан помещали 0.1 г CdS, добавляли 1 мл 0.02 М раствора Na_2SO_3 и 0.5 мл 0.1 н. раствора муравьиной (или уксусной) кислоты. В оба стакана погружали комбинированные электроды для измерения pH. Перемешивание растворов в стаканах осуществляли магнитными мешалками.

Результаты газометрических исследований, представленные на рис. 1, показали, что наибольшее выделение газов происходит из сульфитно-формиатного раствора суспензий, а наименьшее – из сульфитно-ацетатного раствора. Максимальное давление газов в реакторе с суспензией CdS в сульфитно-формиатном растворе составило 0.0034 атм, а через 40 мин от начала реакции – 0.0017 атм. В суспензии в сульфитно-ацетатном растворе эти параметры оказались равными 0.0032 атм и 0.0002 атм.

Результаты газометрических измерений оказались в соответствии с результатами измерения электродвижущих сил и pH полуэлементов (рис. 2, 3). Исследования показали, что одновременно с уменьшением количества газа в реакционной колбе ЭДС-цепи, водородные показатели в суспензиях продолжают увеличиваться.

Схему гальванического элемента, роль анода в котором выполняет полуэлемент с суспензиейCdS, можно записать следующим образом:

$$(-)\text{Cu, CdS, кислота, } Na_2SO_3,$$
$$H_2|2H^+(C_1)|H_2O|H_2|2H^+(C_2),\text{Cu}\,(+).$$

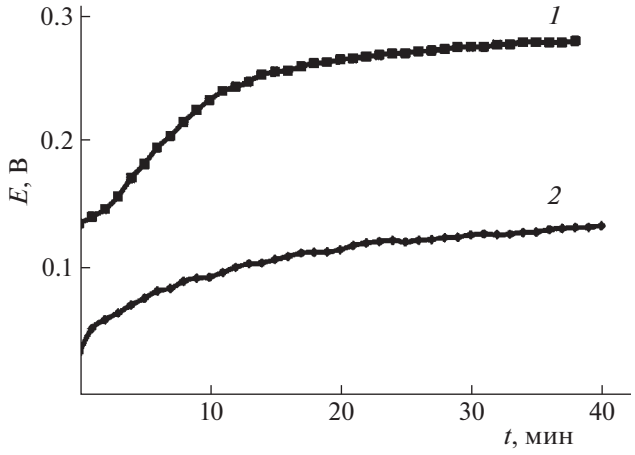


Рис. 2. Кривые изменения ЭДС гальванического элемента в реакции фотовосстановления воды в суспензии CdS с добавлением растворов HCOOH и Na_2SO_3 (*1*), CH_3COOH и Na_2SO_3 (*2*) от времени облучения.

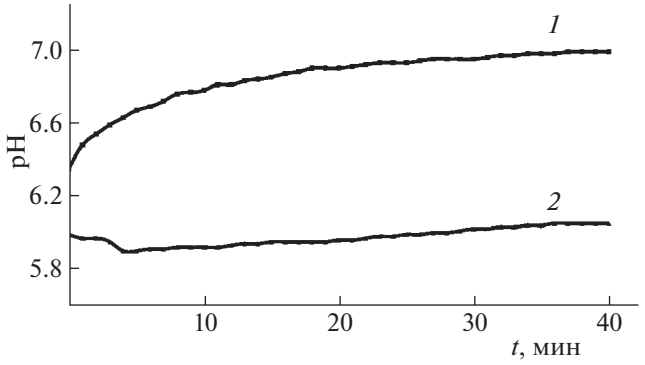


Рис. 3. Изменения pH среды полуэлементов с суспензией CdS от времени облучения: суспензия с добавлением растворов HCOOH и Na_2SO_3 (*1*), суспензия с добавлением растворов CH_3COOH и Na_2SO_3 (*2*).

Рассмотрим возможные реакции, протекающие на электродах в гальванических элементах.

Потенциал электродов для реакции $2H^+ + 2e = H_2$ при pH < 7, согласно [23], рассчитывается по формуле:

$$\varphi_{2H^+/H_2} = \varphi^0_{2H^+/H_2} + \frac{0.059}{1}\left(\lg a_{H^+} - \frac{1}{2}\lg P_{H_2}\right).$$

Потенциал реакции $O_2 + 4H^+ + 4e = 2H_2O$ определяется по уравнению:

$$\varphi_{O_2/H_2O} = \varphi^0_{O_2/H_2O} + \frac{0.059}{4}\left(4\lg a_{H^+} + \lg P_{O_2}\right),$$

$$\varphi^0_{O_2/H_2O} = 1.23 \text{ В}.$$

Потенциал реакции $O_2 + H_2O + 2e = HO_2^- + OH^-$ рассчитывается по формуле:

$$\varphi_{O_2/OH^-} = \varphi^0_{O_2/OH^-} + \frac{0.059}{2}\times$$
$$\times\left(\lg P_{O_2} - \lg a_{HO_2^-} - \lg a_{OH^-}\right),$$

$$\varphi^0_{O_2/OH^-} = -0.427 \text{ В}.$$

Потенциал реакции $HCOOH - 2e = CO_2 + 2H^+$ определяется по уравнению:

$$\varphi_{CO_2/HCOOH} = \varphi^0_{CO_2/HCOOH} + \frac{0.059}{2}\times$$
$$\times\left(\lg P_{CO_2} + 2\lg a_{H^+} - \lg a_{HCOOH}\right),$$

$$\varphi^0_{CO_2/HCOOH} = -0.14 \text{ В}.$$

При вычислении электродных потенциалов учтем парциальные давления газов и активности ионов, находящихся в растворе. По стандартным методикам в суспензиях CdS, подвергнутых облучению в течение 40 мин, были определены ионы SO_3^{2-}, SO_4^{2-}, CO_3^{2-}, HCO_3^- [24]. Ионы Cd^{+2} определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) на приборе Квант-2а. Содержание пероксида водорода в суспензиях CdS определяли методом люминесценции на приборе "Флюорат 02-3М" по разработанной нами методике [20]. Результаты химического анализа фильтратов суспензий представлены в таблице 1.

Согласно полученным данным, в фильтратах суспензий присутствует пероксид водорода. Его содержание в сульфитно-формиатном растворе суспензий больше, чем в сульфитно-ацетатном растворе. При этом концентрация ионов SO_3^{2-} и SO_4^{2-} в сульфитно-ацетатном растворе значительно выше, чем в сульфитно-формиатном. Возможно, в присутствии уксусной кислоты большее количество пероксида водорода вступает во взаимодействие с молекулярной серой, содержащейся в составе частиц CdS, с образованием диоксида серы:

$$S + H_2O_2 \leftrightarrow H_2S + O_2,$$

$$2H_2S + 3O_2 \leftrightarrow 2SO_2 + 2H_2O \text{ [21]}.$$

Кроме того, выделение диоксида серы происходит в результате подкисления сульфита натрия муравьиной или уксусной кислотой. Пероксид водорода не успевает взаимодействовать этими кислотами и накапливается в растворе. Реакции в сульфитно-формиатном и сульфитно-ацетатном растворах суспензий можно представить следующими уравнениями:

$$Na_2SO_3 + 2HCOOH \rightarrow 2HCOONa + SO_2 + H_2O,$$

$$Na_2SO_3 + 2CH_3COOH \rightarrow 2CH_3COONa +$$
$$+ SO_2 + H_2O,$$

$$SO_2 + H_2O \leftrightarrow H_2SO_3 \leftrightarrow H^+ + HSO_3^- \leftrightarrow$$
$$\leftrightarrow 2H + SO_3^{2-},$$
$$H_2SO_3 + O_2 \rightarrow 2H_2SO_4.$$

Появление в растворе ионов SO_3^{2-} и SO_4^{2-}, изменение водородного показателя pH свидетельствуют о протекании в гальваническом элементе анодной реакции:

$$SO_3^{2-} + 2OH^- - 2e = SO_4^{2-} + H_2O \varphi^0_{SO_4^{2-}/SO_3^{2-}} =$$
$$= -0.93 \text{ В [23].}$$

$$\varphi_{SO_4^{2-}/SO_3^{2-}} = \varphi^0_{SO_4^{2-}/SO_3^{2-}} + \frac{0.059}{2} \times$$
$$\times \left(\lg a_{SO_4^{2-}} - \lg a_{SO_3^{2-}} - 2\lg a_{OH^-}\right).$$

Результаты расчета потенциалов электродов гальванических элементов и их ЭДС также представлены в таблице 1.

Сравнение экспериментальных (рис. 2) и теоретических значений ЭДС, рассчитанных по электродным потенциалам катода и анода показало, что в гальваническом элементе на каждом из электродов могут протекать несколько реакций. Так, на аноде в сульфитно-ацетатном растворе суспензий окисляются ионы SO_3^{2-}, а в сульфитно-формиатном растворе происходит окисление SO_3^{2-} и муравьиной кислоты. На катоде протекают реакции восстановления протонов и двухэлектронное восстановление кислорода.

В соответствии с полученными экспериментальными результатами справедливы следующие рассуждения. Известный в настоящее время механизм реакции фотокаталитического выделения водорода из воды в присутствии жертвенного реагента сульфита натрия представляют уравнениями [25, 26]:

$$SO_3^{2-} + h\nu \rightarrow SO_3^{2-\bullet},$$
$$SO_3^{2-\bullet} + 2OH^- \rightarrow SO_4^{2-} + H_2O + 2e,$$
$$2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^-.$$

При этом допускают, что фотокаталитическое окисление сульфита натрия в водных суспензиях полупроводника будут индуцировать также и другие реакции. Так, обнаруженный нами пероксид

Таблица 1. Результаты химического анализа фильтратов суспензий сульфида кадмия, подвергнутых облучению в течение 40 мин, расчетные значения потенциалов электродов и ЭДС гальванических элементов

Характеристика	Суспензия CdS в воде с добавлением 0.5 мл 0.1 н. раствора HCOOH и 1 мл 0.02 М раствора Na_2SO_3		Суспензия CdS в воде с добавлением 0.5 мл 0.1 н. раствора CH_3COOH и 1 мл 0.02 М раствора Na_2SO_3	
	Анод	Катод	Анод	Катод
pH	6.99	6.30	6.05	6.45
Содержание в фильтрате				
Cd^{+2}, мг	0.9825	–	0.8180	–
SO_4^{2-}, мг	3.3	–	10.6	–
SO_3^{2-}, мг	0.9	–	3.3	–
HCO_3^-, мг	3.04	–	0.61	–
H_2O_2, моль/л	0.024	0.000	0.017	0.000
Масса растворенного CdS, мг	1.8	–	5.0	–
Парциальные давления				
H_2, атм	2.26×10^{-4}	0.0061	2.09×10^{-5}	0.0061
CO_2, атм	1.42×10^{-4}	–	4.85×10^{-6}	–
Электродные потенциалы, В	$\varphi_{2H^+/H_2} = -0.3048$ $\varphi_{SO_4^{2-}/SO_3^{2-}} = -0.5021$ $\varphi_{HCOOH/CO_2} = -0.5812$	$\varphi_{2H^+/H_2} = -0.3064$ $\varphi_{O_2/H_2O} = 0.8213$ $\varphi_{O_2/OH^-} = -0.2738$	$\varphi_{2H^+/H_2} = -0.2195$ $\varphi_{SO_4^{2-}/SO_3^{2-}} = -0.4483$	$\varphi_{2H^+/H_2} = -0.3152$ $\varphi_{O_2/H_2O} = 0.8124$ $\varphi_{O_2/OH^-} = -0.2783$
Теоретическое значение E, В	0.1957–0.3074		0.1331–0.1700	

водорода, будет, скорее всего, восстанавливаться электронами, высвобождающимися при окислении радикалов $SO_3^{2-\bullet}$, по реакции:

$$H_2O_2 + 2e \rightarrow 2OH^-.$$

Суммарная окислительно-восстановительная реакция с участием радикалов $SO_3^{2-\bullet}$ и пероксида водорода будет иметь вид:

$$SO_3^{2-\bullet} + H_2O_2 \rightarrow SO_4^{2-} + H_2O.$$

Добавление в суспензию CdS сульфита натрия и муравьиной кислоты приводит к появлению в составе газообразных продуктов водорода и углекислого газа, а в составе раствора – гидрокарбонат-ионов. Это позволяет считать, что муравьиная кислота подвергается декарбоксилированию за счет окисления ее молекул и формиат-ионов гидроксильными радикалами, образующимися при облучении воды, и дырками полупроводника. Ион-радикалы углекислого газа окисляются с образованием гидрокарбонат-ионов и углекислого газа [27–30]:

$$HCOO^- + HO^\bullet \rightarrow H_2O + CO_2^{\bullet-},$$

$$HCOO^- + h^+ \rightarrow H^+ + CO_2^{\bullet-},$$

$$HCOOH^{+\delta} - Me^{-\delta} + h^+ \rightarrow CO_2 + H_2,$$

$$CO_2^{\bullet-} + HO^\bullet \rightarrow HCO_3^-,$$

$$CO_2^{\bullet-} + h^+ \rightarrow CO_2.$$

В суспензии, содержащей добавки сульфита натрия и уксусной кислоты, в составе газообразных продуктов присутствуют водород, углекислый газ, метан и этан, а в составе раствора – HCO_3^-. Возможные реакции с участием адсорбированных молекул кислоты, ацетат-ионов и дырок полупроводника имеют вид:

$$CH_3COOH^{+\delta} - Me^{-\delta} + h^+ \rightarrow CO_2 + CH_4,$$

$$CH_3COO^- + h^+ \rightarrow CH_3^\bullet + CO_2 \text{ [31]},$$

$$2CH_3^\bullet \rightarrow CH_3{-}CH_3,$$

$$CO_2 + OH^- \rightarrow HCO_3^-.$$

Таким образом, на основе выполненных исследований установлено, что при облучении суспензий сульфида кадмия, содержащих смеси жертвенных реагентов из сульфита натрия, муравьиной или уксусной кислоты, в растворе появляется пероксид водорода, который участвует в окислении радикалов $SO_3^{2-\bullet}$, молекулярной серы, входящей в состав частиц CdS, и препятствует реакции восстановления воды. Обнаружение пероксида водорода в суспензиях сульфида кадмия позволило уточнить известные предполагаемые схемы механизмов реакций фотохимического выделения водорода из водных суспензий, содержащих жертвенные реагенты. В гальваническом элементе на аноде в сульфитно-формиатном растворе суспензий при облучении протекают реакции окисления SO_3^{2-} и муравьиной кислоты, а в сульфитно-ацетатном растворе происходит окисление SO_3^{2-}. Количество выделяющегося водорода в сульфитно-ацетатном растворе суспензий на 4.18% меньше, чем в сульфитно-формиатном растворе. Фотокоррозия частиц CdS в сульфитно-формиатном растворе уменьшается в 1.5 раза по сравнению с фотокоррозией в дистиллированной воде, а в сульфитно-ацетатном растворе она усиливается в 1.85 раза.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shi Z., Dong X., Dang H.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2016. V. 41. P. 5908.
2. *Cai J., Shen J., Zhang X. et al.* // Nanostructures: A Review. Small. 2019. V. 3. P. 1800184.
3. *Wang C., Wang L., Jin J. et al.* // Appl. Catal. B Environ. 2016. V. 188. P. 351.
4. *Пармон В.Н.* // Журн. общ. химии. 1992. Т. 62. С. 1703.
5. *Saadi S., Bouguelia A., Derbal A., Trari M.* // J. Photochem. Photobiol. A. 2007. V. 187. P. 97.
6. *Peng T.Y., Li K., Zeng P. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2012. V. 116. P. 22720.
7. *Boudjemaa A., Bouarab R., Saadi S. et al.* // Appl. Energy. 2009. V. 86. P. 1080.
8. *Yao W.F., Song X.L., Huang C.P. et al.* // Catal. Today. 2013. V. 199. P. 42.
9. *Preethi V., Kanmani S.* // Materials Science Semiconductors Processing. 2013. V. 16. P. 561.
10. *Buehler N., Meier K., Reber J.F.* // J. of Phys. Chem. 1984. V. 88. P. 3261.
11. *Zhang G., Zhang W., Crittenden J. et al.* // J. of Renewable and Sustainable Energy. 2014. V. 6. P. 033131.
12. *Yan H., Yang J., Ma G. et al.* // J. Catal. 2009. V. 266. P. 165.
13. *Berr M.J., Vaneski A., Mauser C. et al.* // Small. 2012. V. 8. P. 291.
14. *Nasir J.A., Rehman Z., Shah S.N.A. et al.* // J. of Mater. Chem. A. 2020. V. 8. № 40. P. 20752.
15. *Li Y.X., Me Y.Z., Peng S.Q. et al.* // Chemosphere. 2006. V. 63. P. 1312.
16. *Li Y., Du J., Peng S. et al.* // Intern. J. of Hydrogen Energy. 2008. V. 33. № 8. P. 2007.
17. *Kumaravel V., Imam M.D., Badreldin A. et al.* // Catalysts. 2019.V. 9. № 3. P. 276.
18. *Bahruji H., Bowker M., Davies P.R. et al.* // J. Photochem. Photobiol. A. 2010. V. 216. P. 115.
19. *Fedyaeva O.A., Poshelyuzhnya E.G.* // Rus. J. of Phys. Chem. A. 2022. V. 96. № 9. P. 2038.

20. *Fedyaeva O.A., Poshelyuzhnya E.G.* // Ibid. 2018. V. 92. № 8. P. 1636.
21. *Fedyaeva O.A., Poshelyuzhnya E.G., Trenikhin M.V.* // Ibid. 2018. V. 92. № 8. P. 1457.
22. Практикум по физической химии / Под ред. И.В. Кудряшова. М.: Высш. школа, 1986. 495 с.
23. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой – СПб.: "Иван Федоров", 2003. 240 с.
24. Унифицированные методы анализа вод / Под ред. Ю.Ю. Лурье. М.: Высш. школа, 1991. 318 с.
25. *Linkous C.A., Huang C., Fowler J.R.* // J. Photochem. Photobiol. A Chem. 2004. V. 168. P. 153.
26. *Huang C., Linkous C.A., Adebiyi O., T-Raissi A.* // Environ. Sci. Technol. 2010. V. 44. P. 5283.
27. *Bideau M., Claudel B., Faure L.* // J. Photochem. 1987. V. 39. № 1. P. 107.
28. *Harada H., Sacata T., Ueda T.* // J. American Chemical Society. 1985. V. 107. P. 1773.
29. *Sacata T., Kawai T., Hashimoto K.* // J. Physical Chemistry. 1984. V. 88. P. 2344.
30. *Bideau M., Claudel B., Otterbein M.* // J. Photochemistry. 1980. V. 14. P. 291.
31. *Carraway E.R., Hoffman A.J., Hoffman M.R.* // Environmental science and technology. 1991. V. 25. P. 786.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 12, с. 1812–1824

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ БИОЛОГИЯ

УДК 620.193.82

БИОКОРРОЗИЯ МЕДИ В УСЛОВИЯХ ВОЗДЕЙСТВИЯ МИКРОСКОПИЧЕСКИХ ГРИБОВ

© 2023 г. Д. В. Белов[a,b,*], С. Н. Беляев[a,b], П. А. Юнин[b]

[a] *Федеральный исследовательский центр Институт прикладной физики им. А.В. Гапонова-Грехова РАН, Нижний Новгород, 603950, Россия*

[b] *Институт физики микроструктур РАН, Нижний Новгород, Россия*

**e-mail: belov.denbel2013@yandex.ru*

Поступила в редакцию 15.12.2022 г.
После доработки 07.06.2023 г.
Принята к публикации 09.06.2023 г.

Изучена микромицетная биокоррозия электротехнической меди М1Е и стеклотекстолита FR4 с медным покрытием, применяющихся для производства печатных плат. С помощью оптической и электронной микроскопии была исследована структура поверхности прокорродировавших образцов. Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии проведен качественный и полуколичественный анализ химических элементов, присутствующих в составе продуктов коррозии после экспозиции образцов на газоне микромицетов. Выполнен рентгенофазовый анализ продуктов биокоррозии меди. Установлено, что на начальном этапе микромицетной коррозии происходит адгезия микроорганизмов на поверхности металла и развитие их колоний. Высказано предположение об участии в биокоррозии меди активных форм кислорода (супероксидного анион-радикала и пероксида водорода) и функционировании системы “нульвалентная медь–пероксид водорода”, которые запускают каскад реакций, ведущих к деструктивному окислению меди. В работе объяснена роль биопленок сообщества микроскопических грибов как основного фактора микологической коррозии меди.

Ключевые слова: биокоррозия меди, микромицетная коррозия, микологическая коррозия, биопленка микроскопических грибов, микромицетная биопленка, адгезия микроорганизмов, биоповреждение, стеклотекстолит, супероксидный анион-радикал, пероксид водорода, АФК, нульвалентная медь, (nanoscale zero valent copper, nZVC)

DOI: 10.31857/S0044453723120051, **EDN:** EYJNZL

ВВЕДЕНИЕ

Коррозия под влиянием микробов (микробиологическая коррозия) является непосредственной причиной отказов и поломок металлического оборудования, ведущих в итоге к большим экономическим последствиям. Несмотря на обширные исследования в этой области и многочисленные публикации, фундаментальные вопросы, касающиеся механизмов микробиологической коррозии металлов и защиты от нее, остаются без ответа.

Микроорганизмы, в частности микроскопические грибы, прямо или косвенно влияют на коррозионную стойкость металлов, в зависимости от многих специфических особенностей: химического состава их метаболитов и их коррозионной активности; строения поверхностного слоя металла и его энергетического состояния; участия в биокоррозии кислорода и его активных форм; физико-химических параметров среды.

Микроорганизмы можно найти практически в любой среде с приемлемой влажностью, наличием хотя бы следовых количеств питательных веществ и достаточной для их жизнедеятельности температурой среды.

В реальных условиях эксплуатации металлов, металлического оборудования и металлоконструкций, как правило, невозможно отделить один вид коррозии от другого. Определение вклада конкретного коррозионного воздействия в общий процесс еще более усложняется, поскольку микробиологическая коррозия и все виды абиотической коррозии происходят одновременно или сопровождают друг друга.

Коррозия является межфазным процессом, зависящим от многих факторов: наличия и химического состава электролитов, их электропроводности и значения pH, окислительно-восстановительного потенциала среды и др. Одним из основных факторов аэробной коррозии является концентрация растворенного в среде кислорода и

наличия его активных форм ($O_2^{\bullet-}$, H_2O_2 и др.), являющихся высоко коррозионно-активными агентами, способными инициировать коррозию и непосредственно участвовать в ней. При этом на каждый из этих факторов могут оказывать влияние микробные сообщества, которые колонизируют любые интерфейсы и межфазные границы. В свою очередь, микробные сообщества влияют на кинетику коррозионных процессов, в большинстве случаев ускоряя их.

В настоящее время проблема коррозии металлов еще более усугубляется явлением образования бактериальных и грибных биопленок. Доказано, что биопленки образуются на любых металлических поверхностях. Это явление представляет серьезную проблему для многих отраслей промышленности и народного хозяйства.

Коррозионная стойкость меди и ее сплавов становится одним из важнейших вопросов в электронной промышленности. Биокоррозия меди и покрытий на ее основе приводит к существенным экономическим потерям. В электронике постоянно растут требования в отношении надежности и срока службы печатных плат, коррозионные повреждения которых часто являются главной причиной снижения надежности и сокращения срока службы готовых изделий. Для радиоэлектроники примером может являться ситуация, когда на печатном узле происходит рост и развитие мицелия микроскопических грибов, который в условиях конденсации влаги может оказаться между двумя проводниками. В этом случае возможны временные и постоянные короткие замыкания. Временные короткие замыкания могут приводить к отказу электронных устройств, вызывая сбои в их работе, а постоянные могут вызывать локальный перегрев печатного узла, приводящий к выгоранию компонентов или участка печатной платы. Эти процессы уменьшают надежность и срок службы электронных изделий.

Существуют различные точки зрения на механизмы микромицетной коррозии: образование биопленок, образование коррозионно-активной среды в результате протекания различных метаболических процессов, протекание электрохимических процессов, вызванных ростом и развитием клеток микромицетов на металлических поверхностях, образование коррозионных ячеек дифференциальной аэрации [1, 2]. Вместе с тем, большинство микроскопических грибов, развивающихся на металлических поверхностях, способны вовлекать металлы в процессы функционального роста и метаболизма.

Биопленки микромицетов и внеклеточный матрикс. Биопленки микромицетов являются одним из наиболее важных факторов биокоррозии металлов. Биопленки могут изолировать часть колонизированной поверхности металла от окружающей среды, создавая локальные пограничные зоны, бескислородные или высоко щелочные микрозоны. Следует отметить, что двойной слой, образующий границу раздела “оксид металла–водный раствор”, имеет порядок 3–5 Å, а область вышележащего растворителя может простираться до 20–30 Å, в то время как размер клеток мицелия микромицетов составляет десятки микрометров (сотни тысяч Å), что во много раз толще. Поэтому биопленка микромицетов становится почти бесконечным расстоянием до поверхности металла. В связи с этим, биопленки представляют несомненный интерес с точки зрения физикохимии межфазных границ и поверхностей. Дальнейшее усложнение строения биопленок определяется регуляцией их метаболизма в сообществе биопленок.

Мицелиальные грибы способны организовывать устойчивые сообщества на различных биотических и абиотических поверхностях. Для образования биопленки большое значение имеет внеклеточный матрикс [3]. Он обеспечивает каркас для поверхностной адгезии и клеточной агрегации для поддержания архитектуры биопленки.

Процессы, происходящие с участием микромицетов, образующих сообщества, зависят от субстрата и типа оксида металла, образующего поверхностные защитные пленки на металле. Инициирование окислительных реакций может происходить после диффузии кислорода в толщу микробного сообщества. В свою очередь, серия восстановительных реакций может происходить в зависимости от того, какие акцепторы электронов доступны в окружающей среде и на поверхности оксида металла.

Несмотря на важность проблемы изучения биокоррозии меди в литературе этот вопрос освещен недостаточно. Авторы работы [4] отмечают, что накопление внеклеточного полимерного вещества на поверхности меди и образование биопленки, приводит к питтинговой коррозии ее поверхности. В статье [5] приведены данные по исследованию биокоррозионного воздействия микромицета *A. niger* на металлическую медь. Металлическая медь проявила незначительную токсичность, и изучаемые микромицеты оказались способны колонизировать поверхность и развиваться при прямом контакте с медью. Особую роль авторы статьи отводят щавелевой кислоте, как одному из коррозионно-активных метаболитов микромицета. В работе [6] сообщается, что микромицеты *Aspergillus niger* и *Penicillium chrysogenum* способны расти на среде Чапека–Докса с добавлением повышенных концентраций фунгицида оксихлорида меди. О солюбилизации фунгицида в питательной среде свидетельствовало появление прозрачной зоны (гало) вокруг растущих колоний. Как показали результаты исследований, грибы обладают различными механиз-

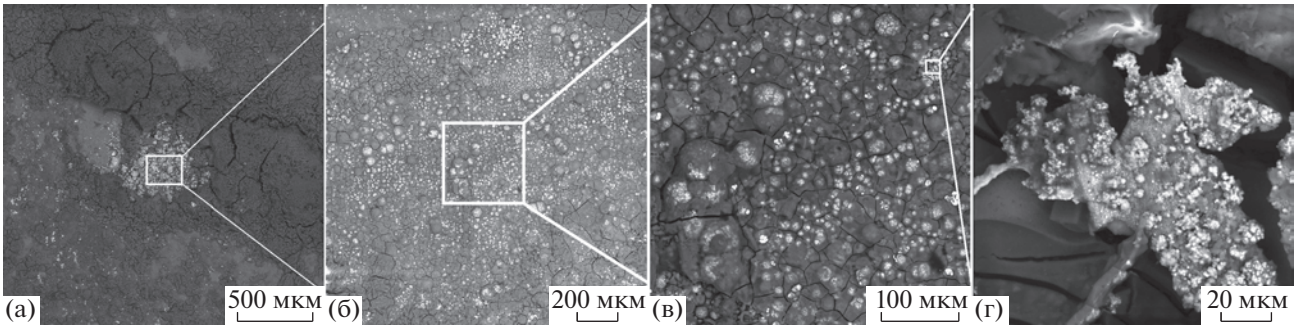


Рис. 1. Микроразмерные агломераты меди в продуктах коррозии Д16Т: ×100 (а), ×130 (б), ×500 (в), ×1700 (г).

мами устойчивости к фунгициду, в том числе за счет комплексообразования и осаждения меди. Это еще раз подчеркивает важность грибов в преобразовании нерастворимых неорганических металлосодержащих соединений, которые потенциально могут участвовать в биогеохимическом круговороте металлов.

В своих предыдущих работах по изучению биокоррозии сплавов алюминия нами было замечено образование в продуктах биокоррозии соединений меди [7, 8], что может быть объяснено компонентно-избирательной коррозией сплавов и селективным вытравливанием алюминия из их структуры. В составе продуктов коррозии сплавов были обнаружены микроразмерные и субмикронные агломераты меди и ее кислородсодержащие соединения (рис. 1). Можно предположить, что окисление меди с образованием ее кислородных соединений происходит в щелочной среде, формируемой за счет протекания каскада реакций с участием АФК, продуцируемых клетками микромицетов.

Поверхность образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). На рис. 2 представлено СЭМ-изображение участка поверхности образца Д16Т с продуктами биокоррозии, в которых найдены агломераты меди и ее кислородсодержащие соединения. В табл. 1 приведены результаты элементного анализа продуктов биокоррозии на данном участке поверхности образца Д16Т.

Целью настоящей статьи является изучение физико-химических особенностей микробиологической коррозии меди марки М1Е и стеклотекстолита марки FR4 со слоем меди в условиях воздействия микроскопических грибов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Микробиологические эксперименты. В экспериментах использовали смесь природных штаммов микроскопических грибов, споры которых были выделены из воздуха производственных помещений и из смывов с рабочих поверхностей оборудования. Поверхность плотной питательной среды Чапека–Докса с глюкозой инокулировали спорами микромицетов (смывы с поверхностей оборудования в виде суспензии спор в физиологическом растворе), после чего помещали в термостат для развития газона микромицетов. Далее на газон сообщества микромицетов помещали подготовленные металлические образцы. Опыт длился не менее 10 месяцев при температуре 27 ± 2°C в биологическом термостате. Сравнение проводили с контрольными образцами, помещенными на стерильные питательные среды. Методика эксперимента подробно описана в работах [9–11].

Идентификацию микромицетов с поверхности металлических образцов проводили на основании их морфолого-культуральных особенностей, используя определители [12, 13].

Объекты исследований и подготовка образцов. Для исследований применяли следующие материалы: образцы электротехнической меди марки

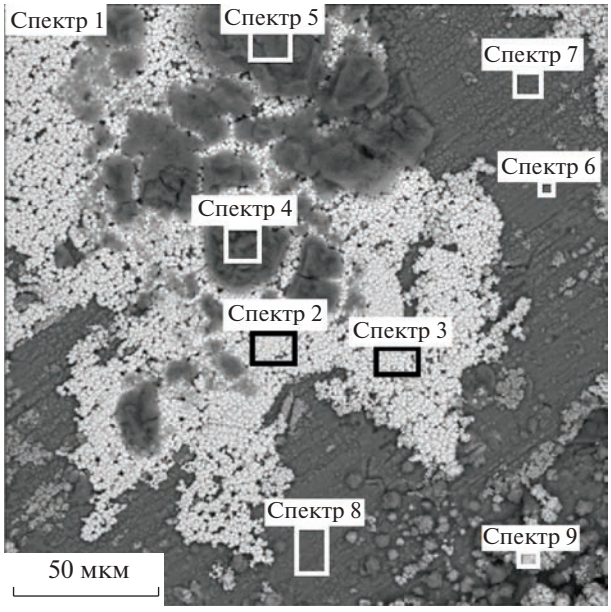


Рис. 2. СЭМ-изображение участка поверхности образца Д16Т с продуктами биокоррозии. Черными прямоугольниками выделены зоны с повышенной концентрацией меди.

Таблица 1. Результаты EDX-анализа продуктов биокоррозии Д16Т, находящихся на разных участках поверхности (в соответствии с обозначениями на рис. 2)

Элемент	Спектр 1	Спектр 2	Спектр 3	Спектр 4	Спектр 5	Спектр 6	Спектр 7	Спектр 8	Спектр 9
O	20.82	7.13	6.54	51.24	53.70	21.67	25.40	22.72	12.24
Mg	1.35	0.00	0.00	1.95	1.85	1.30	1.38	1.42	0.92
Al	32.87	0.70	0.54	9.65	9.11	67.17	59.18	63.66	2.81
Cu	**35.21**	**89.43**	**90.57**	**4.81**	**3.74**	**3.54**	**4.44**	**3.86**	**77.67**
Прочие (N, P, S)	9.75	2.74	2.35	32.35	31.6	6.32	9.6	8.34	6.36
Сумма	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.0	100.00	100.00

М1Е (ГОСТ 495-92) в виде пластин 20 × 20 × 5 мм. Заготовки шлифовали до получения гладкой поверхности и полировали до зеркального блеска. Затем их промывали водой, обезжиривали поверхность гексаном, этиловым спиртом и высушивали. В работе также применяли образцы (20 × × 20 × 5 мм), изготовленные из двухсторонних печатных плат на диэлектрическом основании из стеклотекстолита (FR4) со слоем меди толщиной не менее 100 мкм.

Приборы и методы. Для выявления микроструктуры наиболее сильных биоповреждений образцы анализировали с помощью оптического микроскопа ZEISS Axio Imager Vario. Применяли соответствующие методы исследования в отраженном свете: светлое поле, темное поле, поляризационный контраст, дифференциально-интерференционный контраст (ДИК Номарского), круговой дифференциально-интерференционный контраст (C-DIC).

Анализ структуры поверхности прокорродировавших образцов анализировали на сканирующем электронном микроскопе VEGA 3 XMH производства компании TESCAN с катодом из гексаборида лантана LaB_6. Качественный и полуколичественный анализ химических элементов, присутствующих в составе продуктов коррозии после экспозиции образцов на газоне сообщества микромицетов проводили методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX-метод). Оборудованием для проведения EDX-анализа выступал энергодисперсионный спектрометр на основе полупроводникового кремний-дрейфового детектора с безазотным охлаждением, установленный на колонну растрового электронного микроскопа с диапазоном детектируемых элементов от Be(4) до Pu(94).

Рентгенофазовый анализ продуктов биокоррозии образцов выполняли стандартным методом на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Discover (CuK_α-излучение) в симметричной геометрии Брэгга–Брентано. Съемка дифрактограмм осуществлялась $\theta/2\theta$-сканированием в угловом диапазоне от 10 до 80° по углу 2θ. Шаг по углу составлял 0.05°. Использовался линейный позиционно-чувствительный детектор LynxEYE со 192 независимыми каналами и угловой апертурой 2° по углу 2θ. Время накопления в точке составляло 2 с. Идентификацию кристаллических фаз осуществляли путем сопоставления полученных экспериментальных значений межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей с эталонными.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

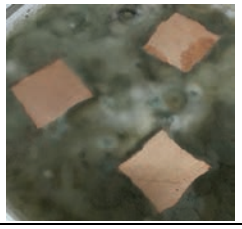
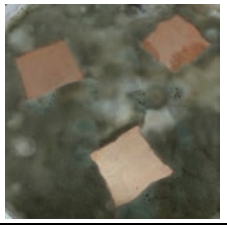
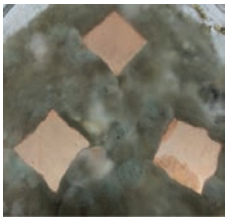
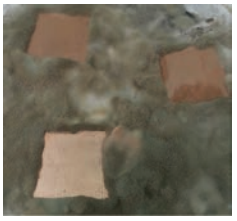
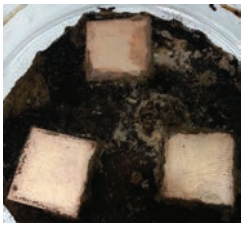
Взаимодействия в системе металл–микромицеты на стадии инициирования биокоррозии следует рассматривать как совокупность физико-химических, химических и биохимических процессов, протекающих на границах раздела поверхностных кислородных соединений меди, образующих его защитную пассивную пленку, и клеток микроскопических грибов, с участием компонентов окружающей среды – кислорода и воды.

В экспериментах мы моделируем условия, близкие к реальным условиям эксплуатации металлов и сплавов, используя для культивирования микромицетов искусственные питательные среды.

Результаты исследований по идентификации микромицетов показали, что микобиота меди представлена в основном следующими родами микромицетов: *Alternaria*, *Aspergillus, Penicillium*. В качестве доминирующих определены *Alternaria alternata, Aspergillus flavus*, *Aspergillus niger*, *Penicillium ochrochlóron* и *Penicillium chrysogenum*.

Первым этапом работы было установление (видимых невооруженным глазом) признаков, характеризующих развитие микроскопических грибов. Основным фактором контаминирования материалов, находящихся в открытой системе, являются микроорганизмы, оседающие на поверхность изделий и материалов из атмосферного воздуха. На изучаемых материалах мы фиксировали образование мицелия микроскопических грибов в виде налета или тонкой пленки (отложений), войлочного сетчатопереплетенного роста. В табл. 2 приведена сравнительная оценка биоповреждений образцов двухсторонних печатных плат на диэлектрическом основании из стеклотекстолита (FR4) со слоем меди около 100 мкм.

Таблица 2. Сравнительная оценка биоповреждений образцов печатных плат на диэлектрическом основании из стеклотекстолита FR4

10 сут	20 сут	30 сут	40 сут	50 сут
				
60 сут	70 сут	80 сут	90 сут	100 сут
				

Во всех наблюдаемых нами случаях (табл. 2) мицелий плесневых грибов отчетливо виден невооруженным глазом и покрывает более 25% испытуемых поверхностей. Уже на ранних стадиях эксперимента поверхность образцов значительно обрастала мицелием микромицетов. Проникновение мицелия микроскопических грибов в приповерхностные слои образцов приводит к нарушению их целостности.

Начальный этап микологической коррозии металла характеризуется развитием колоний микромицетов. В течение некоторого периода времени (3–5 сут) происходит их адаптация, рост и развитие, затем появляются и локально накапливаются экзометаболиты, инициирующие первичные процессы разрушения поверхности металла. При локальном концентрировании экзометаболитов происходит их взаимодействие с компонентами пассивной защитной пленки металла. Это возможно только при участии воды, пленка которой может возникать на поверхности металла вследствие капиллярной конденсации. Этому способствует закрепившийся на поверхности металла мицелий микроскопических грибов. Ввиду энергетической неоднородности поверхности металла различные ее участки будут взаимодействовать с живыми клетками и электролитами с разной интенсивностью. Это приводит к неравномерному формированию коррозионных очагов. Далее в общий механизм включаются электрохимические процессы на поверхности металла, возникает катодная и анодная деполяризации. При разрыхлении поверхностных структур, защищающих основной металл, происходит внедрение гиф и конидий микроскопических грибов вглубь металла и его взаимодействие с компонентами коррозионно-активной среды.

Изучение морфологии поверхности образцов меди на начальной стадии биокоррозии показало, что мицелий микромицетов способен закрепляться на поверхности образцов и далее проникать сквозь защитную пленку вглубь металла (рис. 3).

Мы предполагаем, что в случае биокоррозии меди на начальных этапах воздействия микроскопических грибов основными коррозионно-активными агентами являются, прежде всего, OH^- и H_2O_2, источником которых является супероксидный анион-радикал, образующийся клетками микромицетов. Нами сообщалось [9, 10], что супероксидный анион-радикал $O_2^{\bullet -}$, образующийся в процессе жизнедеятельности микроскопических грибов, может переходить в околоклеточную среду и выполнять роль инициатора физико-химических процессов, ведущих к глубокой деструкции металлов. В результате протекания каскада реакций с участием АФК в среде накапливаются основные коррозионно-активные агенты – OH^--ионы и H_2O_2, инициирующие коррозию металла.

Альтернативным источником OH^--ионов может служить каскад восстановительных реакций с участием молекул воды, протекающих по электрохимическому механизму на микрокатодных участках поверхности корродирующего металла, в то время как на микроанодных участках происходит его окислительное растворение.

На начальной стадии биокоррозии можно наблюдать потускнение поверхности металла. Это можно объяснить хемосорбцией АФК и атмосферного кислорода поверхностью металла. За счет химической реакции окисления между поверхностью металла и поглощенным кислородом образуется тонкий слой оксида. Электроны и ка-

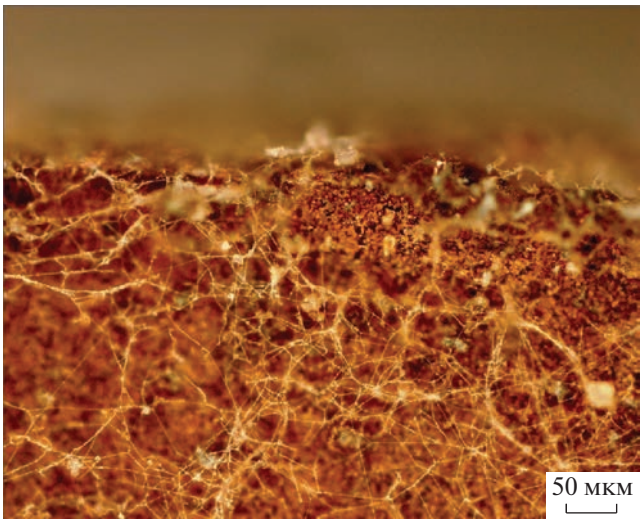


Рис. 3. Адгезия мицелия микромицетов и его закрепление на поверхности меди М1Е.

тионы металла обычно мигрируют к наружной поверхности металла (реже кислород диффундирует внутрь слоя металла), где в конечном итоге формируются различные оксиды и растет их пористость. Уже на этом этапе работоспособность медной платы может нарушаться.

Изучение коррозионных разрушений образцов после воздействия ассоциации микромицетов в течение 100 сут (табл. 2) показало наличие заметных коррозионных разрушений поверхности образцов. Большее количество коррозионных дефектов сосредоточено на краях образцов.

Анализ изображений, полученных с помощью электронного микроскопа, позволил идентифицировать на поверхности меди как единичные, так и сгруппированные споры микроскопических грибов, а также остатки мицелия (рис. 4). Споры распределены по всей поверхности образца. После промывания поверхности изучаемых образцов дистиллированной водой количество спор несколько уменьшилось (рис. 4в, г) по сравнению с исходной поверхностью (рис. 4а, б). Это свидетельствует об эффективной адгезии мицелия и спор микромицетов на поверхности меди.

На рис. 5 представлена топография поверхности образцов меди М1Е и стеклотекстолита FR4 спустя 30 сут экспозиции на газоне сообщества микромицетов. На всех изучаемых образцах можно видеть значительные изменения поверхности после длительного контакта с микромицетами. Уже на начальных этапах экспозиции наблюдалось потускнение поверхности и ухудшение ее шероховатости.

После адсорбции и закрепления гиф микромицетов на определенных энергетически выгодных участках поверхности металла, гифы и конидии микромицетов внедряются в рыхлые и дефектные места поверхностных слоев металла. В этих местах впоследствии обнаруживаются питтинги и язвы (рис. 5), заполненные продуктами коррозии.

Коррозионная стойкость металлических изделий и конструкций определяется структурой их поверхности. Увеличение скорости коррозии металлов в присутствии микроскопических грибов происходит вследствие локального депассивирования и разрушения защитных и пассивных пленок на поверхности металлов. В свою очередь, увеличение шероховатости поверхности и рост пористости поверхностных защитных слоев за счет их разрыхления мицелием, создают более благоприятные условия для роста и развития микроскопических грибов. Дальнейшее внедрение гиф гриба в доступные участки поверхности металла и действие их продуктов метаболизма на металл, ускоряет коррозию.

Оценка коррозионных повреждений. Коррозионные разрушения развиваются по механизму питтинговой коррозии, переходящей в язвенную, и локализуются в местах контакта металла с мицелием микромицетов с образованием губчатых очагов (рис. 6).

После 10 месяцев экспозиции около 80% поверхности образцов, находящейся в контакте с мицелием микроскопических грибов, была подвергнута коррозионным поражениям. Характерными признаками финальной стадии биокоррозии меди являются глубокие язвы (до 2–3 мм) и каверны различной формы, заполненные продуктами коррозии (рис. 7).

Наряду с продуктами коррозии желтого, черного и коричнево-красного цвета в виде скоплений неправильной формы, мы наблюдали значительное количество продуктов коррозии светло-голубого оттенка, которые характерны для соединений меди (рис. 8).

EDX-анализ подтвердил присутствие в продуктах коррозии кислородсодержащих соединений меди. На рис. 9 представлены электронно-микроскопические изображения поверхности образцов меди М1Е с продуктами биокоррозии. В табл. 3–5 приведены результаты EDX-анализа продуктов коррозии меди на разных участках поверхности образца (см. рис. 9). Помимо кислорода были найдены фосфор, сера и азот. На наш взгляд, источниками этих неметаллов являются остатки клеток микроскопических грибов и элементы питательной среды.

На рис. 10 представлены дифрактограммы и результаты рентгенофазового анализа образца стеклотекстолита FR4 с покрытием меди, который экспонировался на газоне сообщества микромицетов в течение 10 сут.

Из рис. 10 следует, что в исходном образце видны фазы поликристаллов меди и незначитель-

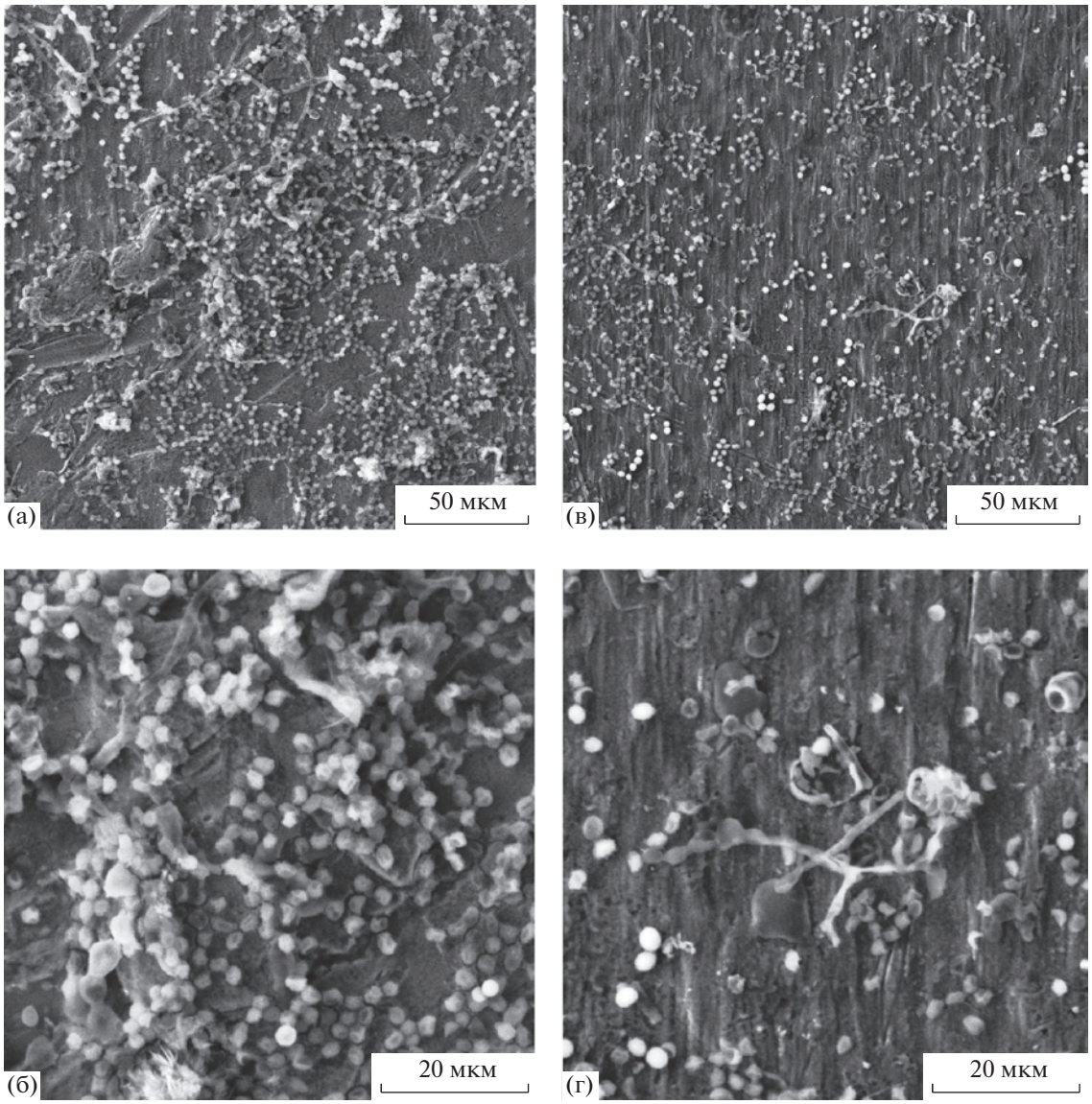


Рис. 4. Адгезия остатков мицелия и спор микроскопических грибов на поверхности меди М1Е: а, б – до промывания водой; в, г – после промывания водой.

ное количество куприта Cu_2O (<1 мас. %), составляющего поверхностные тонкие слои. После экспозиции в условиях воздействия микромицетов доля куприта возрастает до 5 мас. %. Оценка размеров кристаллитов по формуле Шеррера дает значение 30 нм для фазы меди в исходном образце. В образце после биокоррозии размер кристаллитов фазы меди не меняется, для фазы куприта он составляет 25 нм.

Механизм биокоррозии меди. Медь имеет сильную тенденцию реагировать с растворенным кислородом. Основываясь на термодинамических расчетах и кинетических исследованиях [14–17], мы предполагаем, что куприт (Cu_2O) является основным продуктом коррозии, образующимся на корродирующей поверхности меди. Защитная пассивная пленка на поверхности меди образована двухслойной купритной пленкой. Эта концепция получила название “модель дуплексной пленки”. Первый плотный слой, прилегающий к поверхности металла, имеет толщину ~2 мкм. Второй слой куприта имеет высокую пористость. Из-за этих структурных различий на границе между компактной и пористой пленками куприта сильно возрастает электрическое сопротивление, что приводит к дальнейшему окислению пористой пленки куприта.

Как известно, оксид меди (I) (Cu_2O) и оксид меди (II) (CuO) являются полупроводниками *p*-типа: с шириной запрещенной зоны для Cu_2O 2.0–2.2 эВ. В условиях коррозии меди (в присутствии ионов Cu^{2+}) можно получить пленки окси-

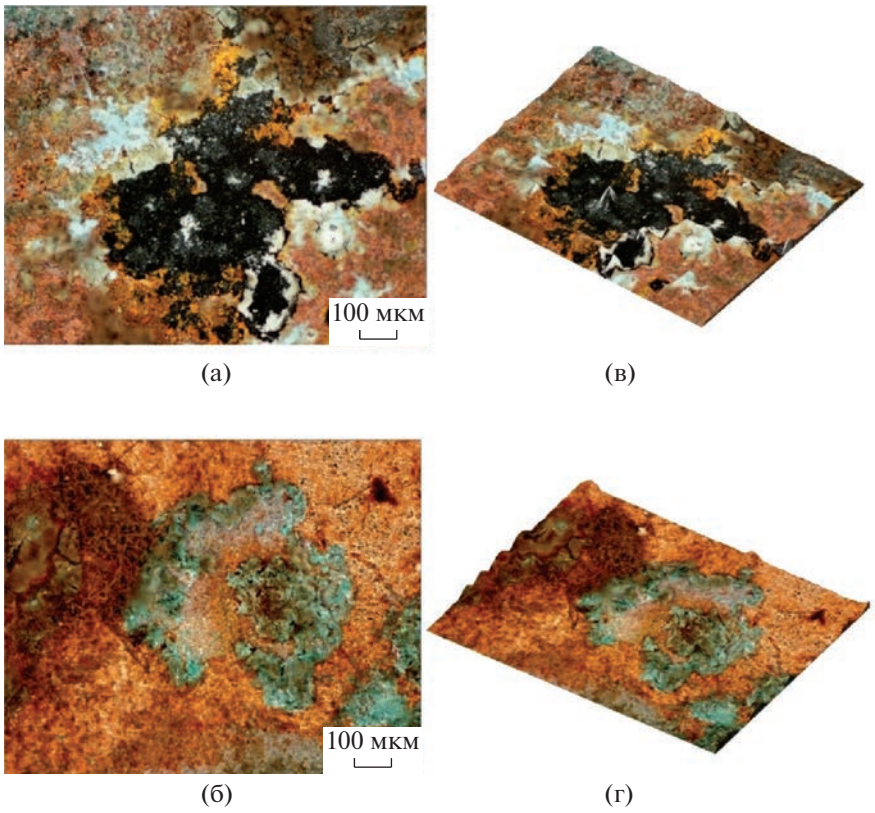


Рис. 5. Структура поверхности меди М1Е (а) и стеклотекстолита FR4 со слоем меди (б) после воздействия микроскопических грибов. Топография поверхности изучаемых образцов (в,г).

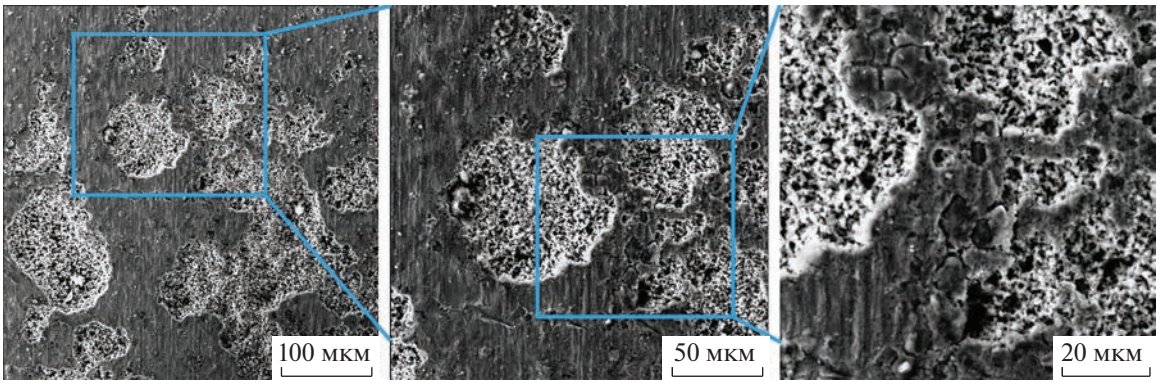


Рис. 6. Структура губчатых поверхностных очагов коррозии меди.

да Cu_2O с *n*-типом проводимости [18, 19]. Ширина запрещенной зоны оксида составляет около 1.9–2.1 эВ. Установлено соответствие между типом проводимости оксидной пленки на меди и pH раствора: при pH 4–6 обычно образуется оксид *n*-типа, а при pH > 6 становится возможным формирование оксидов *p*-типа.

В водной среде медь склонна к коррозионному окислению даже следами растворенного кислорода с образованием оксида Cu_2O, причем формирование даже очень тонкого подслоя оксида меди (I) затрудняет ее дальнейшее окисление. Известно, что анодное окисление меди в щелочных средах, как правило, приводит к формированию оксида меди (I) с *p*-типом проводимости. Получающиеся оксидные пленки Cu_2O очень тонкие [20–22]. Ширина запрещенной зоны в оксиде Cu_2O составляет 2.3–2.9 эВ, но с ростом толщины пленки значения ширины запрещенной зоны снижаются до 2.0–2.4 эВ соответственно.

Полупроводниковый оксид CuO может характеризоваться как *p*- [23], так и *n*-типом проводимости [24]. Однако анодное формирование обычно приводит к образованию CuO с *p*-типом про-

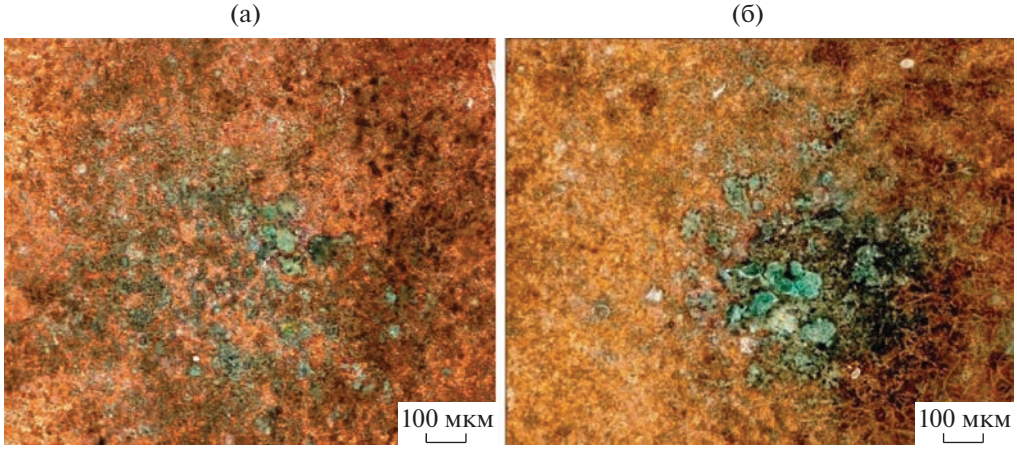


Рис. 7. Очаги коррозии (а,б) на поверхности меди М1Е.

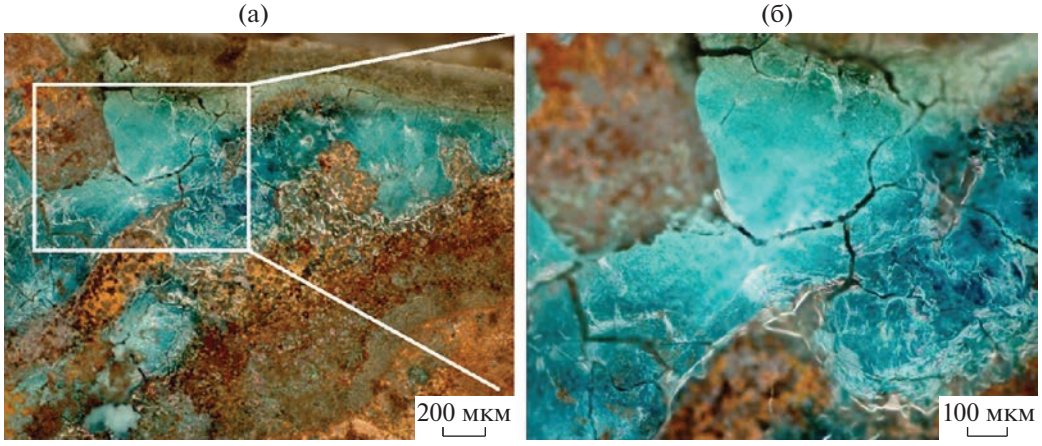


Рис. 8. Характерный внешний вид продуктов коррозии меди (а,б).

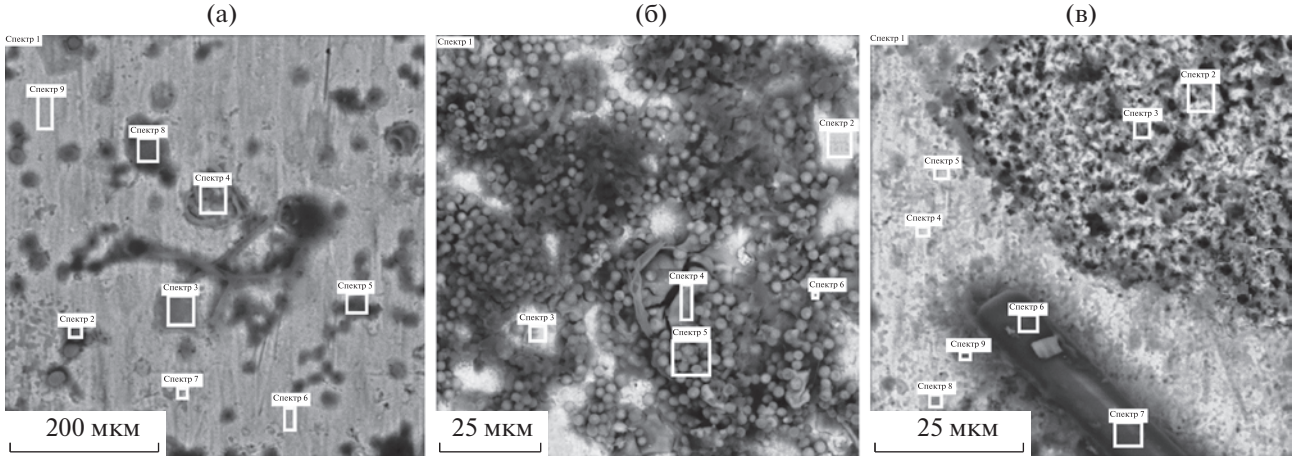


Рис. 9. СЭМ-изображения (а–в) поверхности меди М1Е.

водимости с шириной запрещенной зоны ~0.6 эВ [25]. Оксиды меди склонны к химическому растворению в щелочной среде [26]. В щелочной среде CuO может окисляться даже до Cu(III):

$$CuO + OH^- = CuOOH + e^-.$$

В условиях окисления меди в щелочной среде может образовываться нестехиометрический оксид Cu_2O с преобладанием донорных дефектов структуры, прежде всего, катионов меди. В таких условиях вполне вероятным является образование гидроксида меди (I) CuOH с *n*-типом прово-

Таблица 3. Результаты EDX-анализа продуктов коррозии меди M1E, рис. 9, участок (а)

Элементы	Номер спектра								
	Спектр 1	Спектр 2	Спектр 3	Спектр 4	Спектр 5	Спектр 6	Спектр 7	Спектр 8	Спектр 9
O	8.19	28.92	17.14	10.97	11.43	1.64	14.58	16.36	2.40
Cu	90.82	60.95	75.38	84.84	86.56	97.31	81.71	74.92	96.75
Прочие (P, Cl, K)	0.99	10.13	7.48	4.19	2.01	1.05	3.71	8.72	0.85
Сумма, %	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

Таблица 4. Результаты EDX-анализа продуктов коррозии меди M1E, рис. 9, участок (б)

Элементы	Номер спектра					
	Спектр 1	Спектр 2	Спектр 3	Спектр 4	Спектр 5	Спектр 6
O	29.41	14.71	7.51	36.99	41.93	26.34
Cu	63.47	81.22	89.17	52.36	46.86	62.78
Прочие (P, Cl, K)	7.12	4.07	3.32	10.65	11.21	10.88
Сумма, %	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

Таблица 5. Результаты EDX-анализа продуктов коррозии меди M1E, рис. 9, участок (в)

Элементы	Номер спектра								
	Спектр 1	Спектр 2	Спектр 3	Спектр 4	Спектр 5	Спектр 6	Спектр 7	Спектр 8	Спектр 9
O	16.15	10.54	8.34	4.07	12.94	11.88	6.23	18.21	22.64
Cu	77.98	87.72	88.31	95.19	85.89	83.23	92.39	76.83	68.71
Прочие (P, Cl, K)	5.87	1.74	3.35	0.74	1.17	4.89	1.38	4.96	8.65
Сумма, %	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

димости, который в ходе дегидратации превращается в оксид Cu_2O с *p*-типом электронной проводимости, схемы:

$$Cu + OH^- = CuOH(n\text{-тип}) + e^-,$$

$$2CuOH(n\text{-тип}) = Cu_2O(p\text{-тип}) + H_2O.$$

Данные по кинетике и маршруту формирования пассивирующего слоя на меди в водной щелочной среде неоднозначны. Следует полагать, что Cu_2O формируется по брутто-реакции:

$$2Cu + 2OH^- = Cu_2O + H_2O + 2e^-.$$

Этот процесс идет через следующие стадии: адсорбция OH^--ионов, образование адсорбционно-поверхностного интермедиата $CuOH^-_{ads}$ и формирование фазы гидроксида меди (I) CuOH, являющейся исходной для перестройки в оксид Cu_2O. Далее следует более глубокое окисление с образованием оксида CuO и растворимых продуктов в виде гидроксокомплексов в соответствии с термодинамически возможными реакциями:

$$Cu_2O + 2OH^- = 2CuO + H_2O + 2e^-,$$

$$Cu_2O + 2OH^- + H_2O = 2Cu(OH)_2 + 2e^-.$$

Существование на поверхности меди оксида Cu_2O, покрытого слоем CuO или $Cu(OH)_2$, подтверждено методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и вторичной ионной масс-спектроскопии [27, 28]. Методом спектроскопии комбинационного рассеяния света установлено [29], что внутренний слой анодной пленки состоит из оксида Cu_2O, а внешний – из оксида CuO. По данным гальваностатических исследований процесса окисления меди в щелочной среде, вторая ступень стадийного окисления меди связана с образованием гидроксида меди (II). Тем не менее, с течением времени соединение $Cu(OH)_2$ переходит в CuO, являющийся конечным, устойчивым продуктом второй ступени окисления меди [30]. Результаты наших экспериментов свидетельствуют в пользу образования $Cu(OH)_2$ с незначительным содержанием CuO.

Инициирование аэробной биокоррозии меди АФК, образующимися в процессе жизнедеятельности микромицетов. В своих работах мы постулируем образование микромицетами и выделение во внешнюю среду АФК ($O_2^{-\bullet}$, $HO^\bullet$, H_2O_2 и др.) [7, 8, 31]. Мы полагаем, что в биокоррозии металлов принимает непосредственное участие пероксид водорода, который образуется как микромицета-

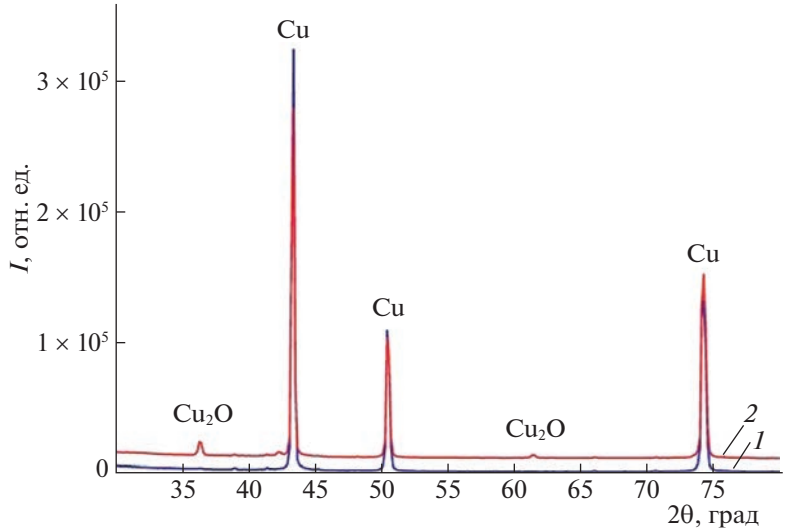


Рис. 10. Дифрактограммы образцов стеклотекстолита FR4 с медным покрытием: *1* – исходный; *2* – после экспозиции на газоне микромицетов.

ми, так и в результате восстановительной активации молекулярного кислорода на поверхности кластеров и частиц наноразмерной нульвалентной меди (nanoscale zero valent copper, nZVC) [32].

Подобно коррозии нульвалентного железа [33] и алюминия [34], высвобождение катионов меди Cu^+ во время коррозии наночастиц меди nZVC ($Cu^\circ_{(s)}$) может происходить тремя возможными путями [35]:

– непрямое высвобождение Cu^+ за счет реакции с водой по схеме:

$$Cu^\circ_{(s)} + H_2O \rightarrow Cu^+ + OH^- + 1/2H_2,$$

– прямое высвобождение Cu^+ за счет реакции с H_2O_2 по схеме:

$$Cu^\circ_{(s)} + 1/2H_2O_2 \rightarrow Cu^+ + OH^-,$$

– непрямое высвобождение Cu^+ за счет взаимодействия с кислородом и водой (аэробная коррозия) по схеме:

$$Cu^\circ_{(s)} + 1/4O_2 + 1/2H_2O \rightarrow Cu^+ + OH^-.$$

В этом случае пероксид водорода H_2O_2 и ионы Cu^+, высвобождаемые в результате поверхностной коррозии наночастиц меди, образуют новую систему $nZVC/H_2O_2$, подобную Фентоновской, в которой непрерывно образуются АФК.

О механизме работы системы $nZVC/H_2O_2$. В системе $nZVC/H_2O_2$ катионы Cu^+, высвобождаемые во время коррозии меди, являются основными эффективными частицами для активации H_2O_2 с образованием гидроксильных радикалов $HO^\bullet$ [36]. Причем, поверхность корродирующего металла можно рассматривать в качестве эффективного источника (донора) электронов:

$$e^- + H_2O_2 \rightarrow HO^\bullet + OH^-,$$

$$Cu^+ + H_2O_2 \rightarrow Cu^{2+} + HO^\bullet + OH^-.$$

Очевидно, что большинство микромицетов, активно развивающихся на металлических поверхностях и инициирующих их коррозию, способны воздействовать на них, вовлекая ту или иную форму металла в свой метаболизм, используя при этом электроны металла для физиологически важных процессов.

В системе “нульвалентная медь–кислород” ($nZVC - O_2$) возможна генерация H_2O_2 подобно тому, как образуется H_2O_2 в системах ZVI и ZVAl *in situ* [35]. Образованные частицы Cu^+ могут реагировать с кислородом с образованием H_2O_2 по уравнениям:

$$Cu(I) + O_2 \rightarrow Cu(II) + O_2^{\bullet-},$$

$$Cu(I) + O_2^{\bullet-} + 2H^+ \rightarrow Cu(II) + H_2O_2.$$

В свою очередь, побочным процессом будет взаимодействие ионов Cu^+ с гидроксильными ионами OH^-, в результате чего образуется гидроксид меди (I), который в водной среде подвергается самопроизвольному разложению с образованием Cu_2O и H_2O по схемам

$$Cu^+ + OH^- \rightarrow CuOH,$$

$$2CuOH \rightarrow Cu_2O + H_2O.$$

На наш взгляд не следует исключать на участках активного растворения меди специфического адсорбционного взаимодействия меди с гидроксильными ионами с образованием поверхностного адсорбционного комплекса $[CuOH]_{адс}$, кото-

рый в щелочной среде окисляется и превращается в $Cu(OH)_2$ в соответствии со схемами:

$$Cu + OH^- \rightarrow [CuOH]^-_{адс},$$

$$[CuOH]^-_{адс} \rightarrow [CuOH]_{адс} + e^-,$$

$$[CuOH]_{адс} + OH^- \rightarrow [Cu(OH)_2]_{адс} + e^-.$$

Дальнейшее окисление может приводить к образованию промежуточных высокореакционных частиц Cu(III) по уравнению:

$$[Cu(OH)_2]_{адс} + OH^- \rightarrow [CuOOH]_{адс} + H_2O + e^-.$$

В разрушении участков поверхности, непосредственно контактирующих с клетками микроскопических грибов, может принимать участие супероксидный анион-радикал. Альтернативным путем образования Cu(III)

$$Cu + O_2^{\bullet -} \rightarrow [CuO_2]^-_{адс},$$

$$[CuO_2]^-_{адс} + H_2O \rightarrow [CuOOH]_{адс} + OH^-$$

может выступить пул реакций меди с $O_2^{\bullet -}$. В литературе широко обсуждается роль частиц CuOOH в процессах биологического окисления [37–41].

Таким образом, биокоррозию меди в условиях взаимодействия с микроскопическими грибами необходимо рассматривать как автокаталитический процесс, в котором продукты реакции катализируют промежуточные реакции. В частности, продукты коррозии меди могут катализировать наработку коррозионно-активных агентов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Микробиологическими исследованиями установлена контаминация опытных образцов меди М1Е и стеклотекстолита FR4 микромицетами различных таксономических принадлежностей. Оба материала оказались неустойчивыми к воздействию микроскопических грибов и подвержены обрастанию и биоповреждению. По окончании экспозиции все образцы были существенно поражены плесневыми грибами, основные контаминанты которых представлены родами *Aspergillus* и *Penicillium*.

В процессе жизнедеятельности ассоциации микроскопических грибов образуются активные формы кислорода, инициирующие биокоррозию меди. Начальная стадия биокоррозии обусловлена нарушением сплошности защитной пассивной пленки меди за счет проникновения мицелия микроскопических грибов в структуру материала. На стадии интенсивной биокоррозии образуются кислородсодержащие соединения меди. Конидии и гифы микроскопических грибов адгезируются, механически закрепляются на поверхности металла и проникают в поверхностные слои и далее вглубь металла, вызывая его коррозионные разрушения в виде питтингов, язв и каверн. Инициирование биокоррозии металлов является следствием гиперпродукции клетками микромицетов активных форм кислорода в результате окислительного стресса. Зарождение и развитие питтинга на поверхности меди протекает в дефектах пассивной оксидной пленки вследствие вытеснения кислородсодержащих поверхностных соединений меди и их взаимодействия с коррозионно-активными анионами OH^- и АФК. Пероксид водорода, как промежуточный продукт метаболизма микромицетов, на поверхности меди может участвовать в фентоновском процессе или гетерогенно разлагаться, также провоцируя параллельный путь развития биокоррозии.

ЗАЯВЛЕННЫЙ ВКЛАД АВТОРОВ

Белов Д.В. – научное руководство, концепция исследования, развитие методологии, написание текста, итоговые выводы. Беляев С.Н. – проведение экспериментальных исследований, написание литературного обзора и редактирование текста. Юнин П.А. – выполнение рентгеноструктурных и рентгенофазовых исследований, участие в обсуждении результатов.

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов, интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Okorie I.E., Chukwudi N.R.* // Zastita Materijala. 2021. V. 62. № 4. P. 333. https://doi.org/10.5937/zasmat2104333O
2. *Picioreanu C., Loosdrecht M.V.* // J. of The Electrochemical Society. 2002. V. 149. № 6. B211–B223. https://doi.org/10.1149/1.1470657
3. *Rather M.A., Gupta K., Mandal M.* // Brazilian J. of Microbiology. 2021. V. 52. № 12. P. 1. https://doi.org/10.1007/s42770-021-00624-x
4. *Li X.L., Narenkumar J., Rajasekar A., Ting Y.-P.* // 3 Biotech. 2018. V. 8. № 3. P. 178. https://doi.org/10.1007/s13205-018-1196-0
5. *Zhao J., Csetenyi L., Gadd G.* // International Biodeterioration & Biodegradation. 2020. V. 154. 105081. https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2020.105081
6. *Gharieb M.I., Ali M.I., El-Shoura A.A.* // Biodegradation. 2004. V. 15. № 1. P. 49. https://doi.org/10.1023/B:BIOD.0000009962.48723.df
7. *Белов Д.В., Беляев С.Н., Геворгян Г.А., Максимов М.В.* // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 8. С. 1075. DOI: . *Belov D.V., Belyaev S.N., Gevorgyan G.A., Maksimov M.V.* // Rus. J. of Physical Chemistry A. 2022. V. 96. № 8. P. 1599. https://doi.org/10.1134/S0036024422080052. https://doi.org/10.31857/S0044453722080052
8. *Белов Д.В., Беляев С.Н.* // Конденсированные среды и межфазные границы. 2022. Т. 24. № 2. С. 155.

DOI: . *Belov D.V., Belyaev S.N.* // Condensed Matter and Interphases. 2022. V. 24. № 2. P. 155. https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9256.

9. *Белов Д.В., Челнокова М.В., Калинина А.А. и др.* // Коррозия: материалы, защита. 2011. № 3. С. 19.
10. *Белов Д.В., Челнокова М.В., Соколова Т.Н. и др.* // Изв. высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2011. Т. 54. № 10. С. 133.
11. *Белов Д.В., Челнокова М.В., Соколова Т.Н. и др.* // Коррозия: материалы, защита. 2009. № 11. С. 43.
12. *Коваль Э.З., Сидоренко Л.П.* Микодеструкторы промышленных материалов. Киев: Наукова думка, 1989. 192 с.
13. *Ринальди М., Саттон Д., Фотергилл А.* Определитель патогенных и условно патогенных грибов. М.: Мир. 2001. 486 с.
14. *Aruchamy A., Fujishima A.* // J. Electroanal. Chem. 1989. V. 272. № 1–2. P. 125.
15. *Di Quarto F., Piazza S., Sunseri C.* // Electrochim. Acta. 1985. V. 30. № 3. P. 315.
16. *Strehblow H.-H., Maurice V., Marcus P.* // Electrochim. Acta. 2001. V. 46. P. 3755.
17. *Modestov A.D., Zhou G.-D., Ge H.-H., Loo B.H.* // J. Electroanal. Chem. 1995. V. 380. № 1–2. P. 63.
18. *Bogdanowicz R., Ryl J., Darowicki K., Kosmowski B.B.* // J. Solid State Electrochem. 2009. https://doi.org/10.1007/s10008-008-0650-z
19. *Wilhelm S. M., Tanizawa Y., Chang-Yi Liu, Hackerman N.* // Corr. Sci. 1982. V. 22. № 8. P. 791.
20. *Chaudhary Y.S., Argaval A., Shrivastav R. et al.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2004. № 29. P. 131.
21. *Kublanovsky V.S., Kolbasov G.Ya., Belinskii V.N.* // J. Electroanal. Chem. 1996. V. 415. P. 161.
22. *Kautek W., Gordon J.G.* // J. Electrochem. Soc. 1990. V. 137. № 9. P. 2672.
23. *Shoesmith D.W., Rummery T.E., Owen D., Lee W.* // J. Electrochem. Soc. 1976. V. 123. № 6. P. 790.
24. *Burke L.D., Ahern M.J.G., Ryan T.G.* // Ibid. 1990. V. 137. № 2. P. 553.
25. *Abd El Halem S.M., Ateya B.G.* // J. Electroanal. Chem. 1981. V. 117. № 2. P. 309.
26. *Ambrose J., Barradas R.G., Shoesmith D.W.* // Ibid. 1973. V. 47. № 1. P. 65.
27. *Ives D.J.G., Rawson A.E.* // J. of The Electrochemical Society. 1962. V. 109. № 6. P. 447. https://doi.org/10.1149/1.2425445
28. *Ives D.J.G., Rawson A.E.* // Ibid. 1962. V. 109. № 6. P. 452. https://doi.org/10.1149/1.2425446.
29. *Ives D.J.G., Rawson A.E.* // Ibid. 1962. V. 109. № 6. P. 458. https://doi.org/10.1149/1.2425447.
30. *Ives D.J.G., Rawson A.E.* // Ibid.1962. V. 109. № 6. P. 462. https://doi.org/10.1149/1.2425448.
31. *Белов Д.В., Беляев С.Н., Максимов М.В., Геворгян Г.А.* // Вопросы материаловедения. 2021. Т. 3. № 107. С. 163. DOI: . *Belov D.V., Belyaev S.N., Maksimov M.V., Gevorgyan G.A.* // Inorganic Materials: Applied Research. 2022. V. 13. № 6. P. 1640. https://doi.org/10.1134/S2075113322060028. https://doi.org/10.22349/1994-6716-2021-107-3-163-183
32. *Ni Y.J., Cheng Y.Q., Xu M.Y., Qiu C.G. et al.* // Huan jing ke xue= Huanjing kexue. 2019. V. 40. № 1. P. 293. https://doi.org/10.13227/j.hjkx.201803215
33. *Liu A., Liu J., Han J., Zhang W.* // J. of Hazardous Materials. 2017. V. 322. P. 129. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.12.070
34. *Ribeiro J.P., Nunes M.I.* // Environmental Research. 2021. V. 197. 110957. https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.110957
35. *Zhou P., Zhang J., Zhang Y. et al.* // J. of Molecular Catalysis A: Chemical. 2016. V. 424. P. 115. https://doi.org/10.1016/j.molcata.2016.08.022
36. *Cheng M., Zeng G., Huang D. et al.* // Chemical Engineering J. 2016. V. 284. P. 582. https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.09.001
37. *Li B., Fan Y., Li C., Zhao X., Liu K., Lin Y.* // Electroanalysis. 2018. V. 30. P. 1. https://doi.org/10.1002/elan.201700574
38. *Ensafi A.A., Abarghoui M.M., Rezaei B.* // Electrochimica Acta. 2014. V. 123. P. 219. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.01.031
39. *Elwell C.E., Gagnon N.L., Neisen B.D. et al.* // Chemical Reviews. 2017. V. 117. № 3. P. 2059. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00636
40. *Itoh S.* // Accounts of Chemical Research. 2015. V. 48. № 7. P. 2066. https://doi.org/10.1021/acs.accounts.5b00140
41. *Bailey W.D., Dhar D., Cramblitt A.C., Tolman W.B.* // J. of the American Chemical Society. 2019. V. 141. № 13. P. 5470. https://doi.org/10.1021/jacs.9b00466