

Том 98, номер 11

ISSN 0044-4537

Ноябрь 2024



ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ



НАУКА

— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

Том 98, номер 11, 2024

ПРОБЛЕМЫ, ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ И АКТУАЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Оценка информационной достоверности физико-химических свойств гексагидрата нитрата цинка для прикладных исследований

*Д. С. Тестов, С. В. Моржухина, В. Р. Гашимова, А. М. Моржухин,
А. В. Крюкова-Селивёрстова, Е. А. Денисова, О. В. Соболев*

3

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Статистико-термодинамический анализ влияния химического состава на изменение температур плавления галогенидов щелочных металлов

А. Г. Давыдов

14

Моделирование адсорбции лития в 4H-SiC , переноса электронов и термодинамических функций соединений системы Si-C-Li

С. М. Асадов, С. Н. Мустафаева, В. Ф. Лукичев

24

Нелинейная теория роста частиц новой фазы в переохлажденных металлических расплавах

М. В. Дудоров, А. Д. Дрозин, В. Е. Рощин, Г. П. Вяткин

34

Термодинамические свойства титаната гадолиния $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

П. Г. Гагарин, А. В. Гуськов, В. Н. Гуськов, А. В. Хорошилов, К. С. Гавричев

40

Феноменологическая теория критической точки и фундаментальное уравнение состояния в физических переменных

И. В. Кудрявцева, С. В. Рыков

48

Термодинамика сольватации иона серебра(I) в неводных растворителях

И. А. Кузьмина, М. А. Кованова

63

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Модифицирование индием $\text{Fe/MgAl}_2\text{O}_4$ катализатора гидрирования CO

Г. В. Панкина, А. Н. Харланов, П. А. Чернавский, К. И. Маслаков, А. В. Шумяцев

67

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Фотокаталитическая деструкция цефтриаксона в водных растворах

М. Р. Сизых, А. А. Батоева, К. Д. Алексеев

79

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Трис(пентафторфенил)-2-пиридилэтилгерман: синтез, идентификация и квантово-химические расчеты

*О. Г. Замышляева, Р. В. Румянцев, Г. К. Фукин, Л. С. Медведева, С. С. Сологубов,
А. В. Маркин*

87

Фазообразование, полиморфизм, оптические свойства и проводимость соединений и твердых растворов на основе Nd_2WO_6

Е. Д. Балдин, Н. В. Лысков, В. А. Рассулов, А. В. Шляхтина

99

Синтез, микроструктура и свойства керамики $\text{NaNbO}_3\text{--LiNbO}_3$, допированной фторидом лития

Г. М. Калева, Е. Д. Политова, С. А. Иванов, А. В. Мосунов, С. Ю. Стефанович, Н. В. Садовская

108

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ, СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

Физикохимия процессов сольватации/ассоциации в системе водорослевая целлюлоза/наноцеллюлоза–ДМАО/ LiCl

К. Г. Боголицын, А. Э. Паршина, Д. А. Поломарчук

116

Температура и энтальпия плавления наноксидов UO_2 и ThO_2 различной морфологии

А. П. Чернышев

125

ХЕМОИНФОРМАТИКА И КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Определение изменения дипольного момента при возбуждении в хромофоре зеленого флуоресцентного белка из траекторий молекулярной динамики с потенциалами квантовой механики/молекулярной механики методами машинного обучения

Т. М. Захарова, А. М. Кулакова, М. А. Криницкий, М. И. Варенцов, М. Г. Хренова

133

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ И ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Влияние функциональных групп модифицирующих хелатов на адсорбцию ароматических углеводов поверхностью кремнезема

Е. А. Пахнutowa, Ю. Г. Слизов

139

ЭЛЕКТРОХИМИЯ. ГЕНЕРАЦИЯ И АККУМУЛИРОВАНИЕ ЭНЕРГИИ ИЗ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

Конденсированные гетероциклические соединения на основе 1,10-фенатролина в реакции электрокаталитического получения молекулярного водорода: влияние заместителей на эффективность процесса

А. В. Долганов, А. Д. Юдина, Т. В. Бойкова, О. Ю. Гани, Л. А. Климаева, Ю. В. Улякина, А. А. Бурмистрова, Е. А. Кемаева, Е. В. Окина, Е. Е. Мурюмин, А. В. Князев

148

Влияние молекулярного йода на электрокинетические свойства суспензий для электрофоретического осаждения

Е. Г. Калинина, Д. С. Русакова, Т. В. Терзиян

156

ПРОБЛЕМЫ, ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ
И АКТУАЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 536.631

ОЦЕНКА ИНФОРМАЦИОННОЙ ДОСТОВЕРНОСТИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГЕКСАГИДРАТА НИТРАТА ЦИНКА ДЛЯ ПРИКЛАДНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

© 2024 г. Д. С. Тестов^{а, *}, С. В. Моржухина^а, В. Р. Гашимова^а, А. М. Моржухин^а,
А. В. Крюкова-Селивёрстова^а, Е. А. Денисова^а, О. В. Соболев^б

^аГосударственный университет “Дубна”, Дубна, Московская обл., 141982, Россия

^бДонбасская национальная академия строительства и архитектуры, Макеевка, ДНР, 286123, Россия

*e-mail: dima13-1994@yandex.ru

Поступила в редакцию 12.02.2024 г.

После доработки 11.04.2024 г.

Принята к публикации 08.05.2024 г.

Предложен алгоритм оценки достоверности физико-химических свойств на примере гексагидрата нитрата цинка, одного из перспективных фазопереходных энергосберегающих материалов в низкотемпературном диапазоне, с целью их уточнения. На его примере обоснована необходимость изучения информационной достоверности большого числа экспериментальных данных. При оценивании достоверности таких свойств как энтальпия и температура плавления, плотность в твердой и жидкой фазах, теплоемкость в твердой и жидкой фазах, а также вязкости усреднены или исключены из рассмотрения сомнительные экспериментальные значения. В результате исследования получены достоверные литературные свойства, а также проведены экспериментальные измерения характеристик гексагидрата нитрата цинка различной квалификации для выявления корреляции достоверных литературных и экспериментальных данных.

Ключевые слова: гексагидрат нитрата цинка, физико-химические свойства, оценка достоверности, теплоаккумулирующие материалы, фазопереходные энергосберегающие материалы

DOI: 10.31857/S0044453724110015, **EDN:** FAPGWP

ВВЕДЕНИЕ

Во многих задачах, в том числе при математическом моделировании тепловых систем, в основе которых могут применяться фазопереходные энергосберегающие материалы, требуется информация о теплофизических и термохимических свойствах компонентов. Кристаллогидраты могут составлять основу таких материалов. Для них опубликовано большое число экспериментальных исследований, часто не коррелирующих между собой. Это затрудняет теоретические расчеты, вносит в них значительную неопределенность и вынуждает проводить множество предварительных экспериментов по определению индивидуальных свойств десятков кристаллогидратов.

В прикладных исследованиях часто проводятся теоретические расчеты, опирающиеся на физико-химические свойства индивидуальных соединений, в том числе с целью расчетов емкости накопления тепла энергосберегающими материалами, работающими по принципу фазового перехода (ФПЭМ), часто называемые теплоаккумули-

рующими материалами. Среди них наиболее перспективными признаны кристаллогидраты солей [1, 2]. Параметрами, исследование и улучшение которых является основной целью при разработке эффективных ФПЭМ, являются теплофизические и термохимические свойства: вязкость, плотность, теплопроводность, теплоемкость, теплота и температура фазового перехода.

Для создания ФПЭМ на основе смесей кристаллогидратов и их использования в тепловых системах требуется тщательный контроль теплофизических и термохимических свойств. Во избежание большого числа экспериментов, целесообразно теоретически оценивать рабочую температуру смеси и соотношение компонентов. Так как ряд приложений требует использования узкого температурного диапазона фазового перехода, теоретический расчет не должен выходить за рамки ошибок математической модели и метода расчета. Поэтому используемые в расчетах величины (температуры плавления компонентов, энтальпии фазового перехода) должны быть достоверными. Такие величины как вязкость, теплоемкость, теплопроводность

и плотность, при невозможности их оценки для большого количества веществ, также целесообразно использовать только при отсутствии противоречий в опубликованных экспериментальных работах.

Для синтезированных ФПЭМ на основе $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ проводилось множество исследований, однако во многих имеются противоречивые сведения [1, 3]. В экспериментальных работах отсутствует информация о квалификации используемого $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, что затрудняет теоретическую оценку эффективности использования кристаллогидратов. Например, ошибка при оценке температуры плавления и энтальпии фазового перехода приводит к значительной ошибке при оценке емкости накопления тепла в ФПЭМ [4]. Снижение статистической ошибки в температуре плавления с ± 1 до $\pm 0.25^\circ\text{C}$ снижает неопределенность оценки емкости накопления тепла на 25% [5].

В работе [6] показано, что одной из проблем при экспериментальном определении теплофизических свойств является влияние атмосферного воздуха. Большинство гидратированных солей являются гигроскопичными и поглощают воду при высокой влажности в помещении. При низкой влажности вероятен процесс выветривания молекул воды из кристаллогидрата. Таким образом, неправильное хранение кристаллогидратов и ФПЭМ на их основе затрудняет точную оценку свойств. Специфика хранения исходных веществ и их подготовка к получению ФПЭМ не отражается в публикациях. $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ является конгруэнтно плавящимся веществом при достаточно низкой температуре ($36\text{--}37^\circ\text{C}$ по разным литературным данным), чтобы испарение вносило существенный вклад, как следствие, начинает работать метод оценки чистоты по Вант-Гоффу [7].

Кроме того, различия в результатах могут быть найдены между разными методами исследования одних и тех же характеристик или между различными условиями испытаний с использованием одного и того же метода. Например, в [8] пришли к выводу, что отсутствие фазового равновесия внутри образца, включающее тепловое и химическое равновесие в ДСК с высокой скоростью нагрева, является причиной, по которой ДСК (при неадекватной скорости нагрева) не может предоставить правильную информацию. При низкой скорости нагрева в методе ДСК увеличивается вклад процессов испарения, что также влияет на качество предоставляемой информации о фазовом переходе образцов, содержащих молекулы воды.

Таким образом, отсутствуют надежные экспериментальные данные по теплотам плавления, предкристаллизационным переохлаждениям, устойчивости теплофизических свойств при многократно чередующихся процессах типа “плавление $\leftrightarrow$ кри-

сталлизация”. Анализ статей и анализ последующих изобретений и других литературных источников свидетельствует об отсутствии систематических исследований двойных и тройных смесей кристаллогидратов. Даже для индивидуальных кристаллогидратов по одному из важнейших параметров – теплоте фазового превращения – имеются самые противоречивые литературные данные, приведенные в обзоре [1].

Многие методы измерения теплопроводности дают очень большой разброс в сообщаемых значениях для отдельных веществ [9, 10]. Существенные различия в данных могут выявляться между различными лабораториями. Например, в работе [11], при оценке теплопроводности, как функции от температуры, отклонение между различными наборами данных достигает 300% при 1000 К.

Измеренные вязкости расплавленных солей часто показывают большие расхождения из-за трудностей измерения при повышенных температурах, особенно для расплавленных солей [12].

Полный анализ более 600 первоисточников позволил авторам сформировать базу данных, содержащую свойства 300 кристаллогидратов и около 100 двойных и тройных их смесей. Анализ базы данных выявил существенные расхождения приводимых теплофизических и термохимических свойств [13].

Еще одной проблемой являются ошибки при цитировании работ. При анализе цикла работ [14–22] прослеживаются опечатки в эвтектическом соотношении компонентов. Это приводит к необходимости экспериментального уточнения физико-химических параметров компонентов смеси, что затрудняет создание ФПЭМ на основе кристаллогидратов.

Вышеперечисленные ошибки приводят к значительному сдвигу рассчитанных теоретически кривых ликвидуса смесей кристаллогидратов и смещению температуры фазового перехода ФПЭМ. Подобные сдвиги сильно усложняют подбор наиболее оптимального состава смеси.

Таким образом различия в литературных данных по разным свойствам вызываются следующими причинами:

- 1) разная погрешность методов измерения;
- 2) различия в условиях проведения эксперимента;
- 3) квалификация используемых реактивов;
- 4) неправильное хранение реактива или его подготовка к эксперименту;
- 5) неверное методическое округление промежуточных и конечных результатов;
- 6) опечатки при публикации;
- 7) ошибки в математических расчетах.

Вышеперечисленные причины делают невозможным воспроизведение эксперимента и приводят к необходимости проведения большого числа самостоятельных экспериментов для получения достоверных сведений о теплофизических и термохимических свойствах веществ.

В данной работе в качестве примера рассмотрены свойства гексагидрата нитрата цинка $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, одного из перспективных кристаллогидратов для получения на его основе ФПЭМ. Работы по исследованию его теплофизических и термохимических характеристик ведутся с 1910-х годов [23, 24]. Его использование в качестве ФПЭМ в тепловых аккумуляторах, устройствах подогрева полов и салонов автомобилей, систем охлаждения является наиболее подходящим выбором благодаря оптимальному температурному диапазону фазового перехода 30–40°C и конгруэнтному типу плавления. Хотя споры о потенциале его использования ведутся исследователями, имеющими противоположные точки зрения [25–28], тем не менее, имеются подтверждения его эффективной работы в качестве ФПЭМ [26, 28]. Например, в работе [28] авторы предлагают теплоаккумулирующий состав на основе $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с добавкой $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с массовой долей от 0.5 до 3%. Однако, не показывают, каким образом ее массовая доля влияет на теплоту плавления ΔH_m , время разрядки τ , температуры кристаллизации $t_{\text{кр}}$ и плавления t_m . Авторы указывают лишь на переохлаждение, которое не превышает 5°C.

Литературные данные [20, 26, 27, 29–39] по свойствам гексагидрата нитрата цинка $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ из базы данных [13] приведены в табл. 1 (здесь и далее значащие цифры сохранены указанные авторами работ). Динамическая вязкость η в работе [20] расплава $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ измерена в том числе для переохлажденного состояния. Экспериментальных исследований $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ проводилось достаточно много, однако, в основном, для кристаллогидрата приведены лишь данные по температуре и энтальпии плавления. Во всех поздних публикациях [1, 2, 15, 17, 19, 40–43] приводятся обобщающие сведения по ограниченному набору экспериментальных работ.

По этой причине возникла необходимость уточнения экспериментальных опубликованных свойств $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Решением такой проблемы является создание алгоритма оценки достоверности свойств на основе предлагаемых выведенных правил.

Целью данного исследования является оценка достоверных теплофизических параметров $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ по литературным данным, охватывающим период с 1914 по 2022 годы, и сравнение рассчитанных t_m и ΔH_m с экспериментальными величинами. Данное исследование поможет при

математическом моделировании перспективных ФПЭМ на основе кристаллогидратов без необходимости проведения множества экспериментов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для сравнения достоверных данных с экспериментальными значениями $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ была изучена энтальпия плавления ΔH_m и температура плавления t_m двух образцов $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ двух квалификаций – “ч.” и “х.ч.”. Измерение проходило с помощью дифференциального сканирующего калориметра *DSC204 F1 PHOENIX* с погрешностью 3% (значение погрешности указано в паспорте к прибору) при нагреве от 0 до 100°C со скоростью 10°C/мин в атмосфере N_2 со скоростью подачи газа 40 мл/мин в алюминиевых тиглях с оксидной пленкой.

В качестве эталона в режиме измерения теплоемкости и теплового потока использован сапфир. В связи с нестабильностью расплава $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ на поверхности Al_2O_3 [3] теплоемкость жидкой фазы снята методом температурной истории (ТИ) [44]. Из-за большого переохлаждения (более 8°C) образца чистотой Ч теплоемкость твердой фазы была определена не методом ТИ, а ДСК.

Методом ТИ была определена теплоемкость жидкой фазы в режиме естественного охлаждения с погрешностью 3%. В качестве эталона использована вода, а температура среды составляла 21.5°C. Максимальный нагрев составил 55°C для предотвращения разложения $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [3].

АЛГОРИТМ ОЦЕНКИ ДОСТОВЕРНОСТИ ВЕЛИЧИН

В основе оценки достоверности физико-химических величин в прикладных исследованиях лежит задача выбора достоверных сведений о веществе. В отсутствии необходимых сведений в литературе, по которым можно усреднить величину (чистота реактива, метод измерения, погрешность) необходимо формирование правил, опирающихся на существующие положения [45]. Для использования в прикладных задачах сведений, влияющих на выбор вещества в качестве базисного, погрешность в свойствах должна быть сведена к минимуму.

Наиболее серьезной проблемой является анализ достоверных данных о физико-химических свойствах веществ сложного строения, к которым относятся кристаллогидраты. Наибольший вес имеют источники, в которых представлена информация о погрешности и методе измерения, квалификации реактива.

При анализе точечных данных предлагается ряд правил, позволяющих сформулировать четкую

Таблица 1. Теплофизические и термохимические свойства $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$

$t_m, ^\circ C$	$\Delta H_m, \text{Дж/г}$	$\lambda, \text{Вт/(м}\cdot\text{К)}$	$\rho, \text{кг/м}^3$		$C_p, \text{Дж/(г}\cdot\text{К)}$		$\eta, \text{мПа}\cdot\text{с}$	Источник
		Жидкая фаза	Жидкая фаза	Твердая фаза	Жидкая фаза	Твердая фаза		
36	146.9	0.464 (39.9 $^\circ$ C) 0.469 (61.2 $^\circ$ C)	1.828 (36 $^\circ$ C)	1.937 (24 $^\circ$ C)				[20]
36.1								[24]
35	145							[26]
36.1	134							[27]
36								[29, 35]
36	134							[30]
36.9			1.8256 (39 $^\circ$ C), 1.8211 (43 $^\circ$ C), 1.8141 (49 $^\circ$ C), 1.8051 (57 $^\circ$ C), 1.7965 (64 $^\circ$ C), 1.7873 (72 $^\circ$ C), 1.7783 (80 $^\circ$ C)				267.3 (29 $^\circ$ C), 219.0 (33 $^\circ$ C), 178.2 (39 $^\circ$ C), 154.4 (43 $^\circ$ C), 126.1 (49 $^\circ$ C), 99.0 (57 $^\circ$ C), 80.8 (64 $^\circ$ C), 67.1 (72 $^\circ$ C), 57.2 (80 $^\circ$ C)	[31]
			1.8622– 11.25·10 ^{–4} t (26–67 $^\circ$ C)					[32]
36	130							[33]
36.2	246.5							[34]
36.4	129.7							[36]
36.85	127				2.21–2.24 (53–72 $^\circ$ C)	1.5–1.81 (20–28 $^\circ$ C)		[37]
36.85	140				2.24–2.30 (52–72 $^\circ$ C)	1.47–1.83 (17–32 $^\circ$ C)		[38]
					2.28–2.31 (52–67 $^\circ$ C)	1.4–1.63 (7–27 $^\circ$ C)		
					2.06–2.07 (52–67 $^\circ$ C)	1.39–1.80 (7–32 $^\circ$ C)		
					2.27–2.31 (52–67 $^\circ$ C)	1.38–1.95 (7–27 $^\circ$ C)		
36.4	134							[39]
42	146.7			2.065 (14 $^\circ$ C)				

последовательность операций для обработки одинаковых параметров из разных источников.

1. Первым этапом является анализ первоисточников и указание погрешностей. В литературе погрешность может быть представлена как в целом к регрессионной модели, так и отдельно к числовым значениям.

2. При отсутствии погрешности необходимо указать метод измерения и модель прибора, а затем самостоятельно найти паспорт прибора и выписать погрешность.

3. На данном этапе исключаются все заведомо сомнительные результаты. К таким результатам относят числовые данные без указанной погрешности и/или метода измерения, а также выбивающиеся результаты, являющиеся явными или неявными выбросами (для точного определения выбросов в малых выборках можно использовать критерий максимального правдоподобия τ).

4. Перед сравнением данных, полученных разными методами, усредняются данные, полученные одинаковым методом (например, ДСК), усредняются. Сначала усредняются результаты, полученные в нескольких повторностях одним автором. Если автор определял одинаковую характеристику в разных работах, то для оценки достоверности берется поздняя работа. Иные результаты исключаются из рассмотрения. Исключением являются результаты ранних работ автора, которые сам автор использует для усреднения итоговой величины и рекомендует ее для дальнейшего использования. После этого усредняются данные, полученные разными авторами одинаковым методом с одинаковой погрешностью. Далее усредняются величины, полученные с разной погрешностью для разных методов. Для итогового значения по каждому методу пересчитывается систематическая составляющая погрешности величины. Полученная величина сравнивается с аналогичными величинами (см. ниже).

Сравнение методов измерения. Например, при измерении теплоемкости адиабатическая калориметрия точнее ДСК или PPMS, поэтому характеристики, полученные другими методами, исключаются. В случаях, когда указанная погрешность наиболее точного метода выше по тем или иным причинам, чем у наименее точного, то оба метода оставляют для оценки достоверной характеристики. В качестве критерия, на основании которого предлагается исключать наиболее точный метод из рассмотрения, предлагается использовать двойной доверительный интервал. Например, погрешность ДСК достигает у различных приборов 3%, а адиабатической калориметрии — 0.5%. Второй метод считается наиболее точным. В этом случае по двойному доверительному интервалу на основе метода ДСК результаты второго метода с погрешностью

3% входят в доверительный интервал. Результаты двух методов следует усреднить;

Если имеются только теоретические величины, то они усредняются аналогично экспериментальным. Сначала усредняются данные, полученные у одного автора, затем величины, полученные по единому способу расчета, затем итоговое значение выводят усреднением значений, полученных разными расчетными методами. При наличии экспериментальных данных, расчетные величины во внимание не берутся.

Регрессионная модель параметра, линейно или нелинейно зависящего от температуры. Оценка достоверности температурозависимого параметра подразумевает под собой вывод регрессионной модели в наиболее простой и достоверной форме без возможности экстраполяции. Такой подход призван описать с помощью аппроксимирующей модели экспериментальные данные с минимальной погрешностью.

Основные уравнения, позволяющие описать экспериментальные данные с нулевой погрешностью — это интерполяционные модели. К таким типам уравнений относят интерполяцию Лагранжа, а также интерполяционные многочлены Ньютона 1 и 2 типов. При невозможности использования данных уравнений (в случаях, когда экспериментальных данных больше пяти, уравнения приобретают сложную форму) используют классический метод наименьших квадратов для вывода полиномиальной аппроксимации. Основное правило при выборе аппроксимирующей модели — значения характеристик в узлах аппроксимации, то есть при тех же температурах, что и в исходных данных, должны вписываться в погрешность, указанную в первоисточнике, т.е. $x_{\text{лит}} - \Delta \leq x_{\text{расч}} \leq x_{\text{лит}} + \Delta$. Это накладывает ограничения на модель. Во-первых, математической точности, описываемой суммарной ошибкой аппроксимации, может быть недостаточно и модель требует усложнения. Во-вторых, может быть введено ограничение на выбор модели. В-третьих, при попадании $x_{\text{расч}}$ в указанную область, математическое ожидание модели в узлах должно попасть в интервал математического ожидания литературных данных, т.е. $\mu(x_{\text{расч}}) \in (\mu(x_{\text{лит}}) \pm \Delta)$.

При подведении итогов расчетов обязательным условием является вычисление погрешностей. Принятые значения округляются с учетом их погрешностей и используются в дальнейших расчетах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Температура плавления и энтальпия плавления. На рис. 1 видно, что разброс экспериментальных характеристик достаточно велик. Во всех работах использовался метод ДСК. Скорость нагрева в работах не приводится.

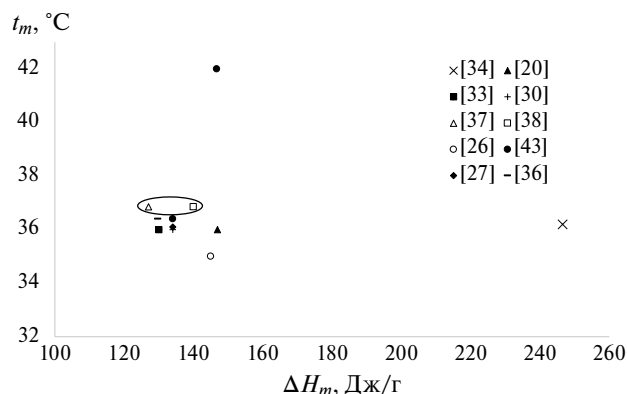


Рис. 1. Разброс экспериментальных значений по энтальпии и температуре плавления $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ из различных источников. Ареалом выделены источники, используемые при оценке достоверности; ΔH_m — энтальпия плавления.

Данные из работ [34, 39] исключены из рассмотрения при дальнейшем согласовании экспериментальных данных.

В работах [20, 27, 30, 31, 33, 34, 39] не указан метод измерения и/или погрешность. В работе [26] имеется информация о погрешности полученных данных (10%) по температуре и энтальпии плавления, значения которых также не коррелируют с данными в других работах.

В работах [37–39] указаны погрешность метода измерения (2, 1, 10%, соответственно).

В базовой работе [38] автор провел термическое исследование $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и получил среднее значение $t_m = 36.85^\circ\text{C}$ с указанной погрешностью метода 2%, что коррелирует, как указали авторы, с литературным значением 36.45. Тем не менее, авторы отмечают появление пика в температурном диапазоне у ряда параллельных образцов, который не объясняют, но вероятнее всего, авторы зафиксировали фазовый переход между кристаллическими модификациями при 19°C [46]. Однако, остаются неясными причины смещения данных около до 25°C . В данной работе определена энтальпия кристаллизации, составляющая 125 Дж/г, а энтальпия плавления 140°C . Скорость нагрева 2.5 К/мин.

В работе [37], напротив, энтальпия кристаллизации составляет 141 Дж/г, а энтальпия плавления 127 Дж/г. При этом температура плавления в данной работе также составляет 36.85°C . Скорость нагрева образца 1.25 К/мин, а охлаждения — 5 К/мин с погрешностью 1%.

В работе [39] энтальпия плавления совпадает с указанным значением и составляет 134 Дж/г, а температура плавления — 36.4°C с указанной погрешностью метода ДСК — 10%. Энтальпию кристаллизации авторы данной работы не определяли.

Несмотря на корреляцию с работами [37, 38], в данной работе слишком высокая систематическая составляющая погрешности, что приводит к завышенному доверительному интервалу $\pm 2.09^\circ\text{C}$ для t_m и ± 14.4 Дж/г для ΔH_m .

Среднее значение энтальпии плавления по данным [37, 38] составляет 133.5 ± 1.97 Дж/г, с температурой плавления $36.85 \pm 0.55^\circ\text{C}$. Средняя энтальпия кристаллизации составляет $133 \pm 2^\circ\text{C}$, что коррелирует с энтальпией плавления в пределах погрешности. Все погрешности усреднены по правилам сложения систематических погрешностей.

Во всех рассматриваемых работах не содержится информации о квалификации используемого $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Теплопроводность. Значения коэффициента теплопроводности в жидкой фазе при температурах 39.9 и 31.2°C (0.464 и 0.469 Вт/(м·К)) соответственно получены в работе [24] методом ДОО без указания погрешности измерения и в данной работе представлены интерполяционным уравнением

$$\lambda = 2 \times 10^{-4}t + 0.4546, \quad (1)$$

описывающим его зависимость от температуры. Погрешность коэффициентов a и b такой модели равно 0. Выведенные уравнения содержат такое число значащих цифр, при которых расчетное значение попадает в доверительный интервал литературных данных (т.е. в диапазон $x_{\text{лит}} - \Delta x_{\text{расч}} \leq x_{\text{расч}} \leq x_{\text{лит}} + \Delta$), если имеется указанная погрешность измерения. Других экспериментальных данных исследователями получено не было.

Плотность. Значения плотностей были определены в четырех экспериментальных работах [20, 31, 32, 39]. При этом только в двух работах [20, 39] имеются значения плотности в твердой фазе, но не указаны погрешности измерения. Плотность жидкой фазы $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ определена в трех экспериментальных работах, в двух из которых [31, 32] указаны метод измерения и погрешность, не превышающая в обеих работах 0.1%, поэтому планки погрешностей на рис. 2 не видны. В работах [31, 32] плотность имеет линейную зависимость от температуры, при этом в работе [32] плотность жидкой фазы определена у $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при переохлаждении вещества до 26°C .

На рис. 2 видно, что значение плотности в жидкой фазе при 36°C , полученное в работе [20], вписывается в линейную зависимость ряда данных из работы [31], поэтому промежуточное регрессионное уравнение рассчитано с учетом дополнительной экспериментальной точки из работы [20].

Далее усреднение двух уравнений: по данным [20, 31]:

$$\rho = 1.8696 - 1.140 \times 10^{-3}t, \quad (36 - 80^\circ\text{C}), \quad (2)$$

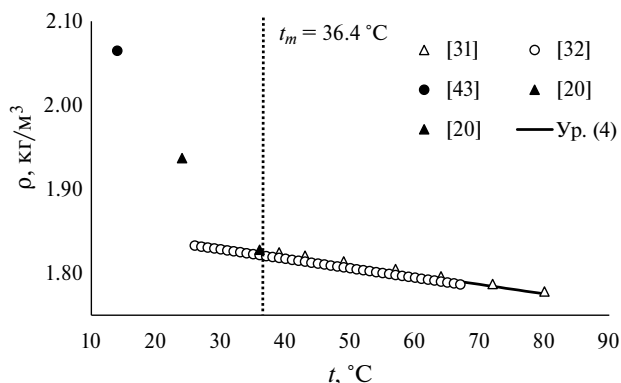


Рис. 2. Зависимости плотности $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ от температуры в твердой и жидкой фазах.

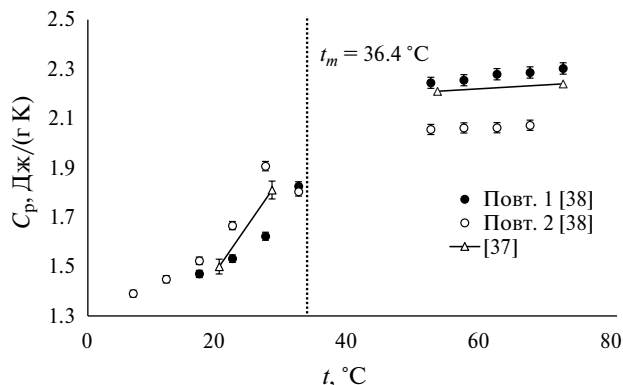


Рис. 3. Зависимости теплоемкости $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ от температуры по литературным данным.

из работы [32]:

$$\rho = 1.8622 - 1.125 \times 10^{-3}t, \quad (26 - 67^\circ\text{C}), \quad (3)$$

происходило в перекликающемся температурном диапазоне $36-67^\circ\text{C}$ с экстраполяцией уравнений в область до 26 и 80°C . В итоге была получена регрессионная зависимость (усредненная модель)

$$\rho = 1.8659 - 1.133 \times 10^{-3}t, \quad (26 - 80^\circ\text{C}). \quad (4)$$

Погрешность коэффициентов a и b данного уравнения оценивалась по формулам

$$\Delta a = \sqrt{S_a^2} = \sqrt{\frac{1}{N-2} \left(\frac{\sum (\rho_i - \bar{\rho})^2}{\sum (t_i - \bar{t})^2} - a^2 \right)}, \quad (5)$$

$$\Delta b = \sqrt{S_b^2} = S_a^2 \left(\bar{t}^2 + \frac{\sum (t_i - \bar{t})^2}{N} \right) \quad (6)$$

и близка к 0 со средней ошибкой аппроксимации A , не превышающей 0.02% .

Для двух экспериментальных значений плотности в твердой фазе получено интерполяционное уравнение

$$\rho = 2.2442 - 1.28 \times 10^{-2}t, \quad (7)$$

описывающее опубликованные экспериментальные данные без погрешности. Погрешность коэффициентов a и b такой модели равно 0.

Теплоемкость. На рис. 3 представлены оригинальные данные теплоемкости в твердой и жидкой фазах, полученные в работах [38] и [37] методом ДСК с погрешностью 1 и 2% соответственно. Авторы в работе [38] измеряли два параллельных образца 1 и 2 в двух повторностях каждый: массами 5 г и 10 г.

Для образца 2 характерны аномальные значения при повышении температуры. Авторы предполагают, что образец мог разложиться при длительном хранении из-за нарушения правил хранения гидратов, либо в процессе экспериментальных измерений. По этой причине в расчетах достоверных данных учитываются данные лишь одного из образцов. В работе [37] не представлено регрессионного уравнения, а выделены лишь температурные диапазоны измеренной теплоемкости и ее границы в твердой и жидкой фазах. Более того, в обобщающей работе [1] зависимость $C_p(T)$ в твердой фазе перерисована в линейный вид, в то время как в оригинальной работе [37] нелинейная зависимость. Поэтому при согласовании данных между работами [38] и [37] из второй работы были взяты только краевые значения 1.5 и 1.81 при 19.85 и 27.85°C соответственно в твердой фазе, а также 2.21 и 2.24 при 52.85 и 71.85°C соответственно в жидкой фазе.

На рис. 4 видно, что точки 2.21 при 52.85°C , а также 1.5 и 1.81 из [37] не коррелирует с остальными параметрами, поэтому она была исключена из рассмотрения. Аналогично с точками 1.5 и 1.81 в твердой фазе. Таким образом, данные из работы [37] были практически полностью исключены из-за отсутствия регрессионной модели, описывающей экспериментальные данные. По остальным точкам в твердой и жидкой фазах были построены регрессионные модели:

твердая фаза ($7-32^\circ\text{C}$):

$$C_p = (-3.726 \pm 0.17) \times 10^{-5}t^3 + (2.47 \pm 0.06) \times 10^{-3}t^2 - (3.084 \pm 0.22) \times 10^{-2}t + (1.5 \pm 0.1), \quad (8)$$

жидкая фаза ($52-72^\circ\text{C}$):

$$C_p = (4.66 \pm 0.10) \times 10^{-4}t^2 - (5.24 \pm 0.12) \times 10^{-2}t + (3.62 \pm 0.02), \quad (9)$$

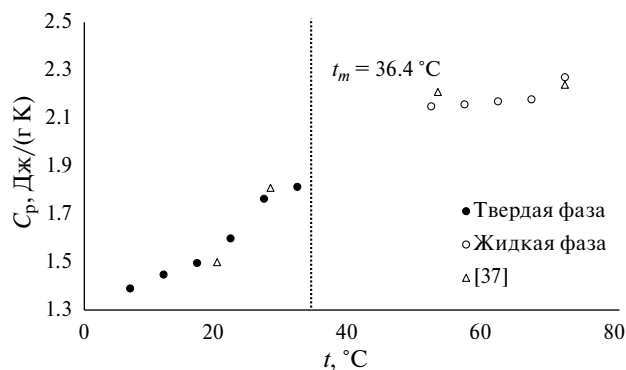


Рис. 4. Зависимости теплоемкости $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ от температуры по литературным данным.

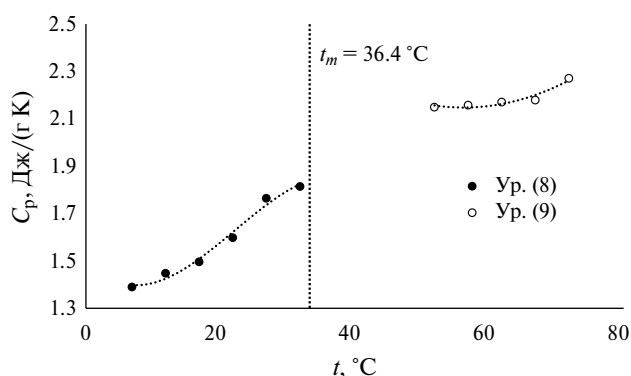


Рис. 5. Зависимости теплоемкости $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ от температуры после оценки достоверности.

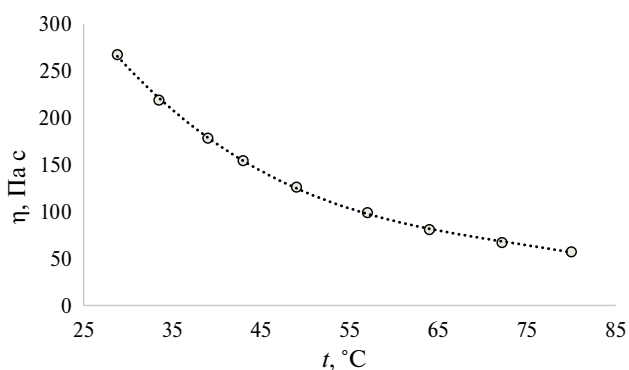


Рис. 6. Зависимость вязкости $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ от температуры.

показанные на рис. 5. Средняя ошибка аппроксимации A уравнений составляет 5.7 и 2.6% для твердой и жидкой фаз соответственно. В настоящее время известна одна экспериментальная работа по определению динамической вязкости $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [31]. При понижении температуры

от 80 до 28 °C, вязкость убывает по степенному закону и описывается регрессионным уравнением (10) средняя ошибка аппроксимации которого $A=1.4\%$:

$$\eta = (8.61 \pm 0.86) \times 10^{-2} t^2 - (13.2 \pm 0.9)t + (567.92 \pm 22.68), (28-80^\circ\text{C}). \quad (10)$$

При этом измерение вязкости для жидкой фазы ниже температуры кристаллизации свидетельствует о наличии переохлаждения, температурного гистерезиса или обоих явлений одновременно. На рис. 6 проиллюстрировано уменьшение вязкости при снижении температуры с 80 до 28 °C. Для измерения вязкости использовался вискозиметр Canon-Fenske с погрешностью 0.5%. Из-за этого планки погрешности на рис. 6 не видны. Коэффициент аппроксимации регрессионной модели в уравнении (8) составил 1.9%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Оценка чистоты и водности кристаллогидрата. Количество кристаллизационной воды в $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с массовой долей кристаллогидрата 98% квалификации “ч.” и 98.5% квалификации “х.ч.” определено кондуктометрическим титрованием с помощью 0.1 н. Трилона Б в качестве титранта и индикатора Эриохрома черного Т, согласно ГОСТ Р 52407–2005. Содержание ионов Zn^{2+} в обоих пробах по результатам двукратной повторности составила 0.0026 ± 0.0001 моль/л моль при теоретической концентрации 0.0025 моль/л. В используемой для приготовления растворов воде ионов Zn^{2+} не было обнаружено. По результатам исследования можно сделать вывод, что количество кристаллизационной воды соответствует заявленной формуле.

Интерполяция по температуре плавления в зависимости от чистоты реактива W при дает зависимость $t_m = 0.2W + 16.8$, экстраполяция которого к 100% чистоте реактива дает значение $t_m = 36.8^\circ\text{C}$, что сходится с достоверным значением в табл. 2.

Сравнение расчетных и экспериментальных данных, полученными авторами работы для $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ двух квалификаций в табл. 2 показало, что наибольшее совпадение с имеет образец квалификации “ч.”, а именно, по величинам теплоемкости C_p и плотности ρ при 50 °C.

Оценка чистоты проведена по приближению Вант-Гоффа, по которому оценивалась ожидаемая температура фазового перехода t_m в зависимости от чистоты реактива x в мольных долях

$$t_m = t_0 - \frac{Rt_0^2}{\Delta H_f} \cdot x, \quad (11)$$

Таблица 2. Экспериментальные физико-химические свойства $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ различной квалификации

t_m , ДСК °С	ΔH_m , Дж/г	ρ , кг/м ³	C_p , Дж/(г·К)	C_p , Дж/(г·К)	Квалификация
		Жидкая 50°С	Твердая 20°С	Жидкая 50°С	
36.4±0.4	157.6±1.6 ДСК 155.4±4.7 ТИ	1.75±0.10	1.67±0.02 ДСК	2.11±0.07 ТИ	“ч.” (98.0 мас. %)
36.5±0.4	157.4±1.6 ДСК	1.69±0.10	1.73±0.02 ДСК	2.32±0.07 ТИ	“х.ч.” (98.5 мас. %)
36.8±0.5	133±2	1.81±0.01	1.67±0.10	2.16±0.06	Расчетные значения

где ΔH_f – энтальпия фазового перехода в Дж/моль (при молекулярной массе кристаллогидрата 297.37 г/моль). При подстановке в уравнение (11) значений энтальпии плавления из табл. 2, температуры t_m равны 36.4 и 36.49°С для $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ квалификации “ч.” и “х.ч.” соответственно, что сходится с экспериментальными значениями t_m (табл. 2). По результатам анализа образцов методом АЭС ИСП, содержание примесей не превысило значений в массовых%, указанных в ГОСТ 5106–77.

В рамках экспериментальной работы [38] значения теплоемкости в жидкой фазе в двух повторностях коррелируют со значениями для обоих экспериментальных образцов $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 2.06 и 2.27 Дж/(г·К) в литературе при 52°С и 2.11 и 2.32 Дж/(г·К) образец квалификации “ч.” и “х.ч.” соответственно при 50°С. Возможно, образцы в работе [38] имели разную квалификацию.

Плотность в жидкой фазе при 50°С образца квалификации “ч.” в рамках погрешности совпадает с литературными данными в работах [31, 32] и с расчетными по регрессионным моделям значениями, что свидетельствует об использовании в данных работах образца квалификации “ч.”. Экспериментальный образец с более высокой квалификацией “х.ч.” имеет меньшую плотность. Плотность определена отношением массы расплава к его объему.

Сравнение теплоемкости в твердой фазе при 20°С с экспериментальным литературным значением показывает, что наиболее близко к литературным значением образца с чистотой “ч.” (2.11 Дж/(г·К)).

В табл. 2 значения t_m для образцов представлены в усредненном виде по результатам двух повторностей, расхождение между которыми 0.15°С для образцов обеих квалификаций. Величина ΔH_m также является усредненным значением между двумя повторными экспериментами, расхождение составило 0.8 Дж/г для образца квалификации “ч.” и 7.4 Дж/г для образца квалификации “х.ч.”. Наблюдается повышение t_m при повышении квалификации реактива.

Все значения представлены при температурах, при которых сравнение является наиболее корректным. Например, теплоемкость и плотность в жидких фазах определена при температуре 50°С методом ТИ при максимальном нагреве 55°С.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В отсутствии надежных экспериментальных данных у разных авторов появляется необходимость их предварительной математической обработки: усреднении, согласовании и оценки достоверности.

На примере $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ показано, что литературные параметры (C_p в твердой и жидкой фазах, ρ в жидкой фазе, температуры плавления t_m) коррелируют с экспериментальными данными авторов работы образца квалификации “ч.”, за исключением ΔH_m . Измеренная авторами величина энтальпии плавления ΔH_m методом ДСК с погрешностью 0.5% и скоростью нагрева 10°С/мин не коррелирует с представленными в литературе данными, измеренными с погрешностью от 1 до 10% с неуказанными скоростями нагрева. При этом воспроизводимость полученных авторами данной работы результатов подтверждается значением ΔH_m , полученным методом ТИ. Таким образом, в случае ΔH_m из-за неуказанных в опубликованной литературе условий измерения, не рекомендуется при теоретических расчетах использовать согласованную величину 133±2 Дж/г. Исследователям рекомендуется либо проведение собственного эксперимента по определению ΔH_m , либо использование полученными авторами значения 157.6±1.6 Дж/г для гескагидрата нитрата цинка квалификации “ч.” или 157.4±1.6 Дж/г – для квалификации “х.ч.”.

Проведенные расчеты и определение достоверных величин позволяет избежать необходимости проведения экспериментов. Однако, при небольшом числе экспериментальных данных, надежность которых не установлена ввиду отсутствия упоминаний о квалификации реактива, методах измерения и их погрешности, требуются дополнительные исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kenisarin M., Mahkamov K.* // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2016. V. 145. P. 255.
2. *Мозговой А.Г., Шпильрайн Э.Э., Дибиров М.А и др.* Теплофизические свойства теплоаккумулирующих материалов. Кристаллогидраты: Обзоры по теплофизическим свойствам веществ. М.: ИВТАН. 1990. С. 105.
3. *Malecka B., Lacz, A., Drozd, E., Malecki, A.* // J. Therm Anal Calorim. 2015. V. 119. P. 1053. DOI: 10.1007/s10973-014-4262-9.
4. *Haussmann T., Fois M., Zalba B. et al.* // Applied Energy. 2013. V. 109. P. 415. DOI: 10.1016/j.apenergy.2012.11.045
5. *Dolado P, Mazo J, Lazaro A et al.* // Energy Build. 2012. V. 45. P. 124. DOI:10.1016/j.enbuild.2011.10.055
6. *Liu M, Gomez J.C., Turchi C.S. et al* // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2015. V. 139. P. 81. DOI:10.1016/j.solmat.2015.03.014.
7. *Van Dooren A.A., Müller B.W.* // Intern. J. of Pharmaceutics. 1984. V. 20. № 3. P. 217.
8. *He B, Martin V, Setterwall F* // Energy. 2004. V. 29. P. 1785. DOI: 10.1016/j.energy.2004.03.002
9. *Nagasaka, Y., Nagashima, A.* // Intern. J. of Thermophysics. 1991. V. 12(5). P. 769. DOI: 10.1007/BF00502404
10. *Nagasaka Y, Nakazawa N, Nagashima A.* // Ibid. 1992. V. 13(4). P. 555. DOI: 10.1007/BF00501941
11. *Hatakeyama, T., Miyahashi, Y., Nagasaka, Y., Nagashima, A.* // Proc. ASME-JSME Thermal Engineering Conference. Honolulu. ASME. New York. 1987. V. 4. P 311.
12. *Qing-Guo, Zh., Chun-Xu, H., Su-Jie, L., Xia, Ch.* // Intern. J. of Heat and Mass Transfer. 2017. V. 107. P. 484. DOI: 10.1016/j.jheatmasstransfer.2016.11.058
13. *Моржухина С.В., Моржухин А.М., Тестов Д.С.* Базы данных свойств теплоаккумулирующих материалов для систем отопления и горячего водоснабжения (БД ТАМ). № 2020621948. 2020. 6.95 МБ.
14. *Abhat A.* // Sol. energy. 1983. V. 30. № 4. P. 313. DOI: 10.1016/0038-092X(83)90186-X
15. *Zalba B., Marín J.M., Cabeza L.F., Mehling H.* // Appl. Therm. Eng. 2003. V. 23. P. 251. DOI: 10.1016/S1359-4311(02)00192-8.
16. *Tyagi V.V., Buddhi D.* // Renewable and sustainable energy reviews. 2007. V. 11. P. 1146. DOI:10.1016/j.rser.2005.10.002
17. *Cabeza L.F., Castell A., Barreneche C.D. et al.* // Renew. Sust. Energ. Rev. 2011. V. 15. P. 1675.
18. *Kośny J.* // Springer. 2015. P. 286. DOI: 10.1007/978-3-319-14286-9
19. *Xie N., Huang Zh., Luo Z. et al.* // Appl. Sci. 2017. V. 7. P. 1317. doi:10.3390/app7121317.
20. *Lane G.* // Int. J. Ambient Energy. 1980. V. 1. P. 155.
21. *Bruno F. et al.* Woodhead Publishing. 2015. P. 201. DOI: 10.1533/9781782420965.2.201
22. *Bukhalkin D.D. et al.* // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. 2020. V. 55. P. 733. DOI:10.1007/s10553-020-01089-8
23. *Telkes M.* // Heat. Vent. 1947. V. 44. № 5. P. 68
24. *Ewing W.W., Me. Govern J.J., Matheus G.E.* // J. Am. Chem. Soc. 1933. V. 55. P. 4827.
25. *Morzhukhin A.M., Testov D.S., Morzhukhina S.V.* // Materials Science Forum. 2020. V. 989. P. 165 DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.989.165
26. *Kumar N., Banerjee D., Chaves R. Jr.* // J. Energy Storage. 2018. V. 20. P. 153. DOI: 10.1016/j.est.2018.09.005.
27. *Sharma A., Tyagi V.V., Chen C.R., Buddhi D.* // Renew. Sust. Energ. Rev. 2009. V. 13. P. 318. DOI:10.1016/J.RSER.2007.10.005
28. *Данилин В.Н., Долесов А.Г., Петренко Р.А.* Теплоаккумулирующий состав на основе кристаллогидрата нитрата цинка: № 983134. 1982. № 10. С. 2.
29. *Magin R.L., Mangum B.W., Statler I.A., Thornton D.D.* // J. Res. Nat. Bur. Stand. 1981. V. 86. P. 181.
30. *Lorsch H.G., Kauffmann K.W., Denton I.C* // Energy Convers. 1975. V.15. P. 1. DOI:10.1016/0013-7480(75)90002-9
31. *Jain S.K.* // J. Chem. Eng. Data. 1978. V. 23. P. 170. DOI: 10.1021/je60077a006
32. *Jain S.K., Tamamusi R.* // Can. J. Chem. 1980. V. 58. P. 1697. DOI: 10.1139/v80-27
33. *Voigt W., Zeng D.* // Pure Appl. Chem. 2002. V. 74. P. 1909. DOI: 10.1351/pac200274101909
34. *Patil N.D.* // Int J Eng Sci Technol. 2012. V. 4. № 2502. P. 9.
35. *Mehling H., Cabeza L.F.* // Springer. 2008. P. 308. DOI: 10.1007/978-3-540-68557-9
36. *Riesefeld E.H., Milchsack C.* // Anorg. Chem. 1914. V. 85. P. 401.
37. *Aboul-Enein S., Ramadan M.R.I.* // Sol. Wind Technol. 1988. V.5. P. 441. DOI: 10.1016/0741-983X(88)90011-2
38. *Abhat A., Aboul-Enein S., Malatidis N.A.* // Latent heat thermal energy storage — Determination of properties of storage media and development of a new heat transfer system (in German). Report No. BMFT-FB-T 82-016, German Ministry for Science and Technology, Bonn, FRG. 1982. P. 193.

39. *Guion J., Sauzade J.D., Laiügt M.* // *Thermochim. Acta* 1983. V. 67. № 2. P. 167
40. *Socaciu L.G.* // *LEJPT*. 2012. № 20. P. 75.
41. *Pielichowska K. Pielichowski K.* // *Prog. Mater. Sc.* 2014. V.65. P. 67.
42. *Khan Z., Khan Z., Ghafoor A.* // *Energy Convers. Manag.* 2016. V. 115. P. 132.
43. *Wong-Pinto L.-Si., Milian Y., Ushak S.* // *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2020. V. 122. P. 109727
44. *Yinping Z., Yi J.* // *Meas Sci and Technol.* 1999. V. 10(3). P. 201.
DOI: 10.1088/0957-0233/10/3/015
45. *Слободов А.А., Сочагин А.А., Качер Е.Б., Кремнев Д.В.* // *Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики.* 2010. № . 1 (65). С. 75.
46. *Pouillen P.* // *Comptes Rendus Hebdomadaires des Sances de l'Academie des Sciences.* 1960. V. 250. P. 3318.

УДК: 544.31

СТАТИСТИКО-ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА НА ИЗМЕНЕНИЕ ТЕМПЕРАТУР ПЛАВЛЕНИЯ ГАЛОГЕНИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

© 2024 г. А. Г. Давыдов

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

e-mail: A.Davydov@ihte.ru

Поступила в редакцию 01.12.2023 г.

После доработки 16.02.2024 г.

Принята к публикации 19.02.2024 г.

Предложена интерпретация зависимости температур плавления всего подкласса галогенидов щелочных металлов от химического состава, построенная на анализе изменения различных вкладов во внутреннюю энергию солей в расплавленной и кристаллической фазах с изменением суммы радиусов их катионов и анионов. Выражение для вычисления энергии жидкосолевого расплава включает в себя вклад заряд-дипольных взаимодействий между ионами, который учитывается в работе на основе термодинамической теории возмущений с базисом в виде модели заряженных твердых сфер. Для энергии кристаллической фазы использованы формула Борна–Майера для электростатической части и формула Дебая для учета вклада колебаний. В рамках предложенного подхода дано объяснение причин более низких значений приведенных температур плавления галогенидов лития и натрия по сравнению с другими солями. Показано, что отклонения приведенных температур плавления галогенидов лития и натрия в зависимости от суммы ионных радиусов могут быть объяснены проявлением кулоновского и поступательного вкладов в энергию в расплавленном состоянии, а также вкладов Маделунга и Борна в кристаллической фазе.

Ключевые слова: галогениды щелочных металлов, температуры плавления, внутренняя энергия, термодинамическая теория возмущений, заряженные твердые сферы, поляризуемость

DOI: 10.31857/S0044453724110025, **EDN:** FAPBOO

ВВЕДЕНИЕ

Одной из важнейших с точки зрения практического применения задач для теории расплавленных солей является предсказание условий и границ стабильного существования фаз [1]. В связи с этим в последнее время все активнее развиваются теоретические подходы к описанию термодинамических характеристик и фазовых равновесий в солевых системах, основанные на методах полуэмпирического моделирования [2–7], а также на различных вариациях методов квантовой и молекулярной динамики [8–12].

Несмотря на успехи компьютерного моделирования, методы, основанные на современных представлениях статистической термодинамики, ранее не находили успешного применения к задачам описания термодинамических свойств и фазовых равновесий в солевых расплавах. При этом классический статистико-термодинамический подход способствовал бы не только более простой процедуре вычислений, но и пониманию закономерностей, например при анализе изменения температур

плавления и других свойств солей с вариациями состава, а также причин наблюдаемых трендов. Между тем, выявление подобных закономерностей является одним из важных направлений в области физической химии. Однако комплексный анализ зависимости температур плавления от различных вкладов в межйонное взаимодействие расплавов и кристаллов с изменением химического состава даже в случае наиболее простого подкласса галогенидов щелочных металлов (ГЩМ) ранее проведен не был.

Поскольку основной вклад в межйонное взаимодействие галогенидов щелочных металлов вносит его кулоновская часть [13], величина которой определяется различиями в ионных радиусах между членами этого семейства, наиболее логично проводить анализ зависимости температур плавления от химического состава, оперируя простыми величинами суммы и разности радиусов катиона и аниона солей. В нашей недавней работе была предложена модель, позволяющая вычислить температуры плавления всего подкласса ГЩМ при

учете заряд-дипольных взаимодействий в расплавах с помощью термодинамической теории возмущений, построенной на основе системы сравнения заряженных твердых сфер [14]. Там же было показано, что температуры плавления галогенидов щелочных металлов имеют некоторые общие характерные зависимости от суммы и разности радиусов катионов и анионов солей. Однако из отмеченных в работе зависимостей существенно выделялся целый ряд солей.

Для более точного анализа зависимости температур плавления от катион-анионного состава целесообразно рассматривать не весь подкласс ГЩМ, а его отдельные подгруппы. При этом наиболее логично провести анализ таких зависимостей, в первую очередь, именно от суммы радиусов катионов и анионов. Поэтому в данной работе акцент будет сделан на анализе и объяснении трендов в изменении температур плавления отдельных подгрупп ГЩМ с общими катионами в зависимости от суммы ионных радиусов солей. Стоит, однако, отметить, что интересной для дальнейшего рассмотрения задачей, выходящей за рамки этой работы, являлся бы анализ температур плавления данного подкласса солей в зависимости, например, от разности или отношения радиусов ионов ГЩМ.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Хорошо известно, что температуру плавления любой системы можно представить в виде отношения изменения энтальпии к изменению энтропии при фазовом переходе: $T_m = \frac{\Delta H_m}{\Delta S_m}$ [15].

При давлениях порядка 1 атмосферы изменение энтальпии солей практически равно изменению их внутренней энергии:

$$T_m = \frac{\Delta H_m}{\Delta S_m} \approx \frac{\Delta E_m}{\Delta S_m}.$$

В то же время, изменение энтропии при плавлении кристалла ГЩМ можно считать примерно постоянной величиной: $\Delta S_m \approx 3Nk_B$ [16], где N — число частиц в смеси, k_B — постоянная Больцмана. Тогда температура плавления щелочно-галогидной соли должна определяться в основном разностью энергий расплава и кристалла: $T_m = \frac{\Delta E_m}{const} = \frac{E_{liq} - E_{sol}}{const}$.

Поэтому для целей теоретического анализа зависимости температур плавления от катион-анионного состава ГЩМ интересно рассмотреть их взаимосвязь с различными вкладами во внутреннюю энергию соответствующих расплавов и кристаллов.

Перейдем теперь к описанию модели для вычисления различных вкладов во внутреннюю энергию

расплавов и кристаллов ГЩМ. Рассмотрим щелочно-галогидный расплав как ионную смесь, состоящую из равного количества ($N_1 = N_2 = \frac{1}{2}N$) катионов Me^+ с зарядом $+1e$ и анионов X^- с зарядом $-1e$ (где $Me^+ = Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+$, а $X^- = F^-, Cl^-, Br^-, I^-$). Определим долю ионов i -го сорта в такой смеси как $x_i = N_i/N = \frac{1}{2}$, диаметры катиона и аниона как d_1 и d_2 , соответственно, а сумму их радиусов как $d = \frac{1}{2}(d_1 + d_2)$.

Внутреннюю энергию жидкого расплава можно представить в виде суммы:

$$E_{liq} = E_{tr} + E_q + E_{pol}, \quad (1)$$

где $E_{tr} = (3/2) Nk_B T$ — вклад поступательных степеней свободы в энергию [17], E_q — кулоновский вклад, E_{pol} — заряд-дипольная поправка в энергию системы сравнения.

Кулоновский вклад во внутреннюю энергию найден в работе Блюма в рамках среднесферического приближения для многосортной смеси заряженных твердых сфер [18]. Выражение для энергии в этом случае имеет вид:

$$E_q = -\frac{Ne^2}{\epsilon} \cdot \left[\sum_i \frac{x_i \cdot Z_i^2 \cdot \Gamma}{1 + \Gamma \cdot d_i} + \frac{\pi \cdot P_n^2}{2 \cdot \Delta} \cdot \frac{\Omega}{\rho} \right]. \quad (2)$$

Здесь e — элементарный заряд, ϵ — диэлектрическая проницаемость, Z_i — формальный заряд i -го иона, $\Delta = 1 - \eta$, где $\eta = \pi \cdot \rho_i \cdot d_i^3 / 6$ — коэффициент упаковки, $\rho_i = x_i \cdot \rho$ — парциальная численная плотность i -го иона, $\rho = N/V$ — численная плотность, V — объем смеси. Входящий в выражение (2) параметр Γ описывает декремент затухания осцилляций плотности заряда вокруг центрального иона:

$$\Gamma^2 = \frac{\pi \cdot e^2}{\epsilon \cdot k_B T} \sum_i \rho_i \cdot X_i^2, \text{ где } X_i = \frac{Z_i - \frac{\pi \cdot d_i^2}{2 \cdot \Delta} \cdot P_n}{1 + \Gamma \cdot d_i}. \quad (3)$$

Соотношения для вспомогательных величин, введенных для решения среднесферической модели, имеют следующий вид [19]:

$$P_n = \frac{\rho}{\Omega} \cdot \sum_i \frac{x_i \cdot Z_i \cdot d_i}{1 + \Gamma \cdot d_i}; \quad \Omega = 1 + \frac{\pi \cdot \rho}{2 \cdot \Delta} \cdot \sum_i \frac{x_i \cdot d_i^3}{1 + \Gamma \cdot d_i}. \quad (4)$$

Выражения (1)–(4) определяют энергию системы сравнения заряженных твердых сфер при заданных плотности и температуре. Задачу учета дополнительных эффектов в энергию разумно переадресовать термодинамической теории возмущений [20], которая позволяет учесть заряд-дипольную поправку второго порядка во взаимодействие ионов по квантово-механической теории как небольшое по величине возмущение в потенциальную энергию системы сравнения заряженных твердых

сфер, используя в качестве базиса ее структурные факторы:

$$E_{pol} = \frac{N}{4\pi^2} \sum_{i,j} \sqrt{x_i x_j} \int_0^\infty \Phi_{ij}^{pol}(k) \cdot (S_{ij}^{chs}(k) - \delta_{ij}) \times \\ \times k^2 dk + \frac{N\rho}{2} \sum_{i,j} x_i x_j \Phi_{ij}^{pol}(0), \quad (5)$$

где δ_{ij} — дельта Кронекера, k — волновое число, $\Phi_{ij}^{pol}(k)$ — фурье-образ возмущения, $S_{ij}^{chs}(k)$ — парциальные структурные факторы для случая двух-сортной смеси:

$$S_{ii}(k) = \frac{1 - \rho_j \cdot \tilde{c}_{jj}(k)}{(1 - \rho_i \cdot \tilde{c}_{ii}(k)) \cdot (1 - \rho_j \cdot \tilde{c}_{jj}(k)) - (\rho_{ij} \cdot \tilde{c}_{ij}(k))^2}; \\ S_{ij}(k) = \frac{\rho_{ij} \cdot \tilde{c}_{ij}(k)}{(1 - \rho_i \cdot \tilde{c}_{ii}(k)) \cdot (1 - \rho_j \cdot \tilde{c}_{jj}(k)) - (\rho_{ij} \cdot \tilde{c}_{ij}(k))^2}. \quad (6)$$

Здесь $\rho_{ij} = \sqrt{\rho_i \cdot \rho_j}$, $\tilde{c}_{ij}(k)$ — прямые корреляционные функции в рамках среднесферической модели в фурье-пространстве [14].

Фурье-образ возмущающей заряд-дипольной части парного потенциала можно привести к следующему виду:

$$\Phi_{ij}^{pol}(k) = \pi k E_{ij} \cdot \left[\frac{\sin(kd_{ij})}{k^2 d_{ij}^2} + \frac{\cos(kd_{ij})}{kd_{ij}} + \text{Si}(kd_{ij}) - \frac{\pi}{2} \right], \quad (7)$$

где $\text{Si}(kd_{ij})$ является интегральным синусом, а E_{ij} описывает характерную величину заряд-дипольного взаимодействия пары ионов и определяется выражением [13]:

$$E_{ij} = \frac{Z_i^2 e^2 b_j^3}{\epsilon} \cdot \frac{(\epsilon - 1) \cdot b_j^3 - (\epsilon + 2) \cdot \alpha_j}{(2\epsilon + 1) \cdot b_j^3 - 2(\epsilon - 1) \cdot \alpha_j} + \\ + \frac{Z_j^2 e^2 b_i^3}{\epsilon} \cdot \frac{(\epsilon - 1) \cdot b_i^3 - (\epsilon + 2) \cdot \alpha_i}{(2\epsilon + 1) \cdot b_i^3 - 2(\epsilon - 1) \cdot \alpha_i}. \quad (8)$$

Здесь α_i — поляризуемость i -го иона, b_i — радиус его борновской полости, который естественно приравнять ионному радиусу ($R_i = d_i/2$). Для расчетов диэлектрической постоянной в работе была использована стандартная формула Клаузиуса—Моссотти, которая демонстрирует хорошее согласие с данными, полученными из показателей

преломления, по крайней мере для расплавов галогенидов щелочных металлов [13]:

$$\epsilon = \frac{3}{1 - \frac{4 \cdot \pi \cdot \rho}{3} \cdot \sum_i x_i \cdot \alpha_i} - 2. \quad (9)$$

Для вычисления энергий щелочно-галоидных кристаллов в работе использована формула Борна—Майера [21], которая включает энергию Маделунга вместе с поправкой Борна на отталкивание электронных оболочек, а дополнительный колебательный вклад в энергию учитывался по модели Дебая [22]:

$$E_{sol} = -\frac{A_M Ne^2}{2R_0} \cdot \left(1 - \frac{\rho_B}{R_0} \right) + \\ + \frac{9}{8} Nk_B T \cdot \left(\frac{8}{\theta_D^3} \cdot \int_0^{\theta_D} \frac{\theta_D^3 d\theta_D}{\exp(\theta_D) - 1} + \theta_D \right). \quad (10)$$

Здесь A_M — постоянная Маделунга, ρ_B — параметр отталкивания Борна, R_0 — равновесное межионное расстояние в кристалле, $\theta_D = \Theta_D/T$ — приведенная температура Дебая, а Θ_D — характеристическая температура Дебая. При расчетах соответствующих вкладов в энергию кристалла были использованы литературные данные по характеристическим температурам Дебая [23], параметрам отталкивания Борна в кристаллах ГЩМ [24], ионным радиусам Фуми—Тоси [25] и постоянным Маделунга [26]. В качестве исходных параметров, описывающих парное взаимодействие ионов в расплаве, были взяты табличные значения радиусов Фуми—Тоси [25], а также справочные данные по поляризуемостям Полинга [27] для всех ионов, кроме фторид-аниона. Значение его поляризуемости ($1.56 \text{ \AA}^3$) уточнено в [28] и использовано в данной работе.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассмотрим приведенную к характерной кулоновской энергии температуру плавления:

$$T_m^* = k_B \cdot T_m \cdot \epsilon_0 \cdot d/e^2,$$

где ϵ_0 является диэлектрической проницаемостью в вакууме. Эта величина является безразмерной, и обычно такой прием применяется в теоретических работах по фазовым переходам [29]. На рис. 1а представлены экспериментальные значения приведенных температур плавления для отдельных подгрупп ГЩМ с общими катионами, взятые из [30]. Видно, что их зависимости от суммы ионных радиусов являются практически линейными, однако имеют разный наклон при переходе от галогенидов

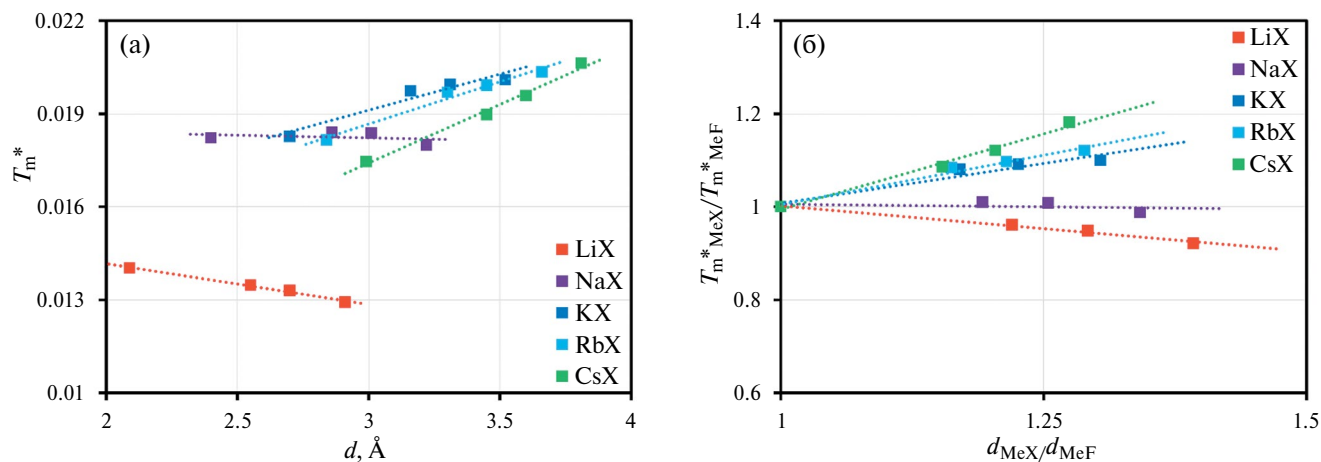


Рис. 1. Экспериментальные значения приведенных температур плавления галогенидов щелочных металлов $T_m^* = k_B T_m \epsilon_0 d / e^2$ в зависимости от суммы радиусов катионов и анионов индивидуальных солей d (а); а также значения приведенных температур плавления галогенидов лития, натрия, калия, рубидия и цезия, отнесенные к температурам плавления соответствующих фторидов щелочных металлов в зависимости от отношений суммы радиусов ионов каждой соли к сумме радиусов ионов аналогичных фторидных солей (б).

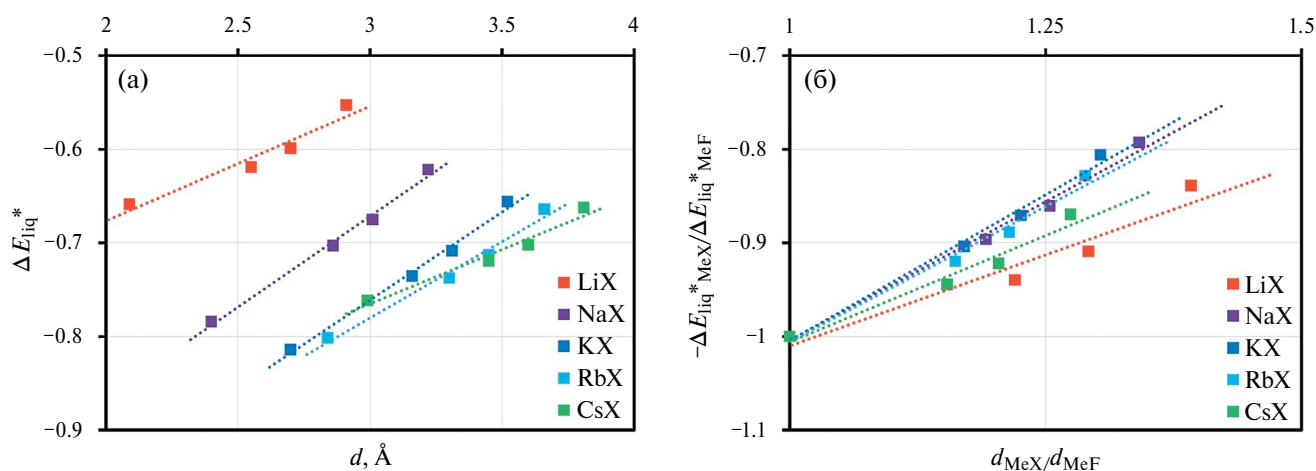


Рис. 2. Результаты расчетов приведенных внутренних энергий расплавленных галогенидов щелочных металлов $\Delta E_{\text{liq}}^* = \Delta E_{\text{liq}} \epsilon_0 d / e^2$ в зависимости от суммы радиусов катионов и анионов индивидуальных солей d (а); а также значения приведенных внутренних энергий расплавленных галогенидов лития, натрия, калия, рубидия и цезия, отнесенные к внутренним энергиям соответствующих фторидов щелочных металлов в зависимости от отношений суммы радиусов ионов каждой соли к сумме радиусов ионов аналогичных фторидных солей (б).

лития к солям цезия. Данное обстоятельство и не позволяет описать температуры плавления всего подкласса ГЩМ с единых позиций. Более наглядно изменение угла наклона зависимостей можно представить, если привести их к единой шкале, отнеся суммы ионных радиусов (по оси абсцисс) и температуры плавления (по оси ординат) каждой подгруппы солей галогенидов лития, натрия, калия, рубидия и цезия к соответствующим величинам для фторидов щелочных металлов, взяв их в качестве точек отсчета. Такие зависимости представлены на рис. 1б. Видно, что тангенс угла наклона

зависимостей для галогенидов лития и натрия является отрицательным, однако становится все более положительным при переходе к галогенидам цезия. Чтобы понять причины такого поведения температур плавления ГЩМ, необходимо рассмотреть зависимости различных вкладов во внутреннюю энергию их расплавов и кристаллов. Поэтому ниже такие зависимости будут рассмотрены в аналогичном рис. 1 ключе.

На рис. 2а представлены рассчитанные в рамках предлагаемого подхода зависимости полной приведенной внутренней энергии расплавленных

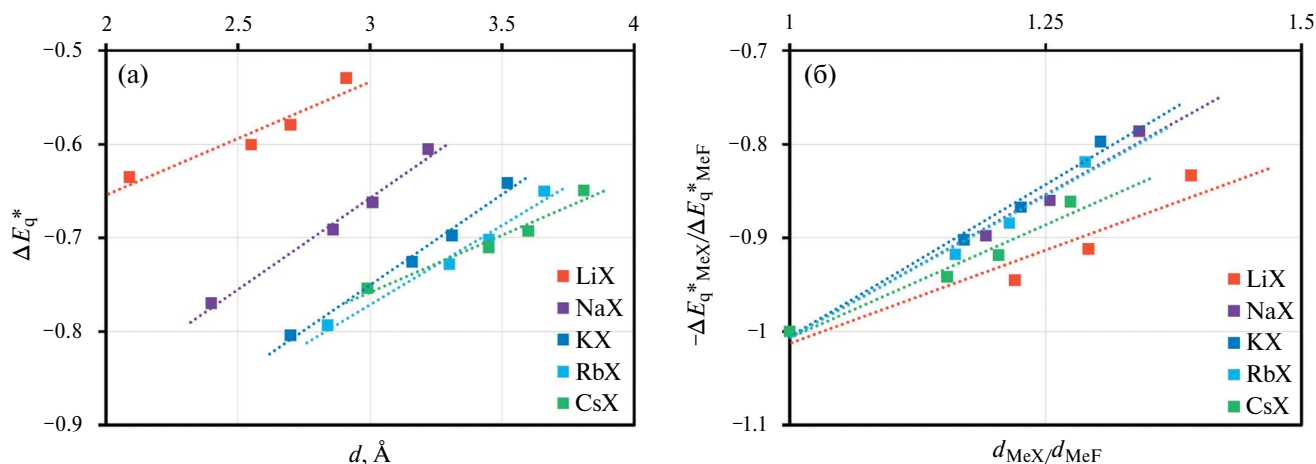


Рис. 3. Результаты расчетов кулоновского вклада в приведенную внутреннюю энергию расплавленных галогенидов щелочных металлов $\Delta E_q^* = \Delta E_q \epsilon_0 d / e^2$ в зависимости от суммы радиусов катионов и анионов индивидуальных солей d (а); а также значения этого вклада в приведенную внутреннюю энергию расплавленных галогенидов лития, натрия, калия, рубидия и цезия, отнесенные к кулоновскому вкладу во внутреннюю энергию соответствующих фторидов щелочных металлов в зависимости от отношений суммы радиусов ионов каждой соли к сумме радиусов ионов аналогичных фторидных солей (б).

галогенидов щелочных металлов $\Delta E_{\text{liq}}^* = \Delta E_{\text{liq}} \epsilon_0 d / e^2$ от суммы радиусов ионов. На рис. 2б, аналогично предыдущему случаю с температурами плавления солей, представлены уже приведенные к значениям, рассчитанным для фторидов щелочных металлов, относительные зависимости энергии от размеров.

Видно, что наклон данных зависимостей является довольно близким и не позволяет судить о причинах отмеченного поведения температур плавления ГЩМ. Поэтому далее необходимо рассмотреть аналогичные зависимости для отдельных вкладов во внутреннюю энергию всех расплавов, и, в первую очередь, необходимо начать с основного кулоновского вклада. Стоит, однако, отметить, что зависимости, полученные для галогенидов натрия, калия и рубидия, практически сливаются по своему наклону на рис. 2б, в то время как угол наклона зависимостей для галогенидов цезия является даже более близким к жидким галогенидам лития.

На рис. 3а представлены результаты расчетов кулоновского вклада в приведенную внутреннюю энергию отдельных подгрупп галогенидов щелочных металлов в зависимости от суммы радиусов ионов, а на рис. 3б их относительные по отношению к фторидным расплавам величины.

Видно, что именно кулоновский вклад задает главную тенденцию зависимости полной внутренней энергии расплавов от состава. Для большинства подгрупп угол наклона зависимостей является довольно близким, однако в случае галогенидов лития он является наименьшим, что в какой-то степени и способствует понижению температур

плавления при переходе от фторида лития к иодиду за счет более существенного понижения внутренней энергии расплавов с большим анионом.

Рассмотрим также поступательный вклад во внутреннюю энергию расплавов ГЩМ, результаты расчетов которого представлены на рис. 4.

Из рис. 4 видно, что зависимости вклада поступательных степеней свободы для галогенидов лития и натрия имеют меньший угол наклона по сравнению с другими солями. Более того, для галогенидов лития тангенс угла наклона является даже отрицательным. Таким образом, это приводит к дополнительному понижению внутренней энергии расплавов при переходе от фторидов к иодидам лития, что в свою очередь способствует и снижению их температур плавления. Однако вклад поступательных степеней свободы в энергии расплавов является существенно меньшим, чем кулоновское взаимодействие, и поэтому менее кардинально влияет на зависимости температур плавления ГЩМ.

Наконец, перейдем к рассмотрению заряд-дипольного вклада во внутреннюю энергию расплавов ГЩМ, зависимости которого представлены на рис. 5. Стоит отметить, что только заряд-дипольный вклад в энергию демонстрирует нелинейные зависимости при переходе от фторидов к иодидам щелочных металлов, а в случае солей лития энергия этого взаимодействия даже максимальна для его хлоридов и бромидов по сравнению с фторидом и иодидом лития.

В целом можно видеть, что рассчитанные значения заряд-дипольного вклада в приведенную

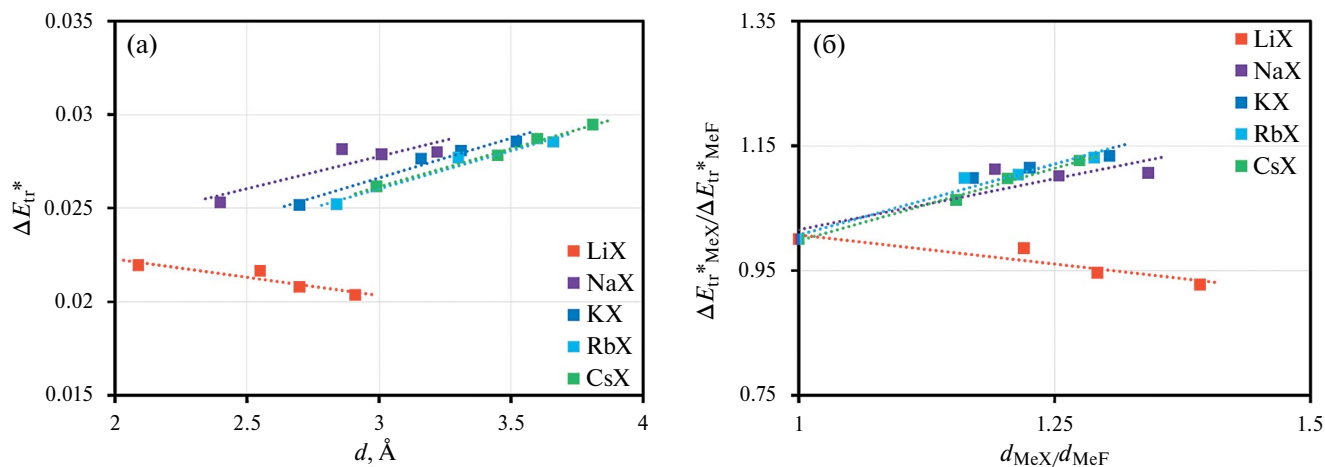


Рис. 4. Результаты расчетов поступательного вклада в приведенную внутреннюю энергию расплавленных галогенидов щелочных металлов $\Delta E_{tr}^* = \Delta E_{tr} \epsilon_0 d / e^2$ в зависимости от суммы радиусов катионов и анионов индивидуальных солей d (а); а также значения этого вклада в приведенную внутреннюю энергию расплавленных галогенидов лития, натрия, калия, рубидия и цезия, отнесенные к поступательному вкладу во внутреннюю энергию соответствующих фторидов щелочных металлов в зависимости от отношений суммы радиусов ионов каждой соли к сумме радиусов ионов аналогичных фторидных солей (б).

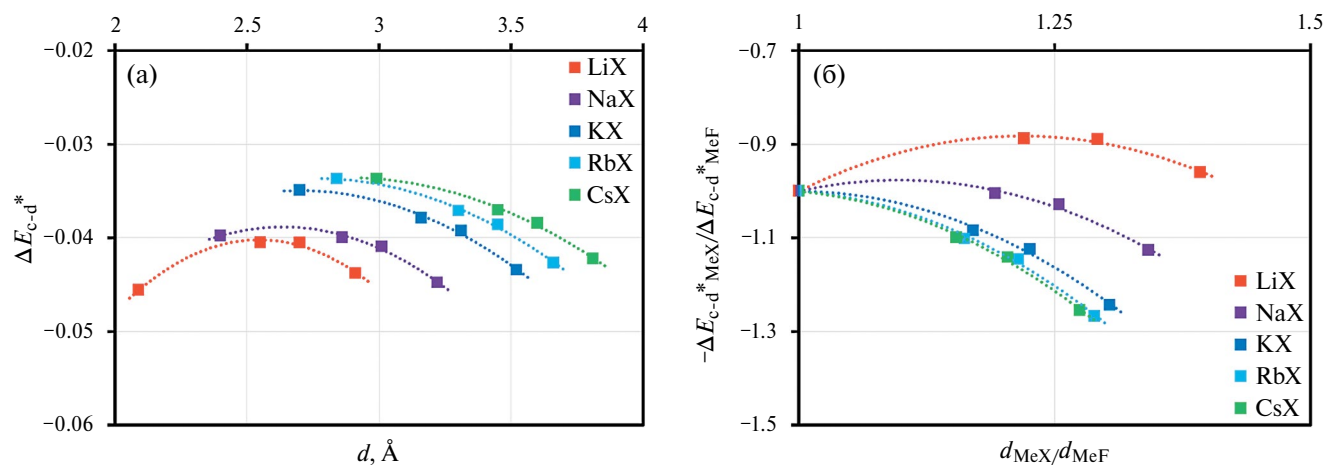


Рис. 5. Результаты расчетов заряд-дипольного вклада в приведенную внутреннюю энергию расплавленных галогенидов щелочных металлов $\Delta E_{c-d}^* = \Delta E_{c-d} \epsilon_0 d / e^2$ в зависимости от суммы радиусов катионов и анионов индивидуальных солей d (а); а также значения этого вклада в приведенную внутреннюю энергию расплавленных галогенидов лития, натрия, калия, рубидия и цезия, отнесенные к заряд-дипольному вкладу во внутреннюю энергию соответствующих фторидов щелочных металлов в зависимости от отношений суммы радиусов ионов каждой соли к сумме радиусов ионов аналогичных фторидных солей (б).

внутреннюю энергию для всех подгрупп ГЩМ с общими катионами довольно близки друг к другу и являются на порядок величины меньше, чем кулоновский вклад в энергию расплавов (рис. 5а). В то же время вклад заряд-дипольных взаимодействий в некоторой степени нарушает отмеченные для двух предыдущих вкладов закономерности, приводя к более существенному повышению внутренней энергии в расплавах, содержащих в своем составе более крупные галогенид-анионы, при

переходе от солей цезия к солям лития (рис. 5б). Это способствует небольшому повышению температур плавления хлоридов, бромидов и йодидов лития и натрия по сравнению с другими солями, или к частичной компенсации двух ранее рассмотренных вкладов в энергию расплавов.

Перейдем теперь к анализу результатов расчетов энергии кристаллов ГЩМ. На рис. 6 представлены аналогичные рис. 2 зависимости, но уже описывающие полную приведенную внутреннюю энергию

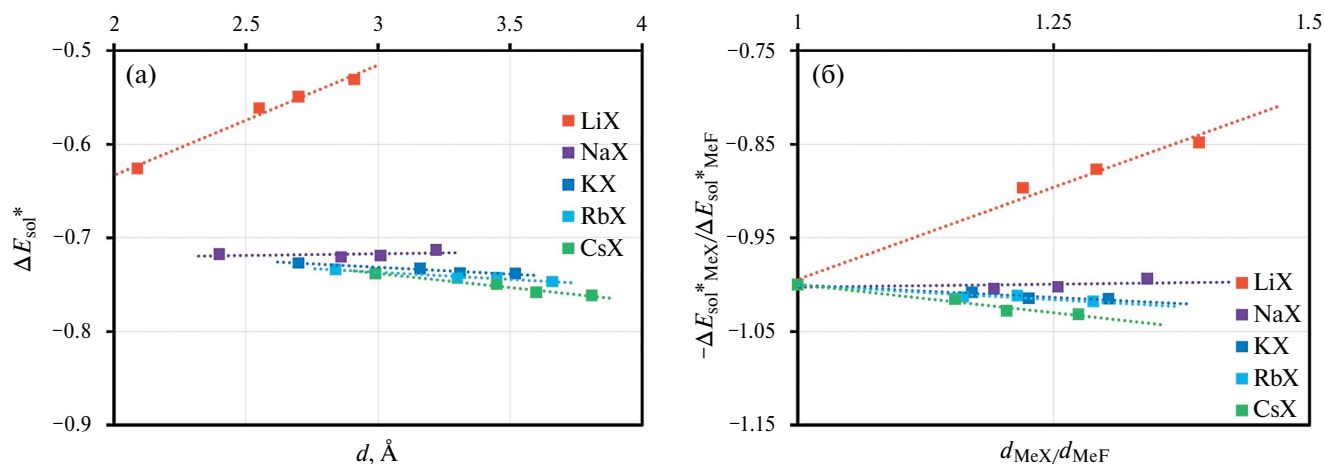


Рис. 6. Результаты расчетов приведенных внутренних энергий кристаллов галогенидов щелочных металлов $\Delta E_{sol}^* = \Delta E_{sol} \epsilon_0 d / e^2$ в зависимости от суммы радиусов катионов и анионов индивидуальных солей d (а); а также значения приведенных внутренних энергий кристаллов галогенидов лития, натрия, калия, рубидия и цезия, отнесенные к внутренним энергиям соответствующих фторидов щелочных металлов в зависимости от отношений суммы радиусов ионов каждой соли к сумме радиусов ионов аналогичных фторидных солей (б).

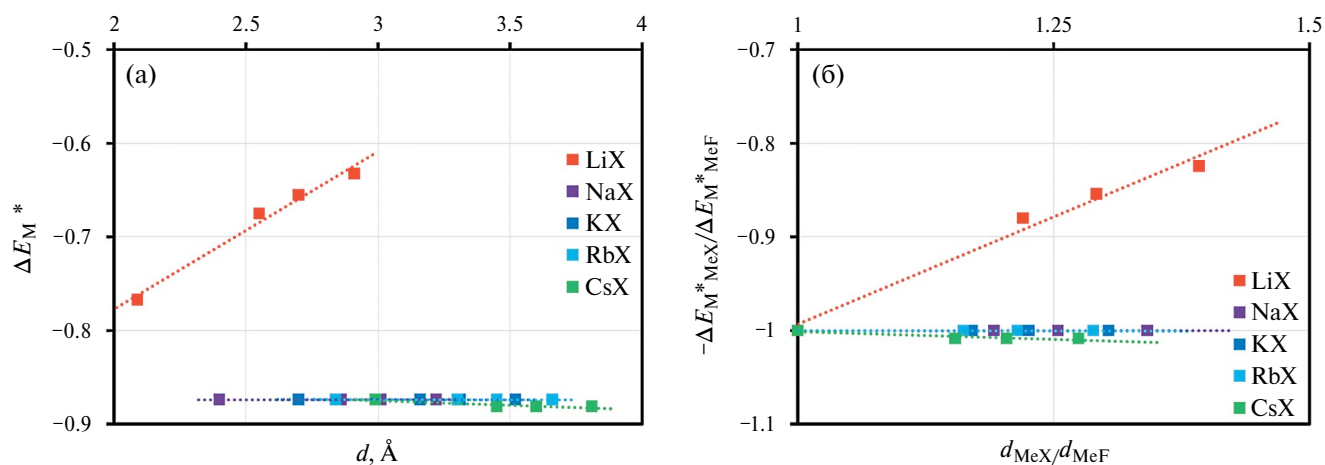


Рис. 7. Результаты расчетов кулоновского вклада (Маделунга) в приведенную внутреннюю энергию кристаллов галогенидов щелочных металлов $\Delta E_M^* = \Delta E_M \epsilon_0 d / e^2$ в зависимости от суммы радиусов катионов и анионов индивидуальных солей d (а); а также значения этого вклада к приведенному внутреннюю энергию кристаллов галогенидов лития, натрия, калия, рубидия и цезия, отнесенные к кулоновскому вкладу во внутреннюю энергию кристаллов соответствующих фторидов щелочных металлов в зависимости от отношений суммы радиусов ионов каждой соли к сумме радиусов ионов аналогичных фторидных солей (б).

отдельных подгрупп щелочно-галогенидных кристаллов с одинаковыми катионами.

Хорошо видно, что величина и наклон зависимостей для рассчитанных значений внутренней энергии кристаллических галогенидов лития существенно отличается от других кристаллов ГЩМ, являясь более положительной по своей величине и более резко возрастающей при переходе от фторидов к иодидам лития. Аналогичная, но менее ярко выраженная тенденция наблюдается и для галогенидов натрия по сравнению с остальными

рассматриваемыми кристаллами. Очевидно, что основная причина небольшого понижения приведенных температур плавления при переходе от фторидов к иодидам лития и натрия заключается именно в энергиях их кристаллических фаз, что и будет показано при рассмотрении отдельных вкладов.

На рис. 7а представлены результаты расчетов кулоновского вклада в приведенную внутреннюю энергию кристаллов ГЩМ в зависимости от суммы ионных радиусов, а на рис. 7б — их величины,

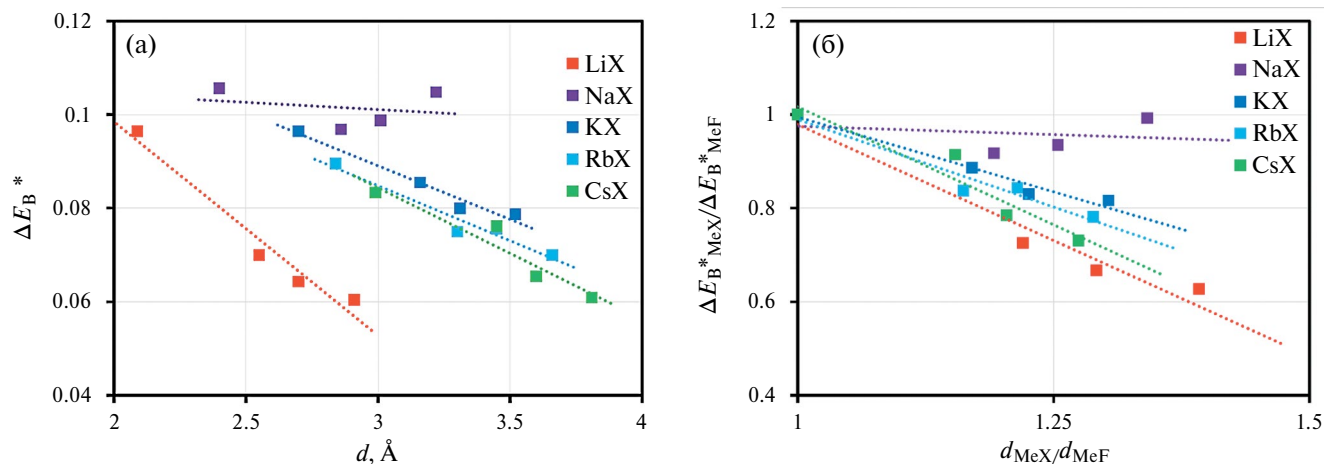


Рис. 8. Результаты расчетов отталкивательного вклада (Борна) в приведенную внутреннюю энергию кристаллов галогенидов щелочных металлов $\Delta E_B^* = \Delta E_B \epsilon_0 d / e^2$ в зависимости от суммы радиусов катионов и анионов индивидуальных солей d (а); а также значения этого вклада в приведенную внутреннюю энергию кристаллов галогенидов лития, натрия, калия, рубидия и цезия, отнесенные к борновскому вкладу во внутреннюю энергию соответствующих фторидов щелочных металлов в зависимости от отношений суммы радиусов ионов каждой соли к сумме радиусов ионов аналогичных фторидных солей (б).

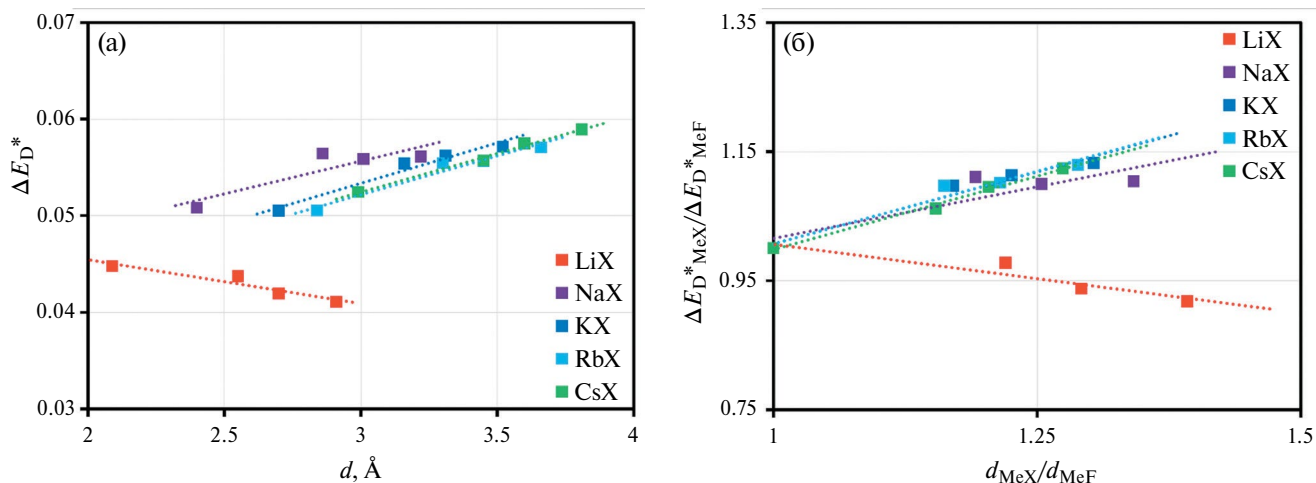


Рис. 9. Результаты расчетов колебательного вклада (Дебая) в приведенную внутреннюю энергию кристаллов галогенидов щелочных металлов $\Delta E_D^* = \Delta E_D \epsilon_0 d / e^2$ в зависимости от суммы радиусов катионов и анионов индивидуальных солей d (а); а также значения этого вклада в приведенную внутреннюю энергию кристаллов галогенидов лития, натрия, калия, рубидия и цезия, отнесенные к дебаевскому вкладу во внутреннюю энергию соответствующих фторидов щелочных металлов в зависимости от отношений суммы радиусов ионов каждой соли к сумме радиусов ионов аналогичных фторидных солей (б).

отнесенные к значениям, полученным для фторидов каждого щелочного металла.

Из рис. 7 видно, что зависимости приведенной энергии Маделунга для всех подгрупп кристаллов, кроме галогенидов лития, практически совпадают как по своей величине, так и по своему наклону. Из общей тенденции довольно сильно выпадают галогениды лития, которые имеют более положительные значения энергии, существенно

увеличивающиеся при переходе от фторидов к иодидам. Очевидно, именно этот факт в основном и приводит к более низким значениям температур плавления галогенидов лития и еще большему их понижению по мере увеличения размеров аниона в составе соли.

На рис. 8 представлены результаты расчетов борновского вклада отталкивания электронных оболочек в приведенную энергию кристаллов ГЩМ.

Можно видеть, что величины значений и наклон зависимостей на рис. 8 для галогенидов лития, калия, рубидия и цезия имеет практический идентичный характер, в то время как из общей тенденции выпадают галогениды натрия. Значения борновского вклада в энергию этих солей является более положительным и понижается менее существенно по сравнению с другими расплавами при переходе от фторидов к иодидам. По всей видимости это также является одним из ключевых факторов менее резкого роста приведенных температур плавления для солей натрия при рассмотрении систем с более крупными анионами.

Наконец перейдем к рассмотрению последнего вклада в энергию кристаллических галогенидов щелочных металлов. На рис. 9 представлены результаты расчетов колебательного вклада Дебая в приведенную внутреннюю энергию кристаллов ГЩМ в зависимости от суммы радиусов катиона и аниона (рис. 9а), а также относительные к значениям для фторидов щелочных металлов их величины (рис. 9б).

Можно видеть, что колебательный вклад стремится частично скомпенсировать кулоновское и борновское взаимодействие, более существенно понижая энергию колебаний при переходе от фторидов к иодидам для галогенидов лития и натрия по сравнению с другими кристаллами. Однако данный вклад является самым малым по величине и поэтому не способен существенно сказаться на зависимостях приведенных температур плавления этих солей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение можно отметить, что сочетание различных по своей величине и знакам вкладов во внутреннюю энергию расплавов и кристаллов ГЩМ приводит к сложным, но поддающимся анализу результатам. Рассмотрение отдельных вкладов в энергию для индивидуальных подгрупп расплавов позволило выявить их взаимосвязь с изменением температур плавления галогенидов щелочных металлов.

Показано, что для галогенидов калия, рубидия и цезия зависимости как приведенных температур плавления, так и всех основных вкладов во внутреннюю энергию фаз довольно близки по своему тренду. В то же время, отклонения аналогичных зависимостей температур плавления для галогенидов лития и натрия нетрудно объяснить проявлением кулоновского и поступательного вкладов в энергию в расплавленном состоянии, а также вкладов Маделунга и Борна в фазе кристалла. Такая интерпретация в зависимости от иерархии этих вкладов во внутреннюю энергию приводит к вполне понятному и непротиворечивому объяснению изменения температур плавления галогенидов щелочных металлов.

Выражаю большую благодарность главному научному сотруднику лаборатории расплавленных солей им. М. В. Смирнова Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук, доктору химических наук Ткачёву Николаю Константиновичу за вклад в построение концепции данной работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lantelme F., Groult H.* Molten Salts Chemistry: From Lab to Applications. Elsevier, 2013. 592 p.
2. *Chang Y.A., Chen S., Zhang F., et al.* // Prog. Mater. Sci. 2004. V. 49. P. 313. DOI: 10.1016/s0079-6425(03)00025-2
3. *Chartrand P., Pelton A.D.* // Metall. Mater. Trans. A. 2001. V. 32. P. 1397. DOI: 10.1007/s11661-001-0229-0
4. *Xing X., Zhu Z., Dai S., Tanaka T.* // Thermochim. Acta. 2001. V. 372. P. 109. DOI: 10.1016/s0040-6031(01)00441-5
5. *Kapała J., Bochyńska M., Broczkowska K., Rutkowska I.* // J. Alloys Compd. 2008. V. 451. P. 679. DOI: 10.1016/j.jallcom.2007.04.085
6. *Gong W., Wu Y., Zhang R., Gaune-Escard M.* // Calphad. 2012. V. 36. P. 44. DOI: 10.1016/j.calphad.2011.11.001
7. *Kubíková B., Mlynáriková J., Beneš O., et al.* // J. Mol. Liq. 2018. V. 268. P. 754. DOI: 10.1016/j.molliq.2018.07.114
8. *Beneš O., Zeller Ph., Salanne M., Konings R.J.M.* // J. Chem. Phys. 2009. V. 130. Article No. 134716. DOI: 10.1063/1.3097550
9. *Aragones J.L., Sanz E., Valeriani C., Vega C.* // J. Chem. Phys. 2012. V. 137. Article No. 104507. DOI: 10.1063/1.4745205
10. *Dewan L.C., Simon C., Madden P.A., et al.* // J. Nucl. Mater. 2013. V. 434. P. 322. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2012.12.006
11. *DeFever R.S., Wang H., Zhang Y., Maginn E.J.* // J. Chem. Phys. 2020. V. 153. Article No. 011101. DOI: 10.1063/5.0012253
12. *Wang H., DeFever R.S., Zhang Y., et al.* // J. Chem. Phys. 2020. V. 153. Article No. 214502. DOI: 10.1063/5.0023225
13. *Stillinger F.H.* Equilibrium Theory of Pure Fused Salts. John Wiley & Sons, 1964. 108 p.
14. *Давыдов А.Г., Ткачев Н.К.* // Расплавы. 2023. № 2. С. 167. DOI: 10.31857/S0235010623020032
15. *Пригожин И., Дефэй Р.* Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966. 512 с.
16. *Укше Е.А.* Строение расплавленных солей. Москва: Мир, 1966. 431 с.

17. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т. 5. Статистическая физика. Ч. 1. Москва: Физматлит, 2013. 620 с.
18. Blum L. Primitive Electrolytes in the Mean Spherical Approximation. Academic Press, 1980. 66 p.
19. Hiroike K. // Mol. Phys. 1977. V. 33. P. 1195. DOI: 10.1080/00268977700101011
20. Solana J.R. Perturbation Theories for the Thermodynamic Properties of Fluids and Solids. CRC Press: Taylor & Francis Group, 2013. 400 p.
21. Born M., Mayer J.E. // Z. Phys. 1932. V. 75. P. 1.
22. Mayer J.E., Mayer M.G. Statistical Mechanics. John Wiley & Sons, 1940. 495 p.
23. Магомедов М.Н. // ТБТ. 1992. Т. 30. С. 1110.
24. Sirdeshmukh D.B., Sirdeshmukh L., Subhadra K.G. Alkali Halides: A Handbook of Physical Properties. Springer-Verlag, 2001. 299 p.
25. Tosi M.P., Fumi F.G. // J. Phys. Chem. Solids. 1964. V. 25. P. 45. DOI: 10.1016/0022-3697(64)90160-x.
26. Ashcroft N.W., Mermin N.D. Solid State Physics. Harcourt College Publishers, 1976. 848 p.
27. Batsanov S.S., Batsanov A.S. Introduction to Structural Chemistry. Springer Science + Business Media, 2012. 542p.
28. Wilson J.N., Curtis R.M. // J. Phys. Chem. 1970. V. 74. P. 187. DOI: 10.1021/j100696a034
29. Fisher M.E. // J. Stat. Phys. 1994. V. 75. P. 1. DOI: 10.1007/BF02186278
30. Haynes W.M. CRC Handbook of Chemistry and Physics: 97th Edition. CRC Press: Taylor & Francis Group, 2017. 2643 p.

МОДЕЛИРОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ЛИТИЯ В 4Н–SiC, ПЕРЕНОСА ЭЛЕКТРОНОВ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ СОЕДИНЕНИЙ СИСТЕМЫ Si–C–Li

© 2024 г. С. М. Асадов^{а, б, *}, С. Н. Мустафаева^б, В. Ф. Лукичев^г

^аМинистерство науки и образования Азербайджана, Институт катализа и неорганической химии им. М. Ф. Нагиева, AZ-1143 Баку, Азербайджан

^бМинистерство науки и образования Азербайджана, Научно-исследовательский институт “Геотехнологические проблемы нефти, газа и химия (НИИ ГПНГХ АГУНП)”, AZ-1010 Баку, Азербайджан

^гМинистерство науки и образования Азербайджана, Институт физики, AZ-1143 Баку, Азербайджан

^гРоссийская академия наук, Физико-технологический институт им. К. А. Валиева, 117218 Москва, Россия

*e-mail: salim7777@gmail.com; mirasadov@gmail.com

Поступила в редакцию 29.06.2023 г.

После доработки 31.05.2024 г.

Принята к публикации 02.06.2024 г.

Используя теорию функционала плотности (DFT) исследованы адсорбционные, электронные и термодинамические свойства $2 \times 2 \times 1$ и $3 \times 3 \times 1$ суперъячеек бинарных соединений $A_nB_m = 4\text{H}-\text{SiC}$, $\alpha - \text{Li}_2\text{C}_2$, Li_nSi_m) системы Si–C–Li. Установлено, что теоретическая емкость гексагонального политапа $4\text{H}-\text{SiC}$, больше, чем у графита (370 мА·ч/г), используемого в качестве анодного материала для литий-ионных аккумуляторов. Кристаллические соединения A_nB_m обладают электронной проводимостью. При DFT-расчетах использовали обменно-корреляционный функционал в рамках обобщенного градиентного приближения (GGA PBE). Рассчитаны параметры кристаллической структуры, энергия адсорбции адатома Li_{ads} на подложке $4\text{H}-\text{SiC}$, электронная зонная структура и термодинамические свойства суперъячеек соединений A_nB_m . Определены термодинамически выгодное расположение Li_{ads} и стабильная конфигурация суперъячеек $4\text{H}-\text{SiC} < \text{Li}_{\text{ads}} >$. Проведены DFT-расчеты энтальпии образования соединений A_nB_m в тройной системе Si–C–Li. Вычисленные характеристики соединений A_nB_m согласуются с экспериментальными данными. Используя стандартные термодинамические потенциалы соединений A_nB_m и изменение энергии в твердофазных реакциях обмена между этими соединениями установлены равновесные конноды в концентрационном треугольнике Si–C–Li. Построено изотермическое сечение фазовой диаграммы Si–C–Li при 298 К.

Ключевые слова: DFT-, GGA-, PBE-расчет, суперъячейки бинарных соединений, Si–C–Li, энергия адсорбции лития, электронная структура и термодинамические свойства

DOI: 10.31857/S0044453724110039, **EDN:** FAMTQG

ВВЕДЕНИЕ

Материалы на основе бинарных соединений ($A_nB_m = 4\text{H}-\text{SiC}$, $\alpha - \text{Li}_2\text{C}_2$, Li_nSi_m , где n и m – стехиометрические коэффициенты) тройной системы Si–C–Li представляют практический интерес, в частности, для перезаряжаемых Li-ионных батарей (LIB). Политапы полупроводникового SiC [1], а также полуметаллические соединения Li_2C_2 [2] и Li_nSi_m [3] являются ионными проводниками и ионообменниками. Соединения A_nB_m используются в качестве материалов электрода (анода) для LIB [4]. Однако, характеристики LIB сильно зависят от структуры, состава и свойств материалов

электрода. Фазовые равновесия, термодинамические свойства и структура бинарных и некоторых тройных сплавов системы Si–C–Li изучены [5–8] недостаточно. Анализ известных работ по системе Si–C–Li показывает следующее.

Система Si–C. SiC является единственным соединением в системе Si–C. SiC имеет несколько политапов: кубический (3C–SiC цинковая обманка), гексагональные политапы (2H–SiC вюрцит, 4H–SiC, 6H–SiC) и ромбоэдрический (15R) [9–11]. Политапия, которая является частным случаем полиморфизма, усложняет синтез соединения SiC с заданной структурой и свойствами. В частности, нанодисперсные слои 4H–SiC имеют электронный

тип проводимости и обладают заметными адсорбционными свойствами [1].

Система Li–C. В этой системе образуются несколько бинарных соединений Li_nC_m (Li_4C , Li_6C_2 , Li_2C_2 , Li_8C_3 , Li_6C_3 , Li_4C_3 , LiC_6 , LiC_{12} и LiC_{18}) [12]. За исключением Li_2C_2 указанные составы Li_nC_m термодинамически метастабильны. Рассчитанная по рентгеновским данным длина связи C–C в Li_2C_2 , равная 1.226 Å, согласуется с межатомным расстоянием для тройной связи C≡C. Фаза Li_2C_2 имеет фазовый переход ($\alpha \leftrightarrow \beta$) при $T \approx 725$ К [13].

Параметры решетки низкотемпературной орторомбической модификации $\alpha - \text{Li}_2\text{C}_2$ (пространственная группа *Immm*, № 71), $Z = 2$, 298 К) следующие [12]: $a = 363.0(1)$ пм, $b = 483.8(1)$ пм, $c = 540.6(2)$ пм, $V = 0.09494(9)$ нм³. Параметр элементарной ячейки кубической гранецентрированной модификации $\beta - \text{Li}_2\text{C}_2$ составляет $a = 596.5$ пм.

Структурные изменения $\alpha - \text{Li}_2\text{C}_2$ при высоком давлении исследованы методом рамановской спектроскопии до давлений 30 ГПа при комнатной температуре [14]. Около 15 ГПа $\alpha - \text{Li}_2\text{C}_2$ претерпевает переход в ацетиленовую фазу высокого давления, около 25 ГПа эта фаза аморфизуется. В $\alpha - \text{Li}_2\text{C}_2$ ионы Li координируются четырьмя связями C–C, а каждое гантелеобразное звено из C–C – восемью ионами Li.

Соединение $\alpha - \text{Li}_2\text{C}_2$ имеет высокую теоретическую удельную емкость (1400 мА·ч/г) среди литийсодержащих материалов для LIB. В работе [15] указано, что половина лития может быть извлечена из $\alpha - \text{Li}_2\text{C}_2$, и обратимая удельная емкость составит 700 мА·ч/г. Методом DFT изучена кристаллическая ячейка, полная и локальная плотность состояний, а также зонная структура $\alpha - \text{Li}_2\text{C}_2$. Указано, что электронная и ионная проводимость отвечают за потенциальный зазор между зарядом и разрядом в LIB.

Низкая электропроводность $\alpha - \text{Li}_2\text{C}_2$ затрудняет его применение в LIB. Условие синтеза нанолитов на основе Li_2C_2 , состоящих из sp^2 -гибридизированных атомов углерода, описано в работе [16]. Нанолиты Li_2C_2 формируются непосредственно из элемента Li и углерода в процессе измельчения в шаровой мельнице. Указано, что вертикально ориентированная нанолитовая фольга Li_2C_2 , полученная прессованием измельченного порошка, может использоваться в качестве материала электродов в LIB. После удаления лития из фольги Li_2C_2 получают нанолиты аморфного углерода. Электрохимические характеристики указывают на высокую обратимость поглощенного Li в аморфных углеродных нанолитах.

Система Li–Si. Материалы системы Li–Si для анода LIB считаются одними из альтернативных графиту [17, 18]. Это связано с их высокой теоретической емкостью (например, для

$\text{Li}_{15}\text{Si}_4 - 3579$ мА·ч/г) при комнатной температуре [19], концентрацией Si в земной коре и низким плато среднего напряжения (≈ 0.4 В против Li/Li^+) в LIB [20].

Фазовая диаграмма и термодинамические свойства твердых сплавов и бинарных соединений Li_nSi_m системы Li–Si изучены во многих работах [20, 21]. Рассмотрено также применение Li_nSi_m в среднетемпературных силовых элементах различного назначения в LIB [17, 22]. В системе Li–Si образуются несколько соединений (LiSi , $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$, Li_7Si_3 , $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$, $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$, $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$). Методом DFT изучена зонная структура, электронные и механические свойства кристаллических и аморфных сплавов Li–Si [23–25].

Кремниевый анод, как и графит обладает высокой удельной емкостью хранения Li в LIB. Однако, поглощение Li кремниевым анодом в LIB может приводить к образованию интерметаллических соединений Li_nSi_m [5]. Соединения Li_nSi_m резко увеличивают удельную емкость хранения Li в LIB. В этом случае объемное расширение анода Li_nSi_m увеличивается, что вызывает быструю деградацию анода и LIB при циклировании [6]. Термодинамические свойства Li_nSi_m также исследованы. Известны данные, в частности, по энтальпии образования и теплоте сплавов и соединений $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$, Li_7Si_3 , $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ [26], $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$, Li_7Si_3 , $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$, $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$, $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ [27], $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ [26, 28], $\text{Li}_{17}\text{Si}_4$, $\text{Li}_{16.42}\text{Si}_4$ [29], LiSi [30], $\text{Li}_{1-x}\text{Si}_x$: $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$, Li_7Si_3 [31], $\text{Li}_{17}\text{Si}_4$, $\text{Li}_{16.42}\text{Si}_4$, $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ [32].

Система Si–C–Li. Фазовая диаграмма и термодинамические свойства сплавов тройной системы Si–C–Li изучены в работе [6]. Приведены результаты экспериментов по отжигу сплавов Si–C–Li и дифференциальной сканирующей калориметрии. Установлены области трехфазных равновесий при 903–923 К. Проведено термодинамическое описание тройной системы Si–C–Li с учетом данных по двойным граничным системам Si–Li, C–Li и Si–C. Показано, что растворимость Li в соединениях систем Li–C, Li–Si, а также в SiC в твердом состоянии незначительна [5–7].

С учетом парциальных давлений компонентов системы Si–C–Li анализированы данные по температурной зависимости свободной энергии образования Гиббса фаз SiC и $\alpha - \text{Li}_2\text{C}_2$ ($\beta - \text{Li}_2\text{C}_2$). Для изученных сплавов системы Si–C–Li использована модель ассоциированных растворов. Термодинамическим методом рассчитаны отдельные участки фазовой диаграммы Si–C–Li [5, 6].

Из анализа вышеуказанных работ следует, что вопросы, связанные с адсорбцией лития в полилите 4H–SiC, электронной структурой, энтальпией образования ($\Delta_f H^0$) соединений A_nB_m и фазовыми равновесиями в системе Si–C–Li до конца не решены. При синтезе и подборе материалов

электродов для LIB необходимы также данные по термодинамическим величинам, в частности, $\Delta_f H^0$ соединений $A_n B_m$ и фазовым равновесиям в системе Si–C–Li.

Целью настоящей работы является моделирование и ab initio расчет плотности адсорбции атомов лития на поверхности 4H–SiC, электронного переноса и термодинамических функций фаз и структур на основе суперъячеек Si–C–Li.

МЕТОДОЛОГИЯ РАСЧЕТОВ

Структурные, адсорбционные, электронные и термодинамические свойства бинарных соединений ($A_n B_m = 4H\text{--}SiC$, $\alpha\text{--}Li_2C_2$, $Li_n Si_m$) системы Si–C–Li нами определены на основе расчета полных энергий предварительно релаксированных параметров кристаллических решеток $2 \times 2 \times 1$ и $3 \times 3 \times 1$ суперъячеек соединений. Расчеты зонной структуры $A_n B_m$ проводили методом теории функционала плотности (DFT) с использованием программы ATK [33, 34]. DFT-расчеты проводили разложением волновых функций в базисном наборе в виде плоских волн с использованием модели “суперъячейки”. Количество плоских волн определяли обрезанием кинетической энергии с учетом валентных электронов атомов (Si – $[Ne]3s^2 3p^2$, C – $[He]2s^2 2p^2$, Li – $[He]2s^1$) в основном состоянии компонентов Si–C–Li. Кинетическая энергия отсечки была установлена равной 500 эВ. Обменно-корреляционные эффекты рассчитаны в рамках обобщенного градиентного приближения (GGA PBE) [35, 36].

Допуски сходимости при DFT-GGA-PBE-оптимизации постоянных кристаллических решеток соединений системы Si–C–Li составляли 10^{-5} эВ/атом для изменения энергии и 0.03 эВ/Å для изменения электрической силы, действующей на ядра молекул в веществе, соответственно. DFT-расчетами суперъячеек соединений $A_n B_m$ оптимизировали параметры кристаллических решеток. Элементарные ячейки соединений $A_n B_m$ рассчитывали в обратном пространстве. С учетом этого в первой зоне Бриллюэна были выбраны k-точки с высокой симметрией.

Сходимость релаксированной энергии по отношению к выборке k-точки составляла, в частности, ~5 мэВ на формульную единицу SiC. В зоне Бриллюэна в обратном пространстве интегрирование проводили схемой Монхорста–Пака с сеткой из $5 \times 5 \times 5$ k-точек.

DFT-GGA-PBE-расчеты энергии адсорбции Li_{ads} на подложке 4H–SiC, электронной структуры и энергии образования соединений $A_n B_m$ сравнивали с известными данными.

Энергия адсорбции Li_{ads} . Энергию адсорбции лития ($E_{Li_{ads}}$) на поверхности гексагонального

политипа 4H–SiC рассчитывали по методике DFT GGA PBE, описанной в [37]. Расчет $E_{Li_{ads}}$ проводили для трех разных центров адсорбции (сайт) атома Li_{ads} на подложке 4H–SiC. Места расположения атома Li_{ads} на подложке 4H–SiC соответствовали В-, Н- и Т-сайтам.

Здесь В-сайт – мостиковое расположение атома на подложке 4H–SiC, Н-сайт – углубление в центре структуры 4H–SiC и Т-сайт – расположение атома Li_{ads} сверху атомов Si и/или C подложки. Другими словами, в В-сайте атом Li_{ads} расположен в мостиковом участке между Si–C связи, Н-сайте Li_{ads} расположен в центре шестичленного кольца Si–C связи и Т-сайте атом расположен сверху атомов Si и/или C в структуре карбида кремния, включающего атом лития $4H\text{--}SiC\langle Li_{ads} \rangle$. Энергию адсорбции $E_{Li_{ads}}$ атома Li_{ads} на подложке 4H–SiC вычисляли по формуле

$$E_{Li_{ads}} = \frac{1}{n_{Li}}(E_{SiC\langle Li_{ads} \rangle} - E_{SiC} - n_{Li}E_{Li}), \quad (1)$$

где $E_{SiC\langle Li_{ads} \rangle}$ и E_{SiC} , – полные энергии системы $4H\text{--}SiC\langle Li_{ads} \rangle$ с Li-адсорбатом и чистой поверхности 4H–SiC, соответственно, n_{Li} – количество атома лития, E_{Li} – энергия изолированных атомов лития. Сначала DFT GGA PBE вычисляли энергии E_{SiC} , E_{Li} и $E_{SiC\langle Li_{ads} \rangle}$, а затем из (1) рассчитывали энергию адсорбции $E_{Li_{ads}}$.

Расположение Li_{ads} на подложке 4H–SiC и равновесное расстояние (d_{eq}) между Li_{ads} и атомами подложки, т.е. длина адсорбционной связи, заметно влияют на величину $E_{Li_{ads}}$. В различных адсорбционных центрах (сайтах) подложки 4H–SiC до и после релаксации системы $4H\text{--}SiC\langle Li_{ads} \rangle$ вычисленные значения $E_{Li_{ads}}$ отличаются друг от друга.

Энергия образования $A_n B_m$. Энергию образования устойчивой конфигурации соединений ($A_n B_m = 4H\text{--}SiC$, $\alpha\text{--}Li_2C_2$, $Li_n Si_m$) в Si–C–Li методом DFT GGA PBE рассчитали при нулевой температуре по уравнению:

$$E_f = \left(\frac{1}{m+n} \right) [E_{A_m B_n}^{total} - (mE_A + nE_B)], \quad (2)$$

где $E_{A_m B_n}^{total}$ – полная энергия соединения на формульную единицу $A_n B_m$; m , n – количество атомов Si, C и/или Li в элементарной ячейке соответственно; E_A и E_B – энергии элементов A и B соответственно (в расчете на один атом).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Атомная структура. В наноразмерных поверхностях адатомы и размерные эффекты могут вносить вклад в общий энергетический баланс подложки. В DFT-расчетах малый вклад (по сравнению с кинетическими и кулоновскими членами)

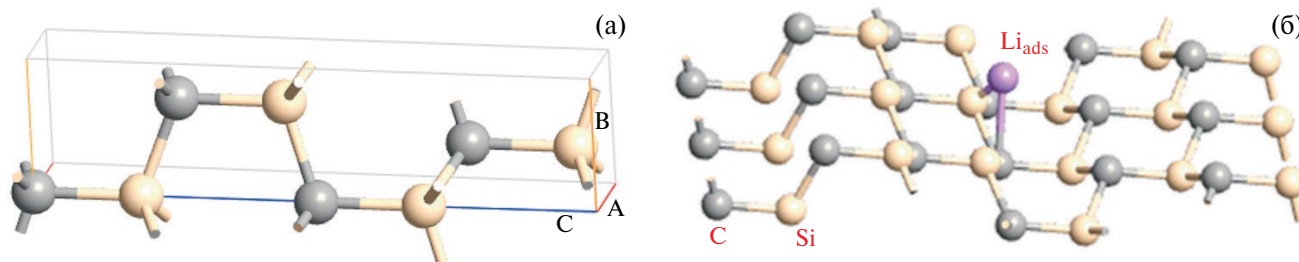


Рис. 1. Атомная структура $2 \times 2 \times 1$ суперъчеек $4H-SiC$ (а) и $4H-SiC<Li_{ads}>$ (б).

квантово-механического обмена и корреляции энергии в функционал полной электронной плотности частиц учитывали с использованием стандартного функционала GGA PBE.

На рис. 1 приведены оптимизированные атомные структуры $2 \times 2 \times 1$ суперъчеек гексагонального поли типа $4H-SiC$ и $4H-SiC<Li_{ads}>$.

DFT-GGA-PBE-рассчитанные оптимизированные параметры решеток бинарных соединений граничных систем в $Si-C-Li$ приведены в табл. 1.

Сравнение DFT-GGA-расчетных (табл. 1) и экспериментальных данных для $4H-SiC$ ($a = 3.0798$, $b = 3.0798$, $c = 10.0820$ Å [1]; $a = 3.08051(6)$, $b = 3.08051(6)$, $c = 10.08480(4)$ Å [38], $\alpha - Li_2C_2$ $a = 3.6520(1)$, $b = 4.8312(2)$, $c = 5.4344(1)$ Å [12]; $a = 3.669$, $b = 4.8851$, $c = 5.468$ Å [39]; и $LiSi$ $a = 9.353$, $b = 9.353$, $c = 5.753$ Å [23]) показывает, что параметры кристаллических решеток этих фаз хорошо согласуются между собой.

В суперъчейке $4H-SiC<Li_{ads}>$ длина адсорбционной связи d_{ads} зависит от вида атомов подложки и положения Li_{ads} на подложке. В суперъчейке $4H-SiC<Li_{ads}>$, где Li_{ads} находится в трех положениях (Н-, Т- и В-сайты), длина связи d имеет три различных значения. Например, в мостиковом положении (В-сайт) адатома Li_{ads} длина связи d имеет следующие значения: $Si-C$ (1.9 Å), $Li-C$ (2.19 Å), $Li-Si$ (1.37 Å) соответственно.

Энергия адсорбции Li_{ads} . DFT-GGA-PBE-расчеты энергии адсорбции ($E_{Li_{ads}}$) в случае адсорбции одного атома лития Li_{ads} на подложке $4H-SiC$ показывают, что адсорбция Li_{ads} является экзотермической реакцией. Это означает, что на поверхности $4H-SiC$ литирование термодинамически возможно. Результаты расчетов $E_{Li_{ads}}$ в системе $4H-SiC<Li_{ads}>$ приведены в табл. 2.

Значение $E_{Li_{ads}}$ кроме положения адатома Li_{ads} на SiC -подложке, зависит также от межатомных расстояний. Различное расположение адатома Li_{ads} на сайтах подложки $4H-SiC$ приводит к отличиям в значениях $E_{Li_{ads}}$. Наиболее стабильным положением адатома Li_{ads} в системе $4H-SiC<Li_{ads}>$ является Н-сайт, т.е. когда адатом Li_{ads} расположен в полном положении на подложке $4H-SiC$. Как видно

Таблица 1. DFT-GGA-PBE-оптимизированные параметры элементарной ячейки соединений суперъчеек $4H-SiC$ (гексагональная сингония), $\pm - Li_2C_2$ (орторомбическая сингония) и $LiSi$ ($Z = 16$, тетрагональная сингония)

Соединение	Пространственная группа (пр. гр.)	Параметры элементарной ячейки, Å		
		a	b	c
$4H-SiC$	$P6_3, mc$, (№ 186)	3.092	3.092	10.117
$\alpha - Li_2C_2$	$Immm$, (№ 71)	3.647	4.845	5.411
$LiSi$	$I4_1/a$, (№ 88)	9.352	9.352	5.752

Таблица 2. DFT-GGA-PBE-рассчитанные значения длин адсорбционных связей $d_{SiC-Li_{ads}}$ (Å) и энергии адсорбции $E_{Li_{ads}}$ (эВ) в различных положениях Li_{ads} на подложке $4H-SiC$ (n-тип)

Положение Li_{ads} на подложке $4H-SiC$	DFT-GGA-PBE-расчет		Расчет [40]
	d , Å	$-E_{Li_{ads}}$, эВ	$-E_{Li_{ads}}$, эВ
T (top C)	1.67	0.27	0.45
T (top Si)	1.69	0.11	0.41
B	2.17	0.12	
H	2.19	0.37	

из табл. 2, дефектность структуры повышает адсорбционные свойства подложки, и энергия адсорбции Li_{ads} Стоуна-Уэльса (SW) дефектного карбида кремния $SW-SiC$ уменьшается по сравнению с бездефектным $4H-SiC$.

Плотности электронных состояний (DOS). В наших DFT-GGA-PBE-расчетах электронной структуры соединений A_nB_m системы $Si-C-Li$ энергия разделения основных и валентных состояний потенциала GGA составляла -7.11 эВ. Вычисленные значения постоянной решетки A_nB_m совпадали с экспериментальными значениями. Рассмотрим DOS $4H-SiC<Li_{ads}>$ (гексагональная сингония, пр. гр. $P6_3, mc$, № 186, $Z = 6$).

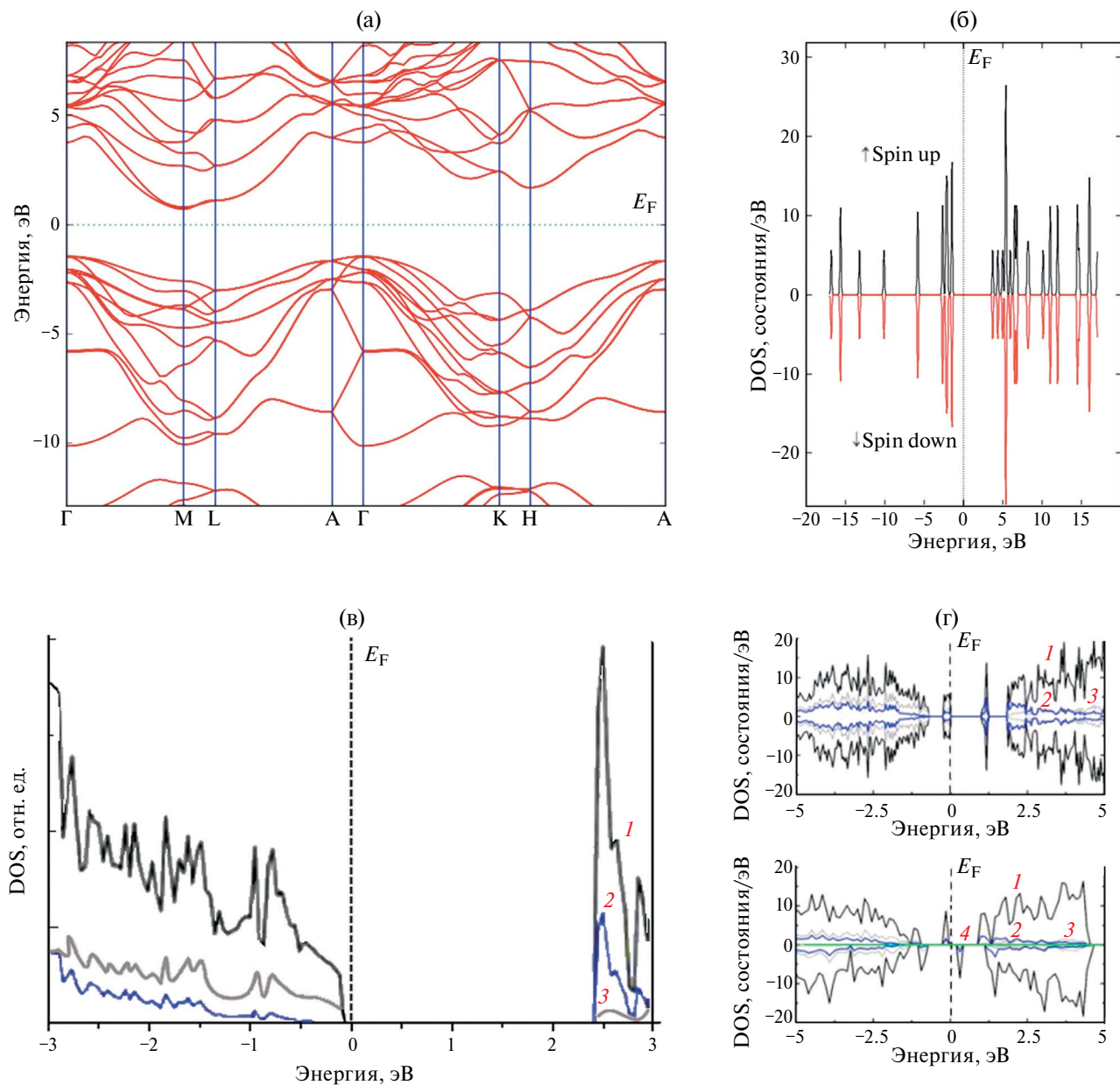


Рис. 2. DFT-GGA-PBE-расчитанные электронная зонная структура (а), полная DOS (б) и частичная плотности состояний PDOS (в) $3 \times 3 \times 1$ суперъячеек на основе 4H-SiC и SW-SiC-Li_{ads} (г). PDOS, показывая отдельные вклады каждой атомной орбитали без учета эффекта спин-орбитальной связи. 1 – полная DOS, 2 – PDOS для Si, 3 – PDOS для C, 4 – PDOS для Li. Уровень Ферми установлен на ноль эВ.

DFT-GGA-PBE-расчетные изменения зонной структуры и плотности электронных состояний (DOS) суперъячеек 4H-SiC и 4H-SiC<Li_{ads}> качественно аналогичны. Это связано с тем, что зоны Бриллюэна для этих структур имеют идентичные размеры элементарной ячейки.

Расчитанные DFT-GGA-PBE без учета эффекта спин-орбитальной связи, зонная структура и DOS суперъячеек на основе 4H-SiC показывают следующее. Из зонной структуры 4H-SiC<Li_{ads}>

следует, что он, как и 4H-SiC, является полупроводником n -типа с непрямой шириной запрещенной зоны $E_g = 2.16$ эВ (рис. 2а). Здесь же (рис. 2б–г) приведены расчитанные общая (б) и частичная плотности состояний PDOS (в) $3 \times 3 \times 1$ суперъячеек на основе 4H-SiC и для сравнения PDOS системы SW-SiC-Li_{ads} (г), содержащей дефект Стоуна-Уэльса (SW) [8].

Вышеуказанное значение $E_g = 2.16$ эВ 4H-SiC без учета эффекта спин-орбитальной связи,

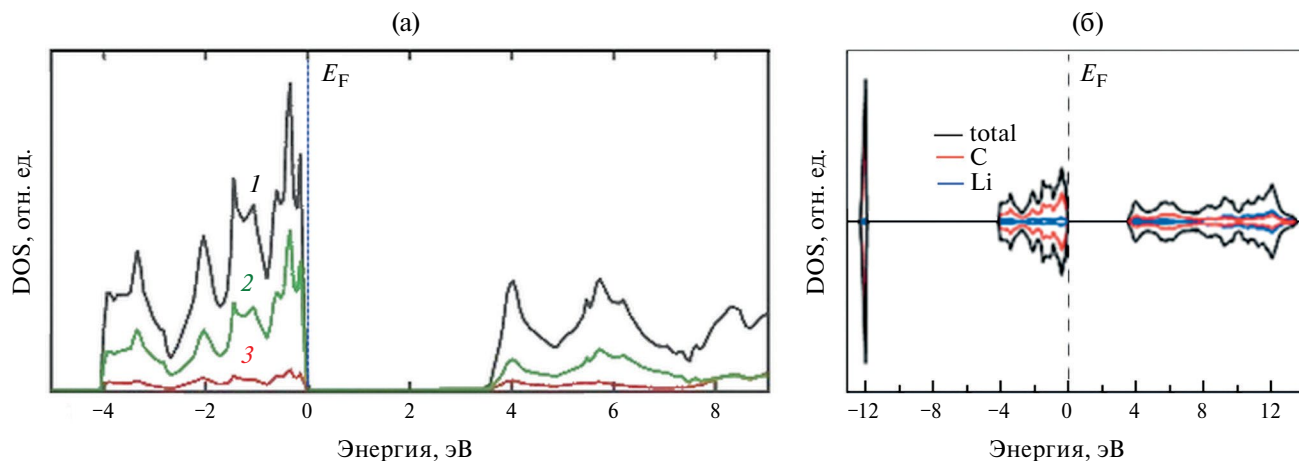


Рис. 3. Полная (DOS) и парциальная электронная плотность состояний (PDOS) α – Li_2C_2 с орторомбической сингонией: а) – 1 – DOS, 2 – PDOS C2s-2p-состояние, 3 – PDOS Li 1s-состояние; б) – DOS α – Li_2C_2 . Уровень Ферми установлен на ноль эВ.

рассчитанное нами, отличается от экспериментальной величины $E_g = 3.26$ эВ для чистого 4H–SiC [1] и близко к стандартному DFT расчетному значению $E_g = 2.2$ эВ для 4H–SiC [41,42].

Сужение запрещенной зоны n -типа 4H–SiC< Li_{ads} > в расчетах, кроме ограничения метода DFT-GGA, может быть связано также с малым вкладом адатома Li_{ads} в электронную структуру. Экспериментальные данные для легированных полупроводников, в частности, 4H–SiC также показывают сужение E_g . В модифицированных вариантах ab initio расчетов используют различные квазичастичные коррекции собственной энергии электрона, которые позволяют получить значения E_g , согласующиеся с экспериментальными [33, 34].

DFT-GGA-расчеты показывают отсутствие магнитного момента в 4H–SiC< Li_{ads} >. Для электронов со спином вверх и со спином вниз PDOS оказываются одинаковыми (рис. 2б). Это указывает на отсутствие магнитной поляризации атомов лития в данной структуре.

Абсорбция Li_{ads} на подложке 4H–SiC сдвигает пики DOS относительно уровня Ферми E_F чуть вправо (рис. 3а). По сравнению с 4H–SiC такой сдвиг пиков DOS суперъядейки 4H–SiC< Li_{ads} > означает, что адатом Li_{ads} передает часть электронов в 4H–SiC, и за счет этого энергетические состояния атомов слабо смещаются.

Когда адатом Li_{ads} адсорбируется на поверхности 4H–SiC интенсивность пиков DOS s -состояния электронов атомов становится слабой. В спектре DOS наблюдаются только сдвиги и уширения пиков p -состояния. За счет очень низкой концентрации лития (<1 ат.%) полная плотность электронных состояний суперъядейки 4H–SiC< Li_{ads} > сохраняет форму DOS чистого 4H–SiC (рис. 3а).

В этом случае вблизи энергии Ферми основной вклад в DOS вносят $2p$ -состояния углерода (C– $2p$) и узкое $2p$ -состояние кремния (Si– $2p$). Таким образом, за счет передачи электронов s -состояния адатома Li_{ads} в 4H–SiC пики DOS p -состояния смещаются.

Локальная плотность состояний атомов в низкотемпературной модификации α – Li_2C_2 состоит из парциальных вкладов PDOS орбиталей как лития, так и углерода (рис. 3а, б). PDOS Li 1s-состояния незначительная, проявляется вблизи уровня Ферми (4–8 эВ) и при низких энергиях (от 0 до –4 эВ). Вклад гибридизации атомных орбиталей C2s-2p (sp^1) в спектре PDOS α – Li_2C_2 в указанном интервале энергий характеризуется более сильными пиками. PDOS-орбитали углерода C2s соответствуют в основном отрицательным энергиям. А парциальные электронные состояния углерода вблизи уровня Ферми соответствуют C2p-состояниям. В спектре DOS α – Li_2C_2 спин вверх и спин вниз плотности состояний симметричны, и поэтому в α – Li_2C_2 локальный магнетизм не обнаружен. Указанное выше соответствует DFT-данным DOS α – Li_2C_2 [15].

Согласно фазовой диаграмме Li–Si среди вышеуказанных соединений Li_nSi_m три состава ($\text{Li}_{22}\text{Si}_5$, $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ и LiSi) образуются по перитектической реакции [21]. В частности, LiSi плавится инконгруэнтно при 743 К. Рассчитанные параметры кристаллической структуры LiSi (табл. 1), межатомные расстояния (Li–Li, 2.67 Å; Si–Si 2.47 Å; Li–Si 2.63 Å) и валентные углы согласуются с экспериментальными данными (DOS LiSi (тетрагональная сингония, пр. гр. $I4_1/a$, № 88, $Z = 16$)). В LiSi 16 атомов Li и 16 атомов Si упорядочены в элементарной ячейке. Так как LiSi имеет узкую запрещенную

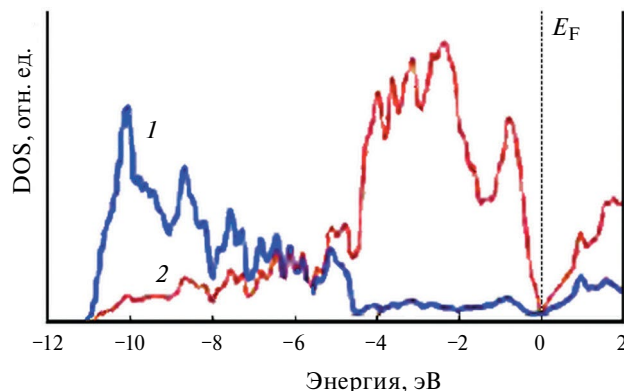


Рис. 4. Электронная плотность состояний DOS соединения LiSi. 1 – Si 3s-состояние, 2 – Si 3p-состояние. Уровень Ферми установлен на ноль эВ.

зону 0.057 эВ в полном DOS запрещенная зона LiSi не обнаруживается. Сильная s - p -гибридизация, приводящая к тетраэдрической структуре sp^3 , в фазе LiSi дает меньшую ширину запрещенной зоны, чем в кристаллической фазе чистого Si. В спектре DOS LiSi энергии $1s^22s^1$ состояний для Li незначительные. Однако, присутствие Li в фазе LiSi снижает степень s - p -гибридизации.

Плотность состояний электронов LiSi в области энергий от -12 до 2 эВ показана на рис. 4. Расщепление между $3s$ - и $3p$ -состояниями Si увеличивается при переходе от LiSi к более высоким литированным состояниям $Li_{1-x}Si$ [23].

Энергия образования A_nB_m . Рассмотрим энтальпию образования бинарного соединения A_nB_m . Изменение стандартной энтальпии образования одного моля данного химического соединения из входящих в него компонентов при температуре T в термодинамике записывается как

$$\Delta_f H_T^\circ = \Delta_f H_0^\circ + \int_0^T \Delta C_p dT, \quad (3)$$

где $\Delta_f H_0^\circ$ – энтальпия образования химического соединения при 0 К, ΔC_p – мольная теплоемкость вещества при постоянном давлении. Принимается, что в соединении A_nB_m отсутствует фазовое превращение.

Тогда величину $\Delta_f H_0^\circ$ соединения A_nB_m можем вычислить уравнением

$$\begin{aligned} \Delta_f H_T^\circ(A_nB_m) = & H_T^\circ(A_nB_m) - (1-x)H_0^\circ(A) - \\ & - (x)H_0^\circ(B) + \int_0^T [C_p(A_nB_m) - (1-x)C_p(A) - \\ & - (x)C_p(B)]dT. \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь энтальпии образования простых веществ элементов А и В, т.е. величины $H_0^\circ(A)$ и $H_0^\circ(B)$

равны нулю. Величина C_p соединений A_nB_m системы Si–C–Li не сильно отличается от суммы справочных данных C_p атомарных элементов А и В при 298 К [4, 34, 35], что соответствует правилу Неймана–Коппа. Поэтому в расчетах энергии образования $A_{1-x}B_x$ при 298 К изменение $\Delta C_p = f(T)$ в интервале 0–298 К принимали равным нулю.

Учитывая вышеуказанные, можно принять, что, $\Delta_f H_T^\circ(A_nB_m) \approx \Delta_f H_0^\circ(A_nB_m)$ и эту величину можем заменить изменением внутренней энергии $\Delta_f U_0^\circ(A_nB_m)$

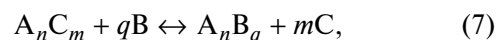
$$\Delta_f H_0^\circ(A_nB_m) = \Delta_f U_0^\circ(A_nB_m). \quad (5)$$

С другой стороны величина $\Delta_f U_0^\circ(A_nB_m)$ характеризует энергию образования устойчивой конфигурации соединения A_nB_m . С учетом этого для DFT расчетов энергии образования $E_f(A_nB_m)$ на один атом можем написать

$$\begin{aligned} \Delta_f U_0^\circ(A_nB_m) = E_f(A_nB_m) = \\ = \left(\frac{1}{m+n} \right) [E_{A_nB_m}^{\text{total}} - (nE_A + mE_B)] \end{aligned} \quad (6)$$

DFT-GGA-вычисленные нами по формуле (6) энтальпии образования соединений A_nB_m системы Si–C–Li приведены в табл. 3.

Анализ фазовых равновесий граничных подсистем Si–C, C–Li, Si–Li трехкомпонентной системы Si–C–Li и термодинамических свойств соединений A_nB_m показывает, что в Si–C–Li не образуются тройные промежуточные фазы. Конноды в субсолидусной области на концентрационном треугольнике системы Si–C–Li определили с учетом расчетных $\Delta_f H_{298}^\circ$ (табл. 3) и справочных [43] стандартных термодинамических потенциалов $\Delta_f G_{298}^\circ$ ($\Delta_f H_{298}^\circ$) бинарных соединений (A_nB_m). По методике, аналогично описанной в работе [46], оценили возможность протекания обратимых реакций замещения (7) или обмена (8) между компонентами системы Si–C–Li:



Согласно правилу фаз Гиббса в трехкомпонентных системах в термодинамическом равновесии могут находиться не более пяти фаз. В случае системы Si–C–Li этому отвечает возможность протекания твердофазных обменных реакций типа “2 = 2” (т.е. два исходных реагента и два продукта взаимодействия). Таким образом, с учетом вышеуказанных для фазовой диаграммы Si–C–Li построили изотермический разрез при 298 К (рис. 5) с использованием DFT-GGA-PBE-расчетов. Анализ изменения свободной энергии Гиббса для

твердофазных обменных реакций $\text{Li}_n\text{Si}_m\text{—Li}_2\text{C}_2$ и $\text{Li}_n\text{Si}_m\text{—SiC}$ показывает, что последняя реакция протекает слева направо (значения ΔG , $\Delta H < 0$), и продукты взаимодействия сосуществуют между собой. То есть термодинамически стабильные комбинации фаз составляют исходные реагенты разрезов $\text{Li}_n\text{Si}_m\text{—SiC}$. Таким образом, в Si—C—Li установлены и другие стабильные конноды в твердом состоянии.

ВЫВОДЫ

Методом DFT-GGA-PBE проведены ab initio исследования адсорбции лития Li_{ads} на подложке 4H—SiC , зонной и атомной структуры, а также термодинамических свойств $2\times 2\times 1$ и $3\times 3\times 1$ суперъячеек бинарных соединений ($\text{A}_n\text{B}_m = 4\text{H—SiC}$, $\alpha\text{—Li}_2\text{C}_2$, Li_nSi_m) системы Si—C—Li . Оптимизированные параметры элементарной ячейки соединений суперъячеек 4H—SiC , $\alpha\text{—Li}_2\text{C}_2$ и LiSi хорошо согласуются с экспериментальными данными. Установлено, что наиболее стабильным положением адатома Li_{ads} на подложке 4H—SiC является такое положение, когда адатом Li_{ads} находится в полум положении (Н-сайт). В этом случае энергия адсорбции $E_{\text{Li}_{\text{ads}}}^{\text{H}} = -0.37$ эВ по абсолютной величине наибольшая по сравнению с расположением Li_{ads} сверху атомов Si (и/или C) (Т-сайт; $E_{\text{Li}_{\text{ads}}}^{\text{T,C}} = -0.27$ эВ; $E_{\text{Li}_{\text{ads}}}^{\text{T,Si}} = -0.11$ эВ) и мостиковой позиции (В-сайт; $E_{\text{Li}_{\text{ads}}}^{\text{B}} = -0.12$ эВ). Из указанных следует, что расположение Li_{ads} на подложке 4H—SiC в углублениях в центре шестичленного кольца Si—C связи (Н-сайт) более предпочтительно, чем в мостиковых участках между Si—C связями (В-сайт) и сверху (тетраэдрическая конфигурация; Т-сайт) атомов подложки 4H—SiC .

В суперъячейке 4H—SiC длина адсорбционной связи d_{ads} адатома Li_{ads} зависит от положения Li_{ads} и вида атомов (Si и/или C-грань) на подложке. В полум (Н-сайт), сверху атомов (Si и/или C-грань; Т-сайт) и мостиковом (В-сайт) положениях адатома длина адсорбционной связи имеет значение d_{ads} , Å): 2.19, 1.67–1.69 и 2.17 соответственно. Энергия адсорбции адатома структуры 4H—SiC по абсолютной величине меньше, чем у дефектного карбида кремния. Для структуры 4H—SiC значение $E_{\text{Li}_{\text{ads}}}^{\text{H}}$ составляет -0.37 эВ (Н-сайт) и -0.85 эВ для SW—SiC , соответственно.

Согласно DFT-GGA-PBE-расчетам зонной структуры 4H—SiC является полупроводником n -типа с непрямой шириной запрещенной зоны (E_g). Без учета эффекта спин-орбитальной связи рассчитанная ширина запрещенной зоны $3\times 3\times 1$ суперъячейки 4H—SiC составляет $E_g = 2.16$ эВ. Это значение близко к DFT-LDA расчетному значению $E_g = 2.2$ эВ и меньше экспериментальной $E_g = 3.26$ эВ для 4H—SiC .

Таблица 3. DFT-GGA-вычисленные нами энтальпии образования соединений (на формульную единицу) системы Si—C—Li . Использованы стандартные состояния элементов — чистый Li (пр. гр. № 229 — $Im\bar{3}m$, Si (пр. гр. № 227 — $Fd\bar{3}m$) и C (графит, пр. гр. № 194 — $P6_3/mmc$) при 298.15 K

Соединение	$\Delta_f H^0$, кДж/моль	$\Delta_f H^0$ (298.15 K), кДж/моль
	DFT-GGA-PBE	Ссылки
$\alpha\text{—SiC}$	64.1	62.2 [43], 62.8 [6]
$\alpha\text{—Li}_2\text{C}_2$	61.1	68.4 [6]
$\text{Li}_{17}\text{Si}_4$	462.1	460 [44]
$\text{Li}_{21}\text{Si}_5$	597.1	634.4 [26]
$\text{Li}_{14,13}\text{Si}$	133.4	
$\text{Li}_{13}\text{Si}_4$	307.1	304 [28]
Li_7Si_3	260.5	294 [28], 253 [31]
$\text{Li}_{12}\text{Si}_7$	237.2	256 [28], 235 [44]
LiSi	39.4	39 [44], 38 [45]

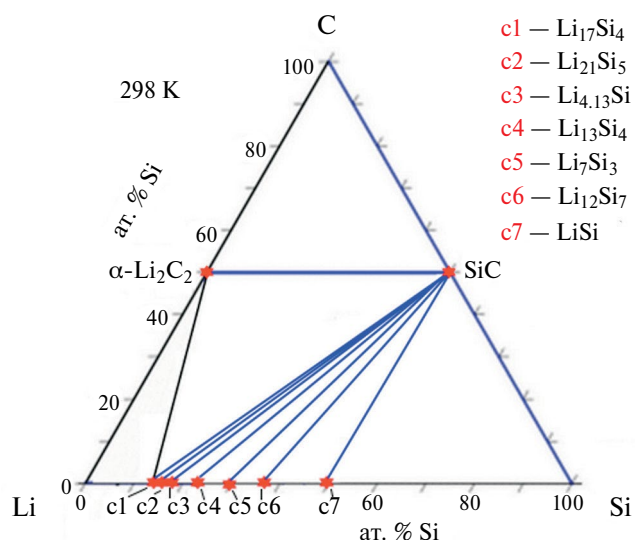


Рис. 5. Изотермический разрез системы Si—C—Li при 298 K, построенный на основе DFT-GGA-PBE-расчетов с учетом известных термодинамических и экспериментальных данных.

Согласно DFT-GGA-PBE-расчетам равновесное состояние структуры 4H—SiC определяется перераспределением заряда в основном между атомами Si и C из-за орбитальной гибридизации. В этом случае электронная плотность (DOS) переносится в выгодную адсорбционную область (Н-сайт) в структуре $4\text{H—SiC—Li}_{\text{ads}}$, где расстояния между атомами короткие. Адсорбция Li_{ads} сдвигает пики DOS суперъячейки 4H—SiC относительно уровня Ферми E_F чуть вправо. Такой сдвиг

в DOS означает, что Li_{ads} передает часть электронов в матрицу $4\text{H}-\text{SiC}$ и за счет этого энергетические состояния атомов слабо смещаются.

Парциальные вклады PDOS орбиталей как лития, так и углерода формируют плотность состояний атомов в широкозонном $\alpha - \text{Li}_2\text{C}_2$ $E_g = 3.2$ эВ). Спектр PDOS $\alpha - \text{Li}_2\text{C}_2$ характеризуется пиками гибридинизированных атомных орбиталей $\text{C}2s-2p$ (sp^1), где $\text{C}2s$ -состояния соответствуют в основном отрицательным энергиям. $\text{C}2p$ -состояния располагаются вблизи уровня Ферми. В $\alpha - \text{Li}_2\text{C}_2$ спин вверх и спин вниз состояния DOS симметричны и локальный магнитный момент не обнаружен. В полном DOS соединения LiSi запрещенная зона не обнаруживается; по экспериментальным данным LiSi имеет запрещенную зону 0.057 эВ. Отсутствие E_g в LiSi связано с $s-p$ -гибридизацией, приводящей к тетраэдрической структуре sp^3 . Энергии $1s^2 2s^1$ -состояний лития в спектре DOS LiSi незначительные. Присутствие Li в фазе LiSi снижает степень $s-p$ -гибридизации.

Вычисленная энтальпия образования бинарных соединений ($A_n B_m = \alpha - \text{SiC}$, $\alpha - \text{Li}_2\text{C}_2$, $\text{Li}_n \text{Si}_m$) системы $\text{Si}-\text{C}-\text{Li}$ при температуре 298 К, в среднем отличается от экспериментальных данных на ~ 4%. С учетом этого и данных в граничных подсистемах $\text{Si}-\text{C}$, $\text{C}-\text{Li}$ и $\text{Si}-\text{Li}$, построено изотермическое сечение фазовой диаграммы твердого состояния $\text{Si}-\text{C}-\text{Li}$ которое, позволяет определить области возможных трехфазных равновесий.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Настоящая работа выполнена при частичной поддержке Фонда развития науки при Президенте Азербайджанской Республики (проект EIF-BGM-4-RFTFI/2017-21/05/I-M-07) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект 18-57-06001 № Az a 2018).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Kimoto T., Cooper J.A. Fundamentals of Silicon Carbide Technology. Growth, Characterization, Devices, and Applications. John Wiley & Sons Singapore Pte. Ltd. 2014. 538 p. ISBN 978-1-118-31352-7. <https://doi.org/10.1002/9781118313534>
- Fan Y., Deng C., Gao Y. et al. // Carbon. 2021. V. 177. P. 357. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.02.095>
- Guo J., Dong D., Wang J. et al. // Adv. Funct. Mater. 2021. 2102546. P. 1. <https://doi.org/10.1002/adfm.202102546>
- Huggins R.A. Advanced Batteries – Materials Science Aspects. 1st ed., Science+Business Media, LLC. New York. 2009. 474 p. ISBN-13: 978-0387764238
- Drüe M., Kozlov A., Seyring M. et al. // J. Alloys Compd. 2015. S0925838815309312. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.08.235>
- Liang S.-M., Drüe M., Kozlov A. et al. // Ibid. 2017. V. 698. P. 743. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.12.271>
- Drüe M., Liang S.-M., Seyring M. et al. // Int. J. Mater. Res. 2017. V. 108. No 11. 146.111559. P. 933. <https://doi.org/10.3139/146.111559>
- He X., Tang A., Li Y., Zhang Y. et al. // Appl. Surf. Sci. 2021. V. 563. 150269. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.150269>
- Vasilevskiy K., Wright N.G. Ch. 1. In book: Advancing Silicon Carbide Electronics Technology II. Materials Research Foundations. 2020. V. 69. P. 1. <https://doi.org/10.21741/9781644900673-1>
- Kong L., Chai C., Song Y. et al. // AIP Advances. 2021. V. 11. 045107. P. 1. <https://doi.org/10.1063/5.0044672>
- Petersen R.J., Thomas S.A., Anderson K.J. et al. // J. Phys. Chem. C. 2022. P. 1. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c03948>
- Ruschewitz U., Pöttgen R. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1999. V. 625. No 10. P. 1599. [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1521-3749\(199910\)625:10<1599::aid-zaac1599>3.0.co;2-j](https://doi.org/10.1002/(sici)1521-3749(199910)625:10<1599::aid-zaac1599>3.0.co;2-j)
- Kozlov A., Seyring M., Drüe M., et al. // J. Mater. Res. 2013. V. 104. No 11. P. 1066. <https://doi.org/10.3139/146.110960>
- Johanna N., Sumit K., Peter L. et al. // J. Chem. Phys. 2012. V. 137. No 22. 224507. P. 1. <https://doi.org/10.1063/1.4770268>
- Tian N., Gao Y., Li Y. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2016. V. 5. No 2. P. 644. <https://doi.org/10.1002/anie.201509083>
- Ali S. // Madridge J. Nanotechnol Nanosci. 2017. V.2. No 1. P. 73. <https://doi.org/10.18689/mjnn-1000113>
- Gu M., He Y., Zheng J., Wang C. // Nano Energy. 2015. S221128551500350X. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.08.025>
- Guo J., Dong D., Wang J. et al. // Adv. Funct. Mater. 2021. P. 1. <https://doi.org/10.1002/adfm.202102546>
- Obrovac M.N., Christensen L. // Electrochem. Solid-State Lett. 2004. V. 7. No 5. P. A93. <https://doi.org/10.1149/1.1652421>
- Wu H., Cui Y. // Nano Today. 2012. V. 7. No 5. P. 414. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2012.08.004>
- Morachevskii A.G., Demidov A.I. // Rus. J. Appl. Chem. 2015. V. 88. No 4. P. 547. <https://doi.org/10.1134/S1070427215040011>

22. Wang P., Kozlov A., Thomas D. et al. // *Intermetallics*. 2013. V. 42. P. 137.
<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2013.06.003>
23. Kim H., Chou C.-Y., Ekerdt J.G., Hwang G.S. // *J. Phys. Chem. C*. 2011. V. 115. P. 2514.
<https://doi.org/10.1021/jp1083899>
24. Chiang H.-H., Lu J.-M., Kuo C.-L. // *J. Chem. Phys.* 2016. V. 144. 034502. P. 1.
<https://doi.org/10.1063/1.4939716>
25. Chiang H.-H., Lu J.-M., Kuo C.-L. // *Ibid.* 2017. V. 146. No 6. 064502. P. 1.
<https://doi.org/10.1063/1.4975764>
26. Dębski A., Zakulski W., Major Ł. et al. // *Thermochim. Acta*. 2013. V. 551. P. 53.
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2012.10.015>
27. Thomas D., Abdel-Hafiez M., Gruber T. // *J. Chem. Thermodynamics*. 2013. V. 64. P. 205.
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2013.05.018>
28. Dębski A., Gąsior W., Góral A. // *Intermetallics*. 2012. V. 26. P. 157.
<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2012.04.001>
29. Thomas D., Zeilinger M., Gruner D. et al. // *J. Chem. Thermodynamics*. 2015. V. 85. P. 178.
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2015.01.004>
30. Taubert F., Schwalbe S., Seidel J. et al. // *Int. J. Mater. Res.* 2017. V. 108. 146.111550. P. 943.
<https://doi.org/10.3139/146.111550>
31. Thomas D., Bette N., Taubert F. et al. // *J. Alloys Compd.* 2017. V. 704. 0925–8388. P. 398.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.02.010>
32. Taubert F., Thomas D., Hüttl R. et al. // *Ibid.* 2022. V. 897. 163147. P. 898.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.163147>
33. Asadov M.M., Mustafaeva S.N., Guseinova S.S., Lukichev V.F. // *Rus. Microelectronics*. 2022. V. 51. No. 2. P. 83.
<https://doi.org/10.1134/S1063739722010024>
34. Asadov M.M., Mustafaeva S.N., Guseinova S.S., Lukichev V.F. // *Phys. Solid State*. 2022. V. 64. No. 5. P. 528.
<https://doi.org/10.21883/000000000000>
35. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 77. No 18. P. 3865.
<https://doi.org/10.1103/physrevlett.77.3865>
36. Asadov S.M., Mustafaeva S.N., Huseinova S.S., Lukichev V.F. // *Russ. J. Phys. Chem A*, 2024. V. 98. No 1. P. 1.
<https://doi.org/10.1134/S0036024424010023>
37. Asadov M.M., Mammadova S.O., Guseinova S.S. et al. // *Rus. Microelectronics*. 2022. V. 51. No 6. P. 413.
<https://doi.org/10.1134/S10637397220700159>
38. Madelung O. *Semiconductors: Data Handbook*. 3rd edition. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York. 2004. 690 p. ISBN978-3-642-62332-5.
39. He J., Song X., Xu W. et al. // *Mater. Lett.* 2013. V. 94. P. 176.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2012.12.045>
40. Davydov S. Yu., Posrednik O.V. // *Semicond.* 2020. V. 54. Is. 11. P. 1197.
41. Zhang Y.J., Yin Z.-P., Su Y., Wang D.-J. // *Chin. Phys. B*. 2018. V. 27. No 4. 047103.
42. Zhao G.L., Bagayoko D. // *New J. Phys.* 2000. V. 2. P. 1. <http://www.njp.org/>
43. CRC Handbook of Chemistry and Physics. D.R. Lide. Ed. CRC Press, Boca Raton, FL. 2005.
<http://www.hbcpnetbase.com>
44. Braga M.H., Dębski A., Gąsior W. // *J. Alloys Compd.* 2014. V. 616. P. 581.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.06.212>
45. Morris A.J., Grey C.P., Pickard C.J. // *arXiv: 1402.6233v1 [cond-mat.mtr-sci]* 25 Feb 2014. P. 1.
46. Asadov M.M., Kuli-zade E.S. // *J. Alloys Compd.* 2020. V. 842. 155632.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155632>

НЕЛИНЕЙНАЯ ТЕОРИЯ РОСТА ЧАСТИЦ НОВОЙ ФАЗЫ В ПЕРЕОХЛАЖДЕННЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВАХ

© 2024 г. М. В. Дудоров^{а, *}, А. Д. Дрозин^{а, **}, В. Е. Рощин^{а, ***}, Г. П. Вяткин^{а, ****}

^аЮжно-уральский государственный университет, 454080, Челябинск, Россия

*e-mail: dudorovmv@susu.ru

**e-mail: drozinad@susu.ru

***e-mail: roshchinve@susu.ru

****e-mail: viatkingp@susu.ru

Поступила в редакцию 10.12.2023 г.

После доработки 12.03.2024 г.

Принята к публикации 25.03.2024 г.

Разработана новая вариационная теория роста частиц новой фазы в переохлажденных многокомпонентных расплавах. Процессу кристаллизации переохлажденных металлических расплавов свойственны проявления различных нелинейных эффектов на поверхности растущего кристалла. Для учета таких эффектов нами разработан новый вариационный метод неравновесной термодинамики, основанный на принципе минимума производства энтропии. Использование метода позволило описать рост зародыша новой фазы с учетом взаимосвязанного влияния тепловых и диффузионных процессов, а также влияния нестационарных эффектов, связанных с отклонением от локального равновесия у поверхности растущего зародыша. При этом процессы перехода компонентов через фазовую границу описывались в виде химических реакций. Преимущество разработанной теории заключается в возможности обобщенного теоретического описания нелинейных эффектов у поверхности кристалла. Для демонстрации возможного применения разработанного подхода приведены выражения роста кристалла для различных типов многокомпонентных металлических систем.

Ключевые слова: рост кристаллов, неравновесная термодинамика, химические реакции, нелинейные процессы

DOI: 10.31857/S0044453724110048, **EDN:** FAAPTT

ВВЕДЕНИЕ

Классическое описание процесса роста зародыша новой фазы из многокомпонентного раствора требует учета взаимосвязанных физико-химических процессов, протекающих в обеих фазах, а также процессов на границе раздела фаз. При описании процессов на границе раздела фаз обычно применяется аналогия с химическими реакциями [1, 2], в результате которых компоненты исходного расплава переходят в фазу зародыша. При этом для широкого круга задач процессы на границе раздела фаз лимитируются диффузионным подводом химических компонентов, а не собственно химическими реакциями. В таких случаях применяется принцип локального равновесия, предполагающий равенство нулю сродства рассматриваемых химических реакций [1, 2].

Исключением из указанного правила процессы роста кристаллов при быстром охлаждении

металлических расплавов. При определенных условиях движение межфазных границ растущих кристаллов и переохлажденного расплава происходит со столь высокой скоростью, что примесные, по отношению к растущим зародышам новой фазы, компоненты не удаляются от поверхности кристалла в расплав за счет диффузии, а встраиваются в структуру кристаллов [1, 3, 4]. У поверхности раздела фаз наблюдается отклонение от локального равновесия концентраций компонентов, и традиционное допущение неравновесной термодинамики о линейной зависимости термодинамических сил и потоков не выполняется. Задача описания процессов роста переходит в область нелинейной неравновесной термодинамики, и для описания поверхностных процессов требуются новые подходы.

Локально-неравновесные процессы в металлических расплавах являются предметом активного экспериментального и теоретического исследования [4–8]. Изменение скорости роста частицы новой

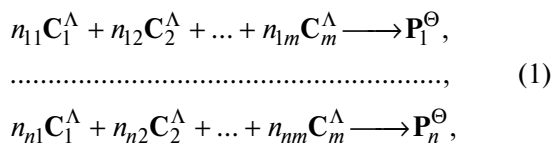
фазы при условии отклонения от локального равновесия позволяет прогнозировать теория захвата примеси [4–11]. Использование методов теории фазового поля [10–14] дает возможность рассчитывать морфологию растущей поверхности. Но, несмотря на успехи этих теорий и проведенные различные практические исследования, сопоставление результатов расчета с экспериментальными исследования, остается нерешенной задача общего теоретического описания процессов в системе растущий кристалл – переохлажденный расплав с учетом влияния тепловых и диффузионных процессов, а также локально-неравновесных эффектов на границе раздела фаз. Примеры такого описания приведены в предыдущих работах авторов данной статьи [15, 16].

Разработанный авторами новый подход построен на применении вариационных методов термодинамики к решению нелинейных задач, связанных ростом новой фазы, в том числе, при условии отклонения от локального равновесия. Совмещение традиционного описания системы новая фаза — исходный многокомпонентный раствор методами неравновесной термодинамики с вариационным подходом позволило получить уравнения роста частицы новой фазы в общем нелинейном случае. В данной статье описание разработанной ранее теории впервые представлено в наиболее общем виде. Кроме того, приведен вывод выражений для практических расчетов скорости роста кристаллов для различных типов металлических систем.

ОПИСАНИЕ РОСТА ЧАСТИЦЫ НОВОЙ ФАЗЫ В МНОГОКОМПОНЕНТНОМ РАСПЛАВЕ МЕТОДАМИ НЕРАВНОВЕСНОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Изложение вариационного подхода начнем с описания процесса фазового перехода первого рода методами неравновесной термодинамики в общем виде. Рассмотрим исходную фазу раствора (фаза Λ), состоящую из m компонентов C_1^Λ , C_2^Λ , ..., C_m^Λ . Пусть в расплаве растет n -компонентный кристаллический зародыш (фаза Θ).

По аналогии с химическими реакциями процесс перехода компонентов через поверхность растущего кристалла можно представить в виде [16]



где $\mathbf{P}_i^\Theta$ – продукты химических реакций, n_{ij} – стехиометрические коэффициенты ($i = 1, \dots, n; j = 1, \dots, m$).

Для простоты изложения будем считать зародыш сферическим и введем сферическую систему координат с началом в центре растущей частицы

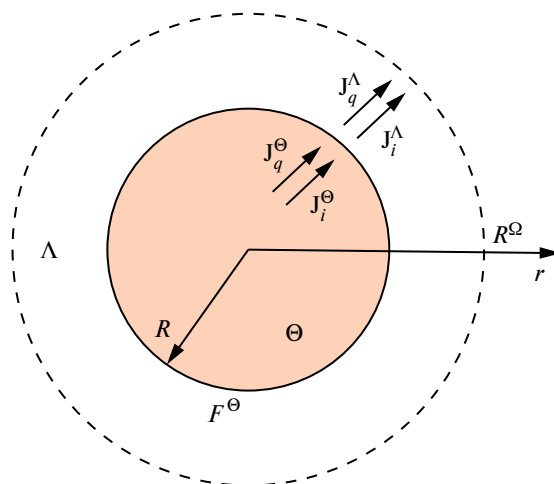


Рис. 1. Схематическое изображение растущего многокомпонентного зародыша.

(рис. 1). Радиус зародыша обозначим символом R , поверхность раздела фаз — $\mathbf{F}^0$. В дальнейшем приводимые рассуждения будут распространены и на частицы со сложной формой поверхности.

Изменение концентраций компонентов в исходном расплаве и внутри зародыша будет определяться диффузионными потоками J_i^A ($i = 1, \dots, n$) и J_j^B ($j = 1, \dots, m$), а изменение температуры T в системе будет определяться потоками теплоты J_q^A и J_q^B в соответствующих фазах. Внешние границы системы будем считать достаточно удаленными от границы зародыша. Тогда для начальных этапов кристаллизации можно считать область, занимаемую всей системой, шаром радиуса R^Ω , с началом координат в центре растущей частицы, и рассматривать систему как изолированную на небольшом интервале времени. Производство энтропии представленной системы можно записать в виде [16–18]

$$Z = \int_{\mathbf{V}^{\Theta}} \sigma^{\Theta} dV + \int_{\mathbf{V}^{\Lambda}} \sigma^{\Lambda} dV + \int_{\mathbf{F}^{\Theta}} \sigma^F dF, \quad (2)$$

где σ^Θ , σ^Λ и σ^F — интенсивности производства энтропии в соответствующих фазах и на поверхности раздела фаз; U^Θ , U^Λ — геометрические области, занимаемые соответствующими фазами.

Следуя подходам, изложенным в работах [15–16, 18], интенсивности производства энтропии в зародыше и расплаве можно записать в виде

$$\begin{aligned}\boldsymbol{\sigma}^\Theta &= \mathbf{J}_q^\Theta \cdot \mathbf{X}_q^\Theta + \sum_{i=1}^n \mathbf{J}_i^\Theta \cdot \mathbf{X}_i^\Theta, \mathbf{X}_q^\Theta = \mathbf{grad}\left(\frac{1}{T^\Theta}\right), \\ \mathbf{X}_i^\Theta &= -\frac{1}{T^\Theta}[\mathbf{grad}\mu_i^\Theta]_T,\end{aligned}\quad (3)$$

$$\sigma^\Lambda = \mathbf{J}_q^\Lambda \cdot \mathbf{X}_q^\Lambda + \sum_{j=1}^m \mathbf{J}_j^\Lambda \cdot \mathbf{X}_j^\Lambda, \quad \mathbf{X}_q^\Lambda = \mathbf{grad} \left(\frac{1}{T^\Lambda} \right), \quad (4)$$

$$\mathbf{X}_j^\Lambda = -\frac{1}{T^\Lambda} [\mathbf{grad} \mu_j^\Lambda]_T,$$

где μ_i^Θ и μ_j^Λ — химические потенциалы компонентов в фазах кристалла и расплава соответственно. Величины $\mathbf{X}_q^\Theta$, $\mathbf{X}_i^\Theta$, $\mathbf{X}_q^\Lambda$, $\mathbf{X}_j^\Lambda$ представляют собой термодинамические силы, а $\mathbf{J}_q^\Theta$, $\mathbf{J}_i^\Theta$, $\mathbf{J}_q^\Lambda$, $\mathbf{J}_j^\Lambda$ ($i = 1, \dots, n, j = 1, \dots, m$) — соответствующие термодинамические потоки, $[\mathbf{grad} \mu]_T$ — градиент химического потенциала компонента i , вычисленный при условии постоянства температуры.

Заметим, что фаза зародыша и фаза исходного расплава являются непрерывными средами. Для этих фаз можно принять допущение о линейности связи термодинамических потоков и термодинамических сил. Далее, используя феноменологические уравнения, можно получить из выражений (3), (4) обычные уравнения диффузии и теплопроводности [19–21]. С описанием процессов на границе раздела фаз дело обстоит значительно сложнее. При переходе от частицы к исходной фазе мы имеем разрыв большинства параметров состояния системы.

Как было указано ранее, процессы на границе раздела фаз можно представить в виде химических реакций (1), отражающих переход компонентов через поверхность раздела фаз. Интенсивности производства энтропии для этого процесса можно записать в виде [15, 16, 22]

$$\sigma^F = \sum_{i=1}^n I_i X_i^F, \quad X_i^F = \frac{A_i}{T}, \quad (5)$$

где величина I_i является мольной скоростью образования продукта $\mathbf{P}_i^\Theta$ на единице площади поверхности раздела фаз, A_i — химическое сродство i -ой химической реакции (1) на границе зародыш-расплав. Величина I_i является скалярным термодинамическим потоком компонента i через поверхность раздела фаз, а величина X_i^F — соответствующей термодинамической силой. При линейной зависимости величин I_i и X_i^F феноменологические уравнения позволяют универсально преобразовать уравнение (5) к виду $I_i = \sum_k L_{ik}^F \frac{A_i}{T}$, где L_{ik}^F — феноменологические коэффициенты.

Между тем при отклонении от локального равновесия линейная зависимость, в общем случае, не соблюдается. Условия локального равновесия не выполняются. В случае большого переохлаждения мольная скорость образования продукта $\mathbf{P}_i^\Theta$ зависит не только от химического сродства реакций, но и от скорости движения поверхности раздела фаз.

Методы линейной неравновесной термодинамики становятся неприменимы. Поэтому для решения задачи (1) — (5) нами предложен новый вариационный подход, основные идеи которого первоначально были изложены нами в работах [15–16].

ВАРИАЦИОННАЯ ТЕОРИЯ РОСТА ЧАСТИЦЫ НОВОЙ ФАЗЫ В МНОГОКОМПОНЕНТНОМ РАСПЛАВЕ

В рамках существующих методов неравновесной термодинамики задача (1) — (5) не имеет общего решения в случае отклонения от локального равновесия на поверхности растущего зародыша. Поэтому подойдем к проблеме с более общих позиций и используем вариационные методы, позволяющие сделать выводы, относящиеся к системе в целом.

Одним из известных вариационных принципов неравновесной термодинамики является принцип минимального производства энтропии Пригожина [18]. Отталкиваясь от этого подхода, примем по аналогии с другими авторами [23–25] условие минимума производства энтропии, но, в отличие от них, не в фиксированный момент времени, а для некоторого небольшого участка времени, т.е. воспользуемся принципом наименьшего действия. В такой формулировке должно выполняться усло-

вие минимума функционала $\Pi_{[t_1, t_2]} = \int_{t_1}^{t_2} Z(t) dt$, где $Z(t)$ — производство энтропии в системе в момент времени t , $[t_1, t_2]$ — рассматриваемый промежуток времени.

Функция $Z(t)$ зависит от многих величин, в том числе, от интересующей нас функции $R(t)$ — радиуса растущей частицы новой фазы. Отклонение любой функции приведет к отклонению интеграла от минимальной величины. Так, если имеется функция $R(t)$, при которой выполняется условие минимума для $\Pi_{[t_1, t_2]}$, то при замене функции $R(t)$ на любую $R(t) + \delta R(t)$ значение функционала $\Pi_{[t_1, t_2]}$ увеличится. Конкретизируем наш функционал $\Pi_{[t_1, t_2]}(R) = \int_{t_1}^{t_2} Z(t, R, \dot{R}) dt$ и применяя к $\Pi_{[t_1, t_2]}$ уравнение Эйлера — Лагранжа [26, 27], получим

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial Z}{\partial \dot{R}} - \frac{\partial Z}{\partial R} = 0. \quad (6)$$

Сформулированный в таком виде новый вариационный принцип представляет собой накладываемое на систему ограничение, связанное с макрозакономерностями роста поверхности кристалла. В данной работе мы рассматриваем сферическую форму поверхности, но такие же ограничения

могут быть введены и для поверхности произвольной формы при определении $R(t)$ и $\dot{R}(t)$ не в качестве скаляров, а векторных величин.

Для преобразования уравнений (2)–(5) найдем значение первого слагаемого уравнения (6). Для этого получим выражение частной производной от производства энтропии по скорости изменения радиуса зародыша $\delta Z/\delta \dot{R}$. Из выражений (2), (5) получим

$$\begin{aligned} \frac{\partial Z}{\partial \dot{R}} = & \frac{\partial}{\partial \dot{R}} \int_{V^\Theta} \sigma^\Theta dV + \frac{\partial}{\partial \dot{R}} \int_{V^\Lambda} \sigma^\Lambda dV + \\ & + \frac{\partial}{\partial \dot{R}} \int_{F^\Theta} \sum_{i=1}^n I_i \frac{A_i}{T} dF. \end{aligned} \quad (7)$$

Первые два интеграла в (7) характеризуют состояние фаз Θ и Λ и не зависят от скорости изменения радиуса. Химическое сродство i -й химической реакции (1) можно представить в виде [15–17]

$$A_i = - \left(\sum_{j=1}^m v_{ij} \mu_j^\Lambda + v_i \mu_i^\Theta \right), \quad (8)$$

где величины v_{ij} и v_i равны соответственно: $v_{ij} = -M_{C_j^\Lambda} n_{ij}$, $v_i = M_{P_i^\Theta}$, $i = 1, \dots, n$, $j = 1, \dots, m$, M – молекулярная масса соответствующего компонента. Тогда, учитывая независимость величины A_i от скорости роста частицы $\dot{R}$ и допущение о сферической симметрии системы, используя выражение (7), первую часть выражения (6) можно записать в виде [16]

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial Z}{\partial \dot{R}} = 4\pi \frac{d}{dt} \left(R^2 \sum_{i=1}^n \frac{A_i}{T} \frac{\partial I_i}{\partial \dot{R}} \right). \quad (9)$$

Теперь рассмотрим вторую часть уравнения (6), используя выражение (2)

$$\frac{\partial Z}{\partial \dot{R}} = \frac{\partial}{\partial \dot{R}} \int_{V^\Theta} \sigma^\Theta dV + \frac{\partial}{\partial \dot{R}} \int_{V^\Lambda} \sigma^\Lambda dV + \frac{\partial}{\partial \dot{R}} \int_{F^\Phi} \sigma^F dF.$$

Учитывая сферическую симметрию рассматриваемой системы, применяя формулу производной интеграла с переменным верхним пределом для первых двух слагаемых и формулу Остроградского–Гаусса для третьего слагаемого, можно записать выражение (10) в виде [15, 16]

$$\frac{\partial Z}{\partial \dot{R}} = 4\pi R^2 \left[\sigma^\Theta + \text{div}(\mathbf{n}_F \sigma^F) - \sigma^\Lambda \right]_{r=R}. \quad (11)$$

В дальнейшем также будем рассматривать только процессы на поверхности зародыша, поэтому

для простоты записи отдельно выделять условие $r = R$ не будем. Для получения более детальных выводов подставим в (11) выражения (3) – (5) и, объединяя полученное выражение с (6) и (9), запишем

$$\begin{aligned} & R^2 \left[\mathbf{J}_q^\Theta \cdot \text{grad} \left(\frac{1}{T^\Theta} \right) - \mathbf{J}_q^\Lambda \cdot \text{grad} \left(\frac{1}{T^\Lambda} \right) + \right. \\ & + \text{div} \left(\mathbf{n}_F \sum_{i=1}^n I_i \frac{A_i}{T} \right) \left. \right] - \frac{R^2}{T} \left(\sum_{i=1}^n \mathbf{J}_i^\Theta \cdot [\text{grad} \mu_i^\Theta]_T - \right. \\ & \left. - \sum_{j=1}^m \mathbf{J}_j^\Lambda \cdot [\text{grad} \mu_j^\Lambda]_T \right) - \frac{d}{dt} \left(R^2 \sum_{i=1}^n \frac{A_i}{T} \frac{\partial I_i}{\partial \dot{R}} \right) = 0. \end{aligned} \quad (12)$$

Полученное уравнение представляет собой общее выражение, позволяющее рассчитывать скорость роста зародыша с учетом взаимосвязанных тепловых и диффузионных процессов на границе раздела фаз. При этом выражение не использует упрощений линейной неравновесной термодинамики, что позволяет учесть нелинейные эффекты, связанные с отклонением от равновесия у поверхности растущего зародыша.

Выражение (12) является самостоятельным результатом проведенного исследования. Дополняя (12) уравнениями диффузии и теплопроводности для фаз Θ и Λ , получим полное описание системы кристалл–расплав, которое может быть решено численно. Между тем для практических расчетов предложим несколько допущений, которые позволят получить упрощенные выражения роста кристаллов в металлических системах.

Для дальнейшего преобразования уравнения (12) рассмотрим выражение для скорости роста зародыша. Скорость роста определяется суммой мольных скоростей образования продуктов I_i для каждого из компонентов $\rho^\Theta \dot{R} = \sum_{i=1}^n M_{P_i^\Theta} I_i$ [16]. Полученное выражение имеет простой смысл, скорость роста зародыша равна сумме вкладов, обусловленных протеканием каждой из реакций (1). Далее важно определить, можно ли прогнозировать изменение мольной скорости образования продукта по общей скорости роста зародыша. Безусловно это можно точно сделать только в случае одной реакции (1), т.е. когда $i=1$. Такое условие выполняется для однокомпонентного зародыша или зародыша неизменного стехиометрического состава.

В общем случае запишем это соотношение в виде $\sum_{i=1}^n \frac{M_{P_i^\Theta}}{\rho^\Theta \dot{R}} I_i = 1$ и введем величины $\chi_i = \frac{M_{P_i^\Theta} I_i}{\rho^\Theta \dot{R}}$. Так как $\sum_{i=1}^n \chi_i = 1$, то величины $\chi_i(t)$ могут рассма-

триваться как коэффициенты участия i -го компонента в образовании новой фазы. Тогда мольная скорость I_i образования продукта на единице площади поверхности раздела фаз может быть выражена как $I_i = \chi_i \frac{\rho^\ominus}{M_{P_i^\ominus}} \dot{R}$. В кристаллах, образующихся в переохлажденных металлических расплавах, подвижность компонентов очень мала. Поэтому концентрация $c_i^\ominus$ компонента $P_i^\ominus$ будет определять вклад мольной скорости образования продукта I_i в общую скорость роста.

Поэтому можно упрощенно принять коэффициент χ_i равным средней концентрации i -го компонента в растущем зародыше

$$I_i = c_i^\ominus \frac{\rho^\ominus}{M_{P_i^\ominus}} \dot{R} = \frac{\rho_i^\ominus}{M_{P_i^\ominus}} \dot{R}. \quad (13)$$

Учитывая (13) и проводя дополнительные преобразования (12), можно записать [16]

$$\begin{aligned} & \mathbf{J}_q^\ominus \cdot \mathbf{grad} \left(\frac{1}{T^\ominus} \right) - \mathbf{J}_q^\Lambda \cdot \mathbf{grad} \left(\frac{1}{T^\Lambda} \right) - \\ & - \frac{1}{T} \left(\sum_{i=1}^n \mathbf{J}_i^\ominus \cdot [\mathbf{grad} \mu_i^\ominus]_T - \sum_{j=1}^m \mathbf{J}_j^\Lambda \cdot [\mathbf{grad} \mu_j^\Lambda]_T \right) = \\ & = \sum_{i=1}^n \frac{\rho_i^\ominus}{M_{P_i^\ominus}} \frac{d}{dt} \left(\frac{A_i}{T} \right). \end{aligned} \quad (14)$$

Таким образом, мы получили выражение, левая часть которого отражает влияние на рост зародыша тепловых и диффузионных процессов. Правая часть выражения определяет нелинейные процессы на границе раздела фаз.

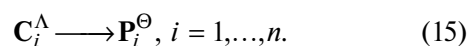
Традиционный термодинамический подход описания роста кристалла предполагает, что процессы на его поверхности лимитируются диффузионным подводом компонентов из исходного расплава [1, 21, 22]. При таком допущении область классического рассмотрения поверхностных явлений ограничивается близкими к локальному равновесию процессами (dI_i/dt и A_i равно нулю). Наш метод существенно расширяет область изучения поверхностных явлений, позволяя рассматривать условие локального равновесия в качестве частного случая общего описания процесса роста кристалла.

ВЫРАЖЕНИЯ ДЛЯ РАСЧЕТА СКОРОСТИ РОСТА КРИСТАЛЛОВ ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Разработанная теория была применена для описания различных случаев роста кристаллов в переохлажденных металлических системах.

К характерным задачам можно отнести рост кристаллов изменяющегося состава из раствора и рост кристаллов неизменного стехиометрического состава в эвтектическом расплаве. Коротко рассмотрим оба этих случая.

В ряде случаев роста кристаллов изменяющегося состава химические реакции (1) сводятся к процессу перехода компонентов через фазовую границу. Такой процесс можно представить в виде



Приведение уравнений (1) к (15) позволяет упростить уравнение (14).

Исследования процессов роста кристаллов в переохлажденных расплавах показывают, что во многих системах ключевое влияние на рост оказывают величина переохлаждения, скорость протекания диффузионных процессов и влияние эффектов “захвата примеси” [15]. При этом градиент температуры у поверхности кристалла не оказывает существенного влияния на скорость роста. Поэтому для простоты выводов в ряде случаев можно пренебречь этим эффектом. Преобразуем выражение (14) к виду [16]

$$I_i = \frac{1}{M_{P_i^\ominus}} \left[-J_i^\Lambda + {}^\ominus_i \rho^\ominus \frac{d\mu_i^\Lambda}{dt} \bigg/ \frac{\partial \mu_i^\Lambda}{\partial r} \right], \quad i = 1, \dots, n. \quad (16)$$

Таким образом, мы получили выражение для мольной скорости продукта реакции (15) на единице площади поверхности. При этом последний член выражения характеризует влияние нелинейных эффектов на рост кристалла. Полученное выражение с некоторыми допущениями может быть использовано для расчета роста кристаллов в различных твердых растворах. К примеру, в работе [15] рассмотрено применение выражения для роста кристаллов при отжиге аморфных лент.

Другим характерным примером применения теории является описание процесса роста кристаллов в эвтектических системах. В таких системах в исходном расплаве образуются кристаллы различного стехиометрического состава. Рассмотрим процесс роста кристалла одной из таких фаз в исходном расплаве. В этом случае выражения (1) сводятся к одной реакции вида



Из-за единства стехиометрического состава в таком зародыше отсутствуют диффузионные процессы. Принимая, как и в предыдущем случае, что градиенты температуры у поверхности несущественно влияют на рост, можно преобразовать выражение (14) к виду [16]

$$I = \frac{-\sum_{i=1}^m J_i^{\Lambda} \frac{\partial \mu_i^{\Lambda}}{\partial r} + \frac{\rho^{\Theta}}{M_{\mathbf{P}^{\Theta}}} \frac{d}{dt} \left(\sum_{i=1}^m v_i^{\Lambda} \mu_i^{\Lambda} - v_{\mathbf{P}^{\Theta}} \mu_{\mathbf{P}^{\Theta}}^{\Theta} \right)}{\frac{\partial}{\partial r} \left(\sum_{i=1}^m v_i^{\Lambda} \mu_i^{\Lambda} - v_{\mathbf{P}^{\Theta}} \mu_{\mathbf{P}^{\Theta}}^{\Theta} \right)}, \quad (18)$$

в котором второе слагаемое в числителе характеризует влияние локально-неравновесных эффектов на рост.

Полученное выражение может быть использовано для расчета роста кристаллов в различных эвтектических системах. К примеру, в работе [28] рассмотрено применение выражения (18) для роста кристаллов в переохлажденных металлических расплавах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработанная теория в целом демонстрирует перспективность применения вариационных методов для решения нелинейных задач, которые не могут быть решены с использованием классических подходов неравновесной термодинамики. Применение к термодинамической системе уравнений, определяющих закономерность изменения формы растущей поверхности, дает возможность развития теории для описания движения межфазной границы сложной формы с учетом влияния нелинейных процессов.

В практическом плане разработанная теория дает возможность проведения расчетов закономерностей роста кристаллов в различных переохлажденных системах. Описание системы кристалл — исходный расплав уравнениями (1)–(5), (14) позволяет провести динамическое моделирование роста кристалла с учетом влияния тепловых и диффузионных процессов, а также локально-неравновесных эффектов на поверхности раздела фаз.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (государственное задание на выполнение фундаментальных научных исследований № FENU-2023-0011 (2023011ГЗ))

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Herlach D., Galenko P., Holland-Moritz D.* Metastable Solids from Undercooled Melts. Amsterdam: Elsevier, 2007.
2. *Гамов П.А., Дрозин А.Д., Дудоров М.В., Роцин В.Е.* // Металлы. 2012. № 6. С. 101.
3. *Baker J.C., Cahn J.W.* // Acta Metallurgica. 1969. № 17. P. 575.
4. *Aziz M.J., Kaplan T.* // Ibid. 1988. № 36. P. 2335.
5. *Pinomaa T., Provatas N.* // Ibid. 2019. № 168. P. 167.
6. *Jackson K.A., Beatty K.M., Gudgel K.A.* // J. of Crystal Growth. 2004. № 271, P. 481.
7. *Fang Y., Galenko P.K., Liu D. et al.* // Phil. Trans. R. Soc. 2022. № 380. P. 2217.
8. *Sobolev S.L., Tokmachev M.G., Kolobov Y.R.* // Materials. 2023. № 16. P. 1622.
9. *Galenko P.K., Ankudinov V.* // Acta Materialia. 2019. № 168. P. 203.
10. *Galenko P., Sobolev S.* // Physical Review E. 1997. № 55. P. 343.
11. *Sobolev S.L.* // Physical Review E. 1997. № 55. P. 6845.
12. *Boettinger W.J., Warren J.A., Beckermann C. et al.* // Annual Review of Materials Research. 2002. № 32. P. 163.
13. *Sekerka R.F.* in Advances in Crystal Growth Research. Amsterdam: Elsevier, 2001.
14. *Jokisaari A.M., Voorhees P.W., Guyer J.E. et al.* // Computational Materials Science. 2017. № 126. P. 139.
15. *Dudorov M.V.* // J. of Crystal Growth. 2014. № 396. P. 45.
16. *Dudorov M.V., Drozin A.D., Roshchin V.E.* // Crystals. 2022. № 12. P. 1522.
17. *Prigogine I., Defay R.* Chemical Thermodynamics. Harlow: Longman, 1954.
18. *de Groot S.R., Mazur P.* Non-Equilibrium Thermodynamics. London: Dover, 1984.
19. *Kjelstrup S., Bedeaux D.* Series on advances in statistical mechanics. NJ: World Scientific, 2008.
20. *Jou D., Casas-Vázquez J., Lebon G.* Extended Irreversible Thermodynamics. New York: Springer, 2010.
21. *Дрозин А.Д.* Рост микрочастиц продуктов химических реакций в жидком растворе: монография. Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2007.
22. *Glandsdorff P., Prigogine I.* Thermodynamic Theory of Structure, Stability and Fluctuations. New York: John Wiley&Sons, 1971.
23. *Gyarmati I.* Non-Equilibrium Thermodynamics. Berlin: Springer, 1970.
24. *Gruber C., Brechet S.D.* // Entropy. 2011. № 13. P. 367.
25. *Gay-Balmaz F., Yoshimura H.* // Ibid. 2019. № 21. P. 8.
26. *Lanczos C.* The Variational Principles of Mechanics. New York: Dover Publications, 1986.
27. *Gelfand I.M., Fomin S.V., Silverman R.A.* Calculus of Variations. New York: Dover Publications, 2000.
28. *Dudorov M.V., Drozin A.D., Stryukov A.V. et al.* // J. of Physics: Condensed Matter. 2022. № 34. P. 444002.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТИТАНАТА ГАДОЛИНИЯ $Gd_2Ti_2O_7$

© 2024 г. П. Г. Гагарин^{a,*}, А. В. Гуськов^a, В. Н. Гуськов^a, А. В. Хорошилов^a, К. С. Гавричев^a

^aФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова

*e-mail: gagarin@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 16.02.2024 г.

После доработки 16.02.2024 г.

Принята к публикации 29.02.2024 г.

Измерена изобарная теплоемкость титаната гадолия $Gd_2Ti_2O_7$ со структурой пирохлора в области температур 2–1825 К. По согласованным и сглаженным значениям теплоемкости рассчитаны термодинамические функции (энтропия, изменение энтальпии, приведенная энергия Гиббса). Оценена энергия Гиббса образования $Gd_2Ti_2O_7$ из оксидов в области высоких температур.

Ключевые слова: титанаты РЗЭ, теплоемкость, термодинамика, фазовый переход, термическое расширение

DOI: 10.31857/S0044453724110058, **EDN:** EZVCQE

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к титанатам редкоземельных элементов обусловлен их применением при создании новых высокотемпературных материалов, которые характеризуются такими свойствами как ионная проводимость [1], прозрачность в видимом диапазоне [2], радиационная стойкость [3], низкая теплопроводность [4], высокая диэлектрическая проницаемость и т.д. Кроме возможности практического использования, имеется и интерес к особенностям магнитного поведения этих веществ. В последние годы был выполнен большой объем теоретических и экспериментальных исследований, посвященных изучению антиферромагнитных материалов с высокой геометрической фрустрацией [напр., 5]. Основным мотивом интереса к таким веществам является предположение о том, что высокая степень фрустрации может вызвать достаточно большие квантовые спиновые флуктуации при очень низких температурах и привести к появлению новых экзотических квантово-механических основных магнитных состояний, таких как двумерные основные состояния, “спиновая нематика” или полностью неупорядоченные состояния без нарушенной спиновой или решеточной симметрии [6,7]. Особый интерес вызывают сильно фрустрированные антиферромагнетики с трехмерной решеткой пирохлора, состоящей из тетраэдров с общими вершинами [8–10]. Естественно, что свойства $Gd_2Ti_2O_7$, имеющего структуру пирохлора [11] и являющегося фрустрированным магнетиком, привлекли значительное внимание. Магнитные превращения проявляются на температурной зависимости теплоемкости

в виде достаточно узкого эффекта, о чем свидетельствуют имеющиеся в литературе сведения о теплоемкости $Gd_2Ti_2O_7$ в области самых низких температур, которые, однако, достаточно противоречивы. В работе [12] при измерении теплоемкости поликристаллического образца от 0.6 К зафиксированы два максимума при 0.97 и 2 К, хотя сами авторы предложили описать экспериментальные данные как один магнитный переход. На основании результатов изучения магнитной восприимчивости и теплоемкости авторы [12] заключили, что титанат гадолия со структурой пирохлора является фрустрированным диэлектриком. Результаты измерений магнитной восприимчивости при переменном и постоянном токе, а также данные по удельной теплоемкости свидетельствуют о том, что при 0.97 К в $Gd_2Ti_2O_7$ со структурой пирохлора происходит переход в дальнейшее упорядоченное состояние спинов, в отличие от состояния спинового стекла или спиновой жидкости, которое наблюдается у некоторых других пирохлоров. По данным этой статьи общая магнитная энтропия составляет 33.8 Дж/(К·моль), что близко к модельному значению для системы $S=7/2$ ($S_{\text{mag}} = 2R\ln(8) = 34.6$ Дж/(К·моль). В работе [13] при изучении кристаллического и порошкообразных образцов обнаружено, что теплоемкость в нулевом магнитном поле имеет два максимума при температурах 0.73 и 1 К с значениями теплоемкости в максимуме 10.0 и 11.2 Дж/(К·моль) соответственно. Авторы подтвердили магнитную природу перехода и указали, что энтропия перехода близка к $R\ln 8$ для иона Gd^{3+} . Существенно, что интервал протекания магнитного превращения,

приведенный в [12] и [13] различается (рис. S1). Следует отметить, что теплоемкость в этих работах представлена только в графическом виде и была оцифрована нами для сравнения с полученными в настоящей работе данными по теплоемкости в области самых низких температур.

Данных по изучению теплоемкости титаната гадолиния в области температур 30–350 К в литературе не обнаружено.

В области высоких температур выполнены измерения энтальпии и теплоемкости титаната гадолиния. Энтальпийный инкремент был измерен методом калориметрии сброса (дроп-калориметрии) в области 584.6–1484.8 К [14]. Неопределенность полученных величин энтальпии не превышала 4%. Авторы описали экспериментальные данные с помощью зависимости

$$H(T) - H(T_a) = a \times (T - T_a) + b/2 \times (T^2 - T_a^2) - c \times 1/(T - T_a), \quad (1)$$

где T_a – начальная температура в К, а T – температура в измерительном блоке. Дифференцированием этого уравнения получена зависимость для теплоемкости титаната гадолиния в области 298.15–1500 К

$$C_p(T) = 263.6646 + 15.5991 \times 10^{-3} \times T - 48.0162 \times 10^5 / T^2. \quad (2)$$

На основании сглаженных данных по теплоемкости были рассчитаны энтропия и изменение энтальпии, которые при 298.15 К составили 257.7 Дж/(К·моль) и 36.344 кДж/моль соответственно.

Теплоемкость $Gd_2Ti_2O_7$ была измерена методом дифференциальной сканирующей калориметрии в области температур 300–1000 К [15]. Температурная зависимость теплоемкости в этой работе представлена уравнением

$$C_p = (263.75 \pm 0.49) + (25.6 \pm 0.5) \times 10^{-3} \times T - (33.04 \pm 0.47) \times 10^5 \times T^{-2}. \quad (3)$$

Данные по теплоемкости в работах [14] и [15] существенно различаются.

Энтальпия образования титаната гадолиния со структурой пироклора определена в [16] методом сброса в оксидный расплав и составила $\Delta_f H_{ox}(298 \text{ К}) = -113.4 \pm 2.7$ кДж/моль для образования из оксидов и $\Delta_f H_{el}(298 \text{ К}) = -3822.5 \pm 4.7$ кДж/моль из простых веществ. Данные, полученные модельным расчетом в [17] близки к экспериментальным (-120 кДж/моль и -3828 кДж/моль, соответственно). *Ab initio* вычисления в [18]

получено значение энтальпии образования из оксидов -98 кДж/моль, которое почти на 20% ниже экспериментальной величины.

Целями данного исследования были (1) определение термодинамических функций $Gd_2Ti_2O_7$, рассчитанных из экспериментальных значений теплоемкости в температурном интервале 2–1825 К и (2) термодинамическая оценка стабильности титаната гадолиния.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез титаната гадолиния $Gd_2Ti_2O_7$ выполнили методом обратного осаждения. В качестве исходных соединений использовали $TiOSO_4 \cdot xH_2O$ (99.99 мас. %) Sigma-Aldrich, Gd_2O_3 (99.998 мас. %) LANHIT, соляную кислоту (35–38 мас. % HCl, “ос. ч.”) и раствор аммиака (25–28 мас. % NH_4OH) производства ООО “Химмед”. Для получения максимально близкого к стехиометрическому соотношения металлов применили весовое приготовление растворов с большими, по сравнению с “объемным методом”, концентрациями. Полученный раствор со стехиометрическим соотношением гадолиния и титана по каплям приливали в раствор аммиака при интенсивном перемешивании. Осадок отмывали, центрифугировали и высушивали при 90°C в течение 72 ч, после чего проводили ступенчатый отжиг с выдержкой образца на финальной стадии при температуре 1500°C в течение 4 ч для формирования структуры пироклора.

Полученные образцы идентифицировали рентгенофазовым анализом (РФА) с помощью дифрактометра Bruker D8 Advance (CuK_α , $\lambda = 1.5418 \text{ Å}$, Ni-фильтр, LYNXEYE детектор, геометрия на отражение) в интервале углов $2\theta = 10^\circ - 80^\circ$. Морфологию образцов исследовали с помощью электронного микроскопа Tescan Amber с неиммерсионной колонной BrightBeam и ультравысоким разрешением 1.3 нм при ускоряющем напряжении 1 кВ. Ускоряющее напряжение составляло от 2 кВ до 10 кВ. По данным электронной микроскопии все образцы состояли из кристаллитов размерами >100 нм и не являлись наноразмерными, что подтверждалось анализом дифракционных отражений с помощью соотношения Дебая–Шерера. Состав образца определили методом EDX-спектроскопии. Для оценки равномерности распределения элементов проводили картирование по гадолинию, титану и кислороду.

Измерения теплоемкости титаната гадолиния в области 2–40 К выполнены методом релаксационной калориметрии на установке PPMS-9 (Quantum Design, Inc. [19]) при охлаждении образца. Погрешность при измерении теплоемкости методом релаксационной калориметрии составила $\pm 5\%$. Образцы для измерений теплоемкости этим методом готовили в виде таблеток (диаметр 3 мм,

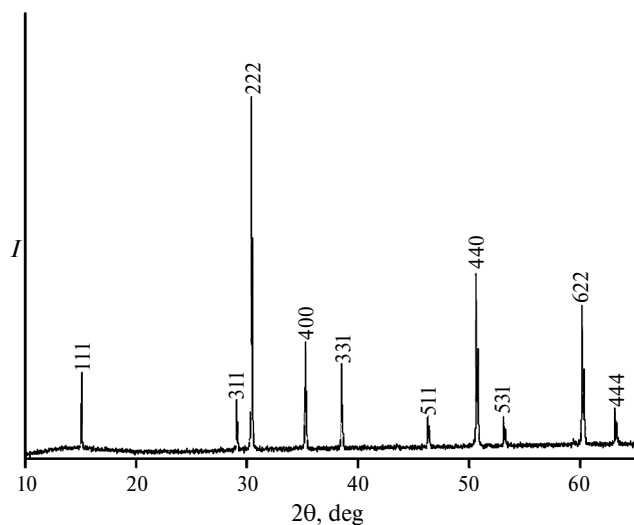


Рис. 1. Дифрактограмма образца $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.

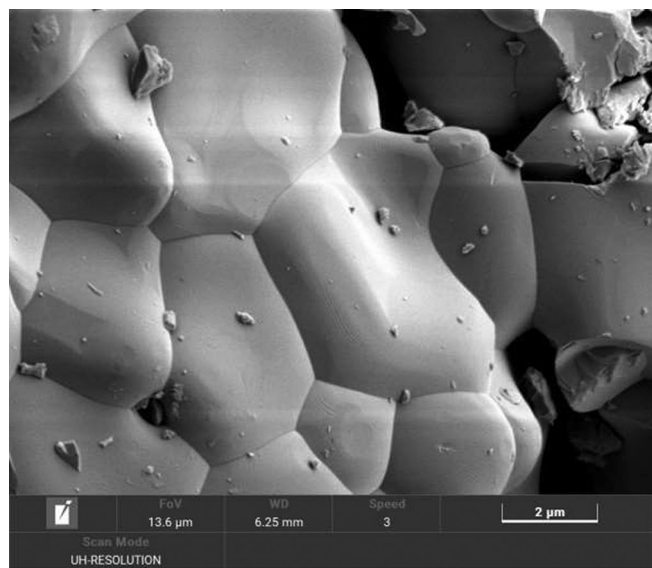


Рис. 2. Вид поверхности образца $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.

толщина около 1 мм) прессованием из порошкообразных титаната иттрия и европия с последующим отжигом при 1400°C в течение 4 ч.

Теплоемкость $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ измерена методом адиабатической калориметрии в интервале температур 6–329 К с использованием автоматической установки БКТ-3 с блоком Аксамит-9 (ИП Малышев). Измерение температуры образца проводили с помощью Fe-Rh термометра сопротивления (шкала ITS-90). Проверка качества получаемых значений, выполненная по результатам измерения теплоемкости бензойной кислоты марки К-2, показала, что отклонение от литературных данных [20] в области

10–50 К не превышает 2% и уменьшается при более высоких температурах (50–340 К) до 0.25%.

В области температур 315–1825 К измерения теплоемкости проводили в дифференциальном сканирующем калориметре DSC404 F1 Pegasus фирмы NETZSCH-Gerätebau GmbH. Для определения теплоемкости использовали метод отношений с изотермическими сегментами (DIN ISO 11357-4) в платинородиевых тиглях с крышкой в инертной атмосфере со скоростью нагревания 10 К/мин. Калибровка прибора выполнена по металлическим стандартам. Пределы допускаемых абсолютных погрешностей измерения температуры, удельной теплоты и удельной теплоемкости составляют до 3 К, до 3% и от 1 до 3.5% соответственно. Для проверки качества работы установки выполнили измерения теплоемкости корунда. Более детально методики измерений калориметрическими методами изложены в работе [21].

При расчете мольной теплоемкости использовали значение мольной массы M_m ($\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$) = 522.227 г/моль, вычисленное по данным [22].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изучение синтезированного образца $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ методом РФА (рис. 1), показало, что он имеет структуру пирохлора ($Fd\bar{3}m$) с параметром элементарной ячейки $a=10.1926 \text{ \AA}$, ($V=1058.9 \text{ \AA}^3$), который удовлетворительно коррелирует с приведенными в литературе величинами ($10.185(1) \text{ \AA}$ [11], $10.1846 \text{ \AA}$ [23], $10.196 \text{ \AA}$ [24]). Методом РЭМ установлено, что образец состоял из частиц размером более 200 нм (рис. 2).

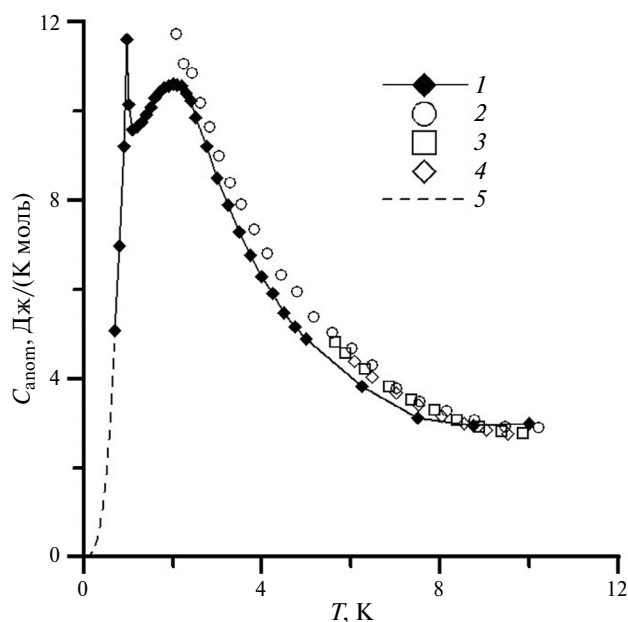
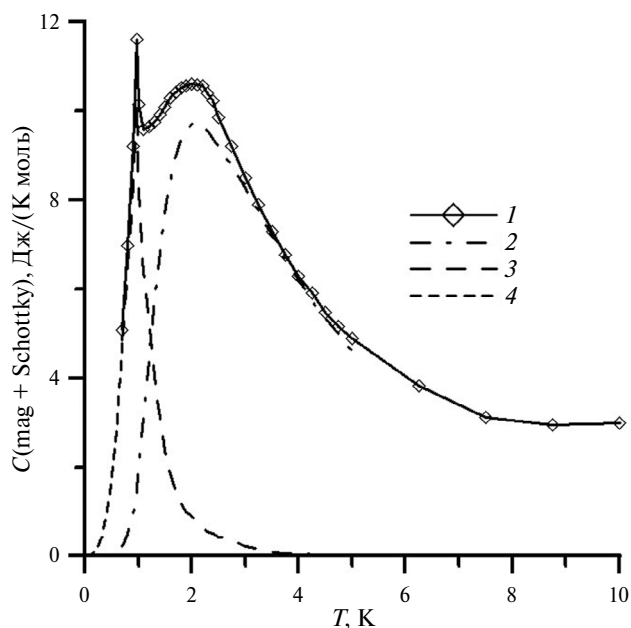
Анализ состава образца методом EDX-спектроскопии показал отсутствие примесных элементов (рис. S2) и равномерность распределения гадолиния, титана и кислорода по поверхности (рис. S3). Соотношение элементов в синтезированном образце, определенное в 20 точках, близко к стехиометрическому 2:2:7 (табл. 1)

Измерение теплоемкости методом релаксационной калориметрии выполнено в интервале температур 2.08–40.08 К при 41 значении температуры (табл. S1, рис. 3). На рис. 3 видно, что при понижении температуры от 10 К происходит значительное повышение теплоемкости, ранее отмеченное в [12].

Теплоемкость образца титаната гадолиния была измерена методом адиабатической калориметрии в двух сериях в области 5.63–328.67 К и 6.08–329.06 К соответственно (табл. S2, S3). Значения теплоемкости, полученные методом адиабатической калориметрии в двух сериях измерений, удовлетворительно согласуются между собой, а также с данными определенными релаксационной калориметрией и литературными величинами [12] (рис. 3).

Таблица 1. Состав синтезированного образца титаната гадолиния $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (в ат. %)

Элемент	[Gd], ат. %		[Ti], ат. %		[O], ат. %	
	Теор.	Эксп.	Теор.	Эксп.	Теор.	Эксп.
Значение	18.18	18.38 ± 2.77	18.18	17.43 ± 1.98	63.64	64.19 ± 4.68


Рис. 3. Сравнение величин теплоемкости, полученных в [12] и в настоящей работе: 1 – [12], 2 – значения, полученные релаксационной калориметрией, 3, 4 – данные, полученные адиабатической калориметрией, 5 – экстраполяция к 0 К.

Рис. 4. Разделение аномалии теплоемкости на составляющие: 1 – данные [12], 2 – теплоемкость аномалии Шоттки (уровни 4 и 22 см^{-1}), 3 – магнитная теплоемкость, 4 – экстраполяция к 0 К.

В работе [12] аномалия с двумя максимумами была интерпретирована как один магнитный переход в антиферромагнитное состояние. Нами высказано предположение, что эта аномалия, связанная с электронным вкладом в теплоемкость, может состоять из двух частей – магнитной и аномалии Шоттки. Анализ данных показал, что аномальная теплоемкость Шоттки может быть удовлетворительно описана с использованием двух электронных уровней 4 и 22 см^{-1} (рис. 4). В этом случае энтропия магнитной составляющей близка к $2R\ln 2$ (11.52 Дж/(К·моль)).

Следует отметить необычный ход температурной зависимости теплоемкости $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ в области низких температур. В соответствии с “объемной схемой” Веструма [25] решеточные теплоемкости соединений европия, у которого энергия первого уровня более 200 см^{-1} , и гадолиния должны быть очень близки и различие в измеренной теплоемкости таких веществ должно определяться аномалией Шоттки у соединений европия при температурах

выше 50 К и магнитной аномалией у соединений гадолиния ниже 20 К. На рис. 5 показана разность теплоемкости $\text{Eu}(\text{OH})_3$ и $\text{Gd}(\text{OH})_3$, которая подтверждает работоспособность этой схемы. Видно, что кривые разности для гидроксидов и титанатов симбатны, хотя разность для титанатов становится отрицательной уже при 60 К. Однако, это несоответствие с “объемной схемой” Веструма может быть устранено, если предположить, что аномалия Шоттки в титанате гадолиния находится, по сравнению с гидроксидом, в области более высоких температур, и учесть ее вклад в области выше 2 К, показанный на рис. 4.

Высокотемпературная теплоемкость изучена в диапазоне 315–1825 К. Полученная температурная зависимость $C_p(T)$ согласована с данными, определенными методом адиабатической калориметрии в области 300–329 К путем корректировки на -6.38 Дж/(К·моль) (табл. S4). Кривая теплоемкости $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ в диапазоне высоких температур не имеет видимых аномалий (рис. 6).

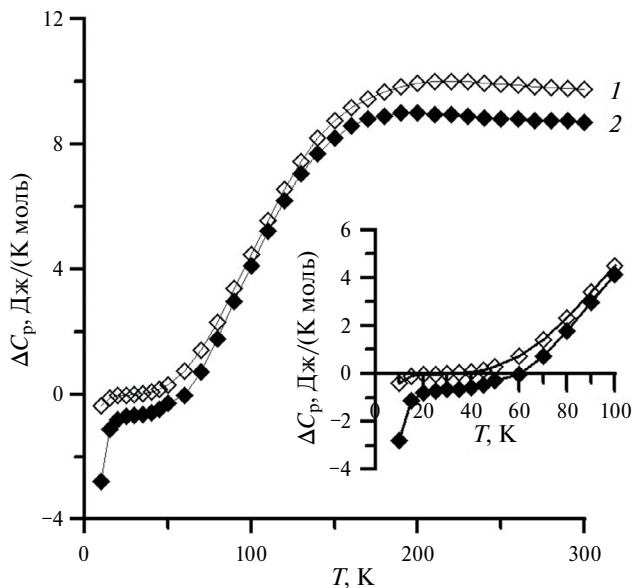


Рис. 5. Разность теплоемкости соединений европия и гадолиния: 1 – $(C_p(\text{Eu}(\text{OH})_3) - C_p(\text{Gd}(\text{OH})_3))$; 2 – $[C_p(\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7) - C_p(\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7)]/2$.

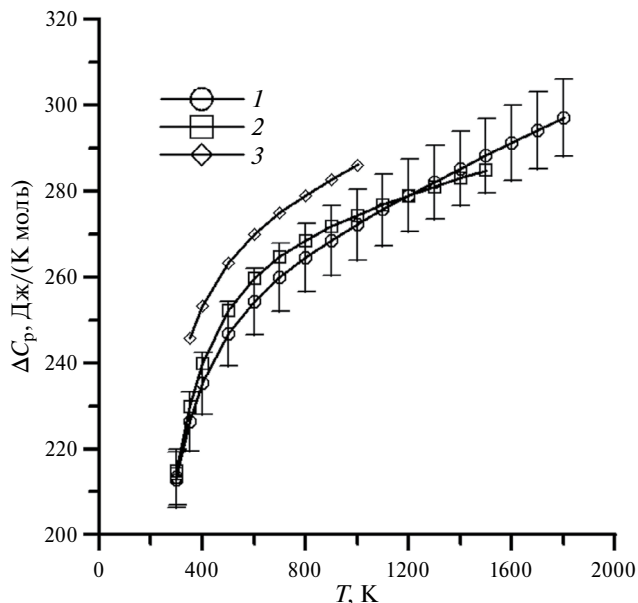


Рис. 6. Теплоемкость $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ в области высоких температур: 1 – настоящая работа, 2 – [14], 3 – [15]. Показан коридор ошибок 3% для данных, полученных в настоящем исследовании.

Теплоемкость титаната гадолиния в интервале 315–1825 К представлена виде уравнения Майера–Келли [26]:

$$C_p(315 - 1825 \text{ К}) = 248.80 + 0.0276122 \times T - 3899517/T^2 \quad (R^2 = 0.997603). \quad (4)$$

Отклонение экспериментальных точек от сглаженных по уравнению (4) значений не превышает 1%. Полученная в настоящей работе температурная зависимость теплоемкости титаната гадолиния в области 315–1825 К, согласованная в области комнатных температур с данными адиабатической калориметрии, удовлетворительно коррелирует (в пределах ошибки эксперимента) с данными [14], в то время как значения, приведенные в [15] симбатны, но лежат несколько выше (рис. 6)

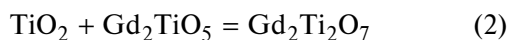
Полученные различными методами значения теплоемкости были совместно сглажены с использованием полиномов (интервалы температур 2–6 К и 6–15 К) и программного комплекса CpFit [27, 28] (15–1825 К). Вычислены стандартные вели-

чины энтропии ($S^0(T) = \int_0^T C_p / T dT$), изменения энтальпии ($H^0(T) = \int_0^T C_p dT$) и приведенной энергии Гиббса ($\Phi^0(T) = S^0(T) - [H^0(T) - H^0(0)]/T$) (табл. 2). Значения энтропии и изменения энтальпии тита-

ната гадолиния при температуре 2 К рассчитаны по оцифрованным величинам теплоемкости из [12].

Оценка энергии Гиббса в области высоких температур

В системе Gd_2O_3 – TiO_2 существуют два соединения с соотношением простых оксидов 1:1 (Gd_2TiO_5) и 1:2 ($\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$), причем первый плавится инконгруэнтно ($T_{\text{пл}} = 2048 \text{ К}$), а второй – конгруэнтно ($T_{\text{пл}} = 2093 \text{ К}$) [29] (рис. S4). Кроме того, на фазовой диаграмме, приведенной в [29], имеется область твердого раствора в границах составов 33–40 мол% TiO_2 и температур от 1600–1840°C (1873–2113 К), который плавится инконгруэнтно. Для оценки перспектив использования титаната гадолиния в качестве компонента высокотемпературных материалов представляет интерес термодинамическая оценка вероятности протекания прямых реакций образования $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ из простых оксидов (Gd_2O_3 и TiO_2) и из соседних на диаграмме фаз (Gd_2TiO_5 и TiO_2)



и обратных реакций распада сложного оксида. Необходимые для таких расчетов величины при температуре 298.15 К приведены в [16, 30–36]. Температурные зависимости термодинамических

Таблица 2. Стандартные термодинамические функции $Gd_2Ti_2O_7$

T, K	C_p , Дж/ (К·моль)	$H^\circ(T)$ - $H^\circ(0)$, Дж/моль	$S^\circ(T)$, Дж/ (К·моль)	$\Phi^{o\ a}$, Дж/ (К·моль)	T, K	C_p , Дж/ (К·моль)	$H^\circ(T)$ - $H^\circ(0)$, Дж/моль	$S^\circ(T)$, Дж/ (К·моль)	$\Phi^{o\ a}$, Дж/ (К·моль)
2	10.63	13.82	11.12	4.21	180	157.5	13950	157.1	79.53
6	4.422	42.26	20.28	13.24	190	164.1	15560	165.8	83.85
7	3.696	46.30	20.91	14.29	200	170.4	17240	174.3	88.16
8	3.179	49.72	21.37	15.15	210	176.2	18970	182.8	92.46
9	2.857	52.72	21.72	15.86	220	181.6	20760	191.1	96.75
10	2.714	55.49	22.01	16.46	230	186.7	22600	199.3	101.0
11	2.737	58.21	22.27	16.98	240	191.4	24490	207.3	105.3
12	2.910	61.02	22.52	17.43	250	195.8	26430	215.2	109.5
13	3.220	64.07	22.76	17.83	260	199.9	28410	223.0	113.7
14	3.650	67.50	23.01	18.19	270	203.7	30420	230.6	117.9
15	4.191	71.41	23.28	18.52	280	207.3	32480	238.1	122.1
20	8.012	101.3	24.98	19.91	290	210.6	34570	245.4	126.2
25	12.83	153.2	27.27	21.14	298.15	213.1±0.1 ^b	36290±20	251.3±0.6	129.6±5
30	17.87	229.9	30.06	22.39	300	213.6	36690	252.6	130.3
35	22.86	331.8	33.19	23.71	350	226.2	47700	286.6	150.3
40	27.77	458.4	36.56	25.10	400	235.3	59260	317.4	169.2
45	32.65	609.5	40.11	26.57	500	247.1	83430	371.3	204.4
50	37.55	784.9	43.81	28.11	600	254.4	108500	417.0	236.1
60	47.51	1210	51.53	31.36	700	259.5	134200	456.6	264.9
70	57.74	1736	59.62	34.82	800	263.8	160400	491.6	291.1
80	68.12	2365	68.01	38.44	900	267.7	187000	522.9	315.1
90	78.47	3098	76.63	42.20	1000	271.4	213900	551.3	337.3
100	88.66	3934	85.42	46.08	1100	275.1	241300	577.3	358.0
110	98.61	4871	94.34	50.06	1200	278.6	268900	601.4	377.3
120	108.2	5905	103.3	54.13	1300	282.0	297000	623.8	395.4
130	117.5	7034	112.4	58.26	1400	285.2	325300	644.9	412.5
140	126.4	8254	121.4	62.45	1500	288.2	354000	664.6	428.6
150	134.8	9560	130.4	66.68	1600	291.0	383000	683.3	444.0
160	142.8	10950	139.4	70.95	1700	293.65	412200	701.1	458.6
170	150.4	12420	148.3	75.23	1800	296.1	441700	717.9	472.5
					1825	296.6	449100	722.0	475.9

^a $\Phi^o(T) = S^o(T) - [H^o(T) - H^o(0)/T]$.

^b Соответствует стандартному отклонению.

функций в области 298–1800 К получены в настоящей работе и заимствованы из [31, 32, 36]. Оценка энергии Гиббса реакций (1) и (2) приведена на рис. 7. Можно видеть, что энергия Гиббса реакции (1) в области высоких температур имеет большие отрицательные значения, в то время как энергия Гиббса реакции (2) при росте температуры существенно уменьшается по величине, что говорит об уменьшении вероятности реакции образования $Gd_2Ti_2O_7$ из Gd_2TiO_5 и TiO_2 . При экстраполяции

зависимости энергии Гиббса реакции (2) выше 2000 К кривая $\Delta_r G(2) = f(T)$ может поменять знак при $\sim 2600 \pm 300$ К ($\sim 2300 \pm 300^\circ\text{C}$), что свидетельствует об изменении направления реакции (2).

ВЫВОДЫ

По результатам измерения теплоемкости титаната гадолиния в широком интервале температур получена согласованная температурная

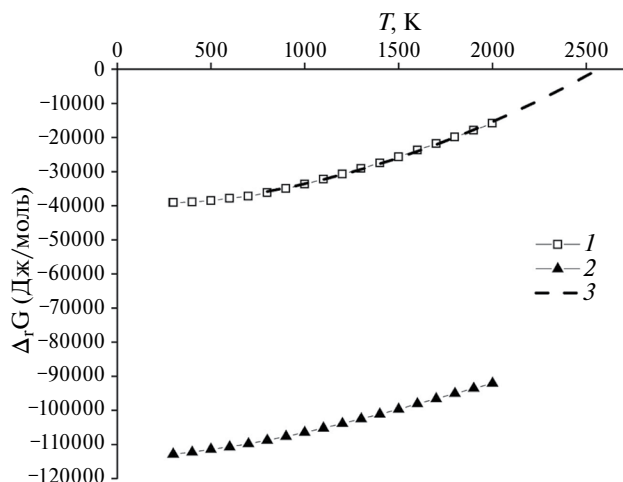


Рис. 7. Оценка энергии Гиббса в области высоких температур: 1 – реакция (1), 2 – реакция (2), 3 – экстраполяция.

зависимость $C_p(T)$, на основании сглаживания которой рассчитаны энтропия, изменение энтальпии и приведенная энергия Гиббса.

Аномалия теплоемкости в области самых низких температур представлена как сумма магнитной аномалии и аномалии Шоттки, что позволило объяснить ход теплоемкости выше 20 К.

Оценены энергии Гиббса реакций образования $Gd_2Ti_2O_7$ из простых оксидов и из Gd_2TiO_5 и TiO_2 в области высоких температур, на основании которых сделано заключение о стабильности изученного титаната гадолиния со структурой пирохлора.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Настоящее исследование выполнено в рамках государственного задания ИОНХ РАН на выполнение фундаментальных исследований с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Kramer S.A., Tuller H.L. // Solid State Ionics. 1995. V. 82. P. 15. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(95\)00156-Z](https://doi.org/10.1016/0167-2738(95)00156-Z).
- Wang Z., Wang X., Zhou G., et al. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0955221919302420> // J. Europ. Ceram. Soc. 2019. V. 39. P. 3229. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.04.018>.
- Lumpkin G.R., Pruneda M., Rios S., et al. // J. Solid State Chem. 2007. V. 180. P. 1512. [doi:10.1016/j.jssc.2007.01.028](https://doi.org/10.1016/j.jssc.2007.01.028).
- Vassen R., Jarligo M.O., Steinke T., et al. // Surf. Coat. Technol. 2010. V. 205. P. 938. [doi:10.1016/j.surfcoat.2010.08.151](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.08.151).
- Schiffer P., Ramirez A.P. // Comments Condens. Matter Phys. 1996. V. 18. P. 21.
- Lecheminant P., Bernu B., Lhuillier C., et al. // Phys. Rev. Lett. 1998. V. 80. P. 2933. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.80.2933>.
- Villain J. // Z. Phys. B. 1979. V. 33. P. 31. <https://doi.org/10.1007/BF01325811>.
- Reimers J.N., Berlinsky A.J., Shi A.-C. // Phys. Rev. B. 1991. V. 43. P. 865. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.43.865>.
- Moessner R., Chalker J.T. // Phys. Rev. Lett. 1998. V. 80. P. 2929. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.80.2929>.
- Farmer J.M., Boatner L.A., Chakoumakos B.C., et al. // J. Alloys Compd. 2014. V. 605. P. 63. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.03.153>.
- Raju N.P., Dion M., Gingras M.J.P., et al. // Phys. Rev. B. 1999. V. 59(22). P. 14489.
- Ramirez A.P., Shastry B.S., Hayashi A., et al. // Phys. Rev. Lett. 2002. V. 89(6). P. 067202–1. DOI:10.1103/PhysRevLett.89.067202.
- Janssen A., Pöml P., Beneš O., et al. // J. Chem. Thermodyn. 2009. V. 41. P. 1049. DOI:10.1016/j.jct.2009.04.011.
- Denisova L.T., Chumilina L.G., Ryabov V.V., et al. // Inorg. Mater. 2019. V. 55(5). P. 477. DOI: 10.1134/S0020168519050029.
- Helean K.B., Ushakov S.V., Brown C.E., et al. // J. Solid State Chem. 2004. V. 177. P. 1858. DOI:10.1016/j.jssc.2004.01.009.
- Reznitskii L.A. // Inorg. Mater. 1993. V. 29(9). P. 1310.
- Kowalski P.M. // Scripta Mater. 2020. V. 189. P. 7. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2020.07.048>.
- Rosen P.F., Woodfield B.F. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002196141930730X> // J. Chem. Thermodyn. 2020. V. 141. P. 105974. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2019.105974>.
- Sabbah R., Xu-wu A., Chickos J.S., et al. // Thermochim. Acta. 1999. V. 331. P. 93. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(99\)00009-X](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(99)00009-X).
- Ryumin M.A., Nikiforova G.E., Tyurin A.V., et al. // Inorg. Mater. 2020. V. 56. P. 97. <https://doi.org/10.1134/S0020168520010148>.
- М.А. Рюмин, Г.Е. Никифорова, А.В. Тюрин и др. // Неорган. Материалы. 2020. Т. 56. С. 102.
- Prohaska T., Irrgeher J., Benefield J., et al. // Pure Appl. Chem. 2022. V. 94(5). P. 573. <https://doi.org/10.1515/pac-2019-0603>.

23. *Clarke D.R.* // *Surf. Coat. Technol.* 2003. V. 163. P. 67. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(02\)00593-5](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(02)00593-5)
24. *Chernyshev V.A., Petrov V.P., Nikiforov A.E.* // *Phys. Solid State.* 2015. V. 57. No. 5. P. 996. DOI: 10.1134/S1063783415050078.
25. *Westrum E.F., Jr.* // *J. Chem. Thermodyn.* 1983. V. 15. P. 305. [https://doi.org/10.1016/0021-9614\(83\)90060-5](https://doi.org/10.1016/0021-9614(83)90060-5)
26. *Maier C.G., Kelley K.K.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1932. V. 54. P. 3243. <https://doi.org/10.1021/ja01347a029>
27. *Voronin G.F., Kutsenok I.B.* <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/je400316m> // *J. Chem. Eng. Data* 2013. V. 58. P. 2083. <https://doi.org/10.1021/je400316m>
28. *Voskov A.L., Kutsenok I.B., Voronin G.F.* // *Calphad.* 2018. V. 16. P. 50. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2018.02.001>
29. *Waring J.L., Schneider S.J.* // *J. Res. Natl. Bur. Stand. A. Phys. Chem.* 1965. V. 69A(3). P. 255. doi:10.6028/jres.069A.025
30. *Smith S.J., Stevens R., Liu Sh., et al.* // *Am. Mineral.* 2009. V. 94. P. 236. DOI: 10.2138/am.2009.3050
31. *Kandan R., Prabhakara Reddy B., Panneerselvam G., Nagarajan K.* // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2016. V. 124. P. 1349. DOI 10.1007/s10973-016-5272-6
32. *Könings R.J.M., Beneš O., Kovács A., et al.* // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 2014. V. 43. P. 013101. DOI: 10.1063/1.4825256
33. *Hayun S., Navrotsky A.* // *J. Solid State Chem.* 2012. V. 187. P. 70. DOI:10.1016/j.jssc.2011.12.033
34. *Panneerselvam G., Venkata Krishnan R., Antony M.P., et al.* // *J. Nucl. Mater.* 327 (2004) 220.
35. Термические константы веществ. Справочник под ред. В.П. Глушко. Москва 1965–1982. <http://www.chem.msu.ru>.
36. *M.W. Chase, Jr.* NIST-JANAF Thermochemical Tables. 4th ed. American Chemical Society. 1998.

ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ И ФУНДАМЕНТАЛЬНОЕ УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ В ФИЗИЧЕСКИХ ПЕРЕМЕННЫХ

© 2024 г. И. В. Кудрявцева^а, С. В. Рыков^{а, *}^аУниверситет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Россия

*e-mail: togg1@yandex.ru

Поступила в редакцию 20.01.2024 г.

После доработки 22.02.2024 г.

Принята к публикации 26.02.2024 г.

На основе линейной модели Скофилда–Литстера–Хо (ЛМ) получено представление масштабной гипотезы (МГ), по своей структуре аналогичное представлению МГ, следующему из феноменологической теории критической точки Мигдала и позволяющее в соответствии с требованиями масштабной теории построить уравнение состояния в физических переменных. В качестве масштабного множителя в предложенной модели критической точки, как и в модели критической точки Берестова, использована изохорная теплоемкость, приведенная к абсолютной температуре (C_v/T). Показано, что в рамках предложенной модели МГ на основе гипотезы Бенедика могут быть строго рассчитаны масштабные функции свободной энергии Гельмгольца в переменных плотность–температура, которые по своим характеристикам не уступают соответствующим масштабным функциям ЛМ. В отличие от масштабных функций, рассчитанных на основе представлений МГ Мигдала, масштабные функции свободной энергии, рассчитанные в рамках предложенной модели критической точки, не содержат интегралов от дифференциальных биномов. В рамках нового представления МГ предложено единое фундаментальное уравнение состояния, которое апробировано на примере описания равновесных свойств метана в диапазоне: по температуре 90.6941–620 К; по давлению до 600 МПа.

Ключевые слова: фундаментальное уравнение состояния, масштабная гипотеза, феноменологическая теория критической точки, линейная модель, гипотеза Бенедика, метан

DOI: 10.31857/S0044453724110069, EDN: EZUYCP

ВВЕДЕНИЕ

При описании критической области важную роль играют непараметрические уравнения состояния, удовлетворяющие масштабной гипотезе [1], масштабные функции которых рассчитаны непосредственно в физических переменных: плотность, ρ , и температура, T , [2–15], а не в параметрической форме [16–18]. Однако в отличие от линейной модели Скофилда–Литстера–Хо (ЛМ) [19], которая используется в [16–17], получила физическое обоснование в рамках ϵ -разложения и подтверждается результатами микроскопических расчетов [17], масштабные функции непараметрических уравнений разработаны, в основном, вне рамок физических моделей критической точки (КТ). Поэтому задача поиска методов расчета физически обоснованных масштабных функций в переменных $\rho - T$ является до сих пор актуальной [15].

В работе [20] показана принципиальная возможность решить данную задачу на основе

феноменологической теории критической точки Мигдала [21]. Однако при этом в масштабные функции энтальпии, S , изохорной, C_v , и изобарной, C_p , теплоемкостей, коэффициента изотермической сжимаемости, K_T , входят интегралы от дифференциальных биномов. Такие масштабные функции нашли применение при описании окрестности КТ и для построения комбинированных уравнений состояния (КУС) ряда индивидуальных веществ, в частности, метана, ^4He и шестифтористой серы [12, 15, 22]. Для описания широкой области параметров состояния жидкости и газа, включая окрестность КТ, широкое распространение получили масштабные функции свободной энергии $a(x)$, предложенные в работах [4–6]:

$$a_1(x) = A_1(x + x_1)^{2-\alpha} + B_1(x + x_1)^\gamma + C_1, \quad (1)$$

$$a_2(x) = A_1[(x + x_1)^{2-\alpha} - x_1 / x_2(x + x_2)^{2-\alpha}] + B_1(x + x_3)^\gamma + C_1. \quad (2)$$

Здесь $x = \tau/|\Delta\rho|^{1/\beta}$ – масштабная переменная; α , β и γ – критические индексы; $\tau = T/T_c - 1$; $\Delta\rho = \rho/\rho_c - 1$; T_c , ρ_c – критические температура и плотность.

Обусловлено это тем, что в сингулярные составляющие термодинамических функций входят только функция $a(x)$ и ее производные, следовательно, в случае использования (1) и (2) в структуре уравнения состояния (УС) термодинамические функции, рассчитанные на основе такого УС, имеют простую структуру, и как показано в [23], хорошие расчетные характеристики. Функции (1) и (2) также как и масштабные функции, разработанные в [20, 24], используются при построении масштабных и фундаментальных уравнений индивидуальных веществ [8, 9, 11, 13, 14, 25].

Цель данной работы – это построение единого фундаментального уравнения состояния (ЕФУС), которое в асимптотической окрестности КТ удовлетворяет требованиям масштабной теории (МТ) [26] и переходит в масштабное уравнение Вайдома; имеет физически обоснованную структуру; с малой неопределенностью, соответствующей неопределенности экспериментальных данных, передает равновесные свойства в широкой области параметров состояния; удовлетворяет требованиям, обычно предъявляемым к уравнениям состояния вириального вида [27].

ВЫБОР МАСШТАБНОЙ ФУНКЦИИ

Обратим внимание на тот факт, что сингулярная составляющая энтропии, ΔS , рассчитанная на основе ЛМ [19]:

$$\Delta\mu = ar^{\beta\delta}\theta(1-\theta^2), \Delta\rho = kr^{\beta}\theta, \tau = r(1-b^2\theta^2), \quad (3)$$

описывается в координатах r – θ известным выражением:

$$\Delta S(\rho, T) = \frac{ak}{2\alpha b^2(1-\alpha)}\gamma(\gamma-1)r^{1-\alpha} \times \left[1 - \frac{(1-2\beta)(1-\alpha)}{\gamma-1}b^2\theta^2 \right]. \quad (4)$$

Здесь $\Delta\mu = \rho_c / p_c [\mu(\rho, T) - \mu_0(\rho_c, T)]$; μ – химический потенциал; p_c – критическое давление; $\mu_0(\rho_c, T)$ – регулярная функция; $b^2 = (1-2\beta/\gamma)/(1-2\beta)$; $k = (1-b^2)^\beta/x_0^\beta$; x_0 – значение x на линии насыщения [6]; a – постоянная; $\Delta S = (\rho T_c / p_c)[S(\rho, T) - S_0(\rho, T)]$; $\delta = 1 + \gamma/\beta$ – критический индекс.

Вспользуемся равенствами (3) и, учитывая, что в рамках ЛМ изохорная теплоемкость является функцией “расстояния”, r , получим зависимость:

$$C_v^*/T = Br^{-\alpha}, \quad B = ak/(2\alpha b^2)\gamma(\gamma-1), \quad (5)$$

где $C_v^* = (\rho T_c / p_c)C_v$.

Подставим r из (5) в (4) и найдем $\Delta S(\rho, T)$ как функцию C_v^*/T и $\Delta\rho$:

$$\Delta S \cdot \left(\frac{C_v^*}{T} \right)^{(1-\alpha)/\alpha} = \frac{B^{1/\alpha}}{1-\alpha} - \frac{(1-2\beta)b^2}{(\gamma-1)k^2} B^{(1-2\beta)/\alpha} (\Delta\rho)^2 \left(\frac{C_v^*}{T} \right)^{2\beta/\alpha}. \quad (6)$$

Теперь, согласно (6), масштабную гипотезу можно представить в виде:

$$\Delta S \cdot (C_v^*/T)^{(1-\alpha)/\alpha} = \varphi_0 + \varphi_2 \cdot m^2, \quad m = \Delta\rho \cdot (C_v^*/T)^{\beta/\alpha}, \quad (7)$$

где $\varphi_0 = B^{1/\alpha}/(1-\alpha)$; $\varphi_2 = (2\beta-1)b^2 B^{(1-2\beta)/\alpha}/(\gamma-1)/k^2$.

В [28] Берестовым предложено представление масштабной гипотезы, в котором также используется зависимость $\Delta S(\rho, T)$ от комплекса C_v^*/T :

$$\Delta S \cdot (C_v^*/T)^{(1-\alpha)/\alpha} = \varphi_0 + \varphi_2 \cdot m, \quad m = \tau \cdot (C_v^*/T)^{1/\alpha}. \quad (8)$$

Обратим внимание на то, что полученное на основе ЛМ представление масштабной гипотезы в виде (7) является в термодинамическом смысле обоснованным в той же мере, что и представления масштабной гипотезы в виде зависимостей (8). Покажем, что модель (7), в отличие от модели (8), дает возможность получить физически обоснованное непараметрическое УС, не содержащее интегралов от дифференциальных биномов. Воспользуемся экспериментально подтвержденной гипотезой Бенедика [29], согласно которой поведение C_v на критической и околокритических изохорах в окрестности КТ описывается степенной зависимостью:

$$C_v^*/T = A[(T - T_{ps}(\rho))/T_c]^{-\alpha}, \quad (9)$$

где $T_{ps}(\rho)$ – линия псевдокритических точек, положение которой на термодинамической поверхности определяется системой равенств $(\partial T/\partial s)_\rho = 0$ и $(\partial p/\partial \rho)_T^{-1} = 0$ [30]. Исключение составляет только КТ, в которой $(\partial T/\partial s)_\rho = 0$ и $(\partial p/\partial \rho)_T = 0$.

Учтем, что $T_{ps}(\rho)$ в окрестности КТ имеет вид [31]:

$$T_{ps}(\rho) = T_c(1 - x_1|\Delta\rho|^{1/\beta}). \quad (10)$$

Подставим (10) в (9) и, переходя к переменной x , получим:

$$C_v^*/T = A|\Delta\rho|^{-\alpha/\beta} (x + x_1)^{-\alpha}. \quad (11)$$

В результате придем к следующему выражению для энтропии:

$$\Delta S = |\Delta\rho|^{(1-\alpha)/\beta} [\varphi_0 A^{(\alpha-1)/\alpha} (x+x_1)^{1-\alpha} + \varphi_2 A^{(1-\gamma)/\alpha} (x+x_1)^{\gamma-1}] \quad (12)$$

Воспользуемся термодинамическим равенством $S = -(\partial F/\partial T)_p$ и получим известное УС для свободной энергии Гельмгольца F :

$$(\rho / p_c) \Delta F(\rho, T) = |\Delta\rho|^{\delta+1} a(x), \quad (13)$$

где $a(x)$ – масштабная функция свободной энергии:

$$a(x) = -\varphi_0(2-\alpha)^{-1} A^{(\alpha-1)/\alpha} (x+x_1)^{2-\alpha} - \varphi_2 \gamma^{-1} A^{(\gamma-1)/\alpha} (x+x_1)^{\gamma} + C, \quad (14)$$

которая, если ввести обозначения $A_1 = -\varphi_0(2-\alpha)^{-1} A^{(\alpha-1)/\alpha}$ и $B_1 = -\varphi_2 \gamma^{-1} A^{(\gamma-1)/\alpha}$, тождественна функции (1).

Рассмотрим теперь модель (8). Подставим (11) в (8) и в результате получим:

$$\Delta S = |\Delta\rho|^{(1-\alpha)/\beta} [\varphi_0 A^{(\alpha-1)/\alpha} (x+x_1)^{1-\alpha} + \varphi_2 A x (x+x_1)^{-\alpha}] = |\Delta\rho|^{(1-\alpha)/\beta} a_s(x). \quad (15)$$

Из (15), учитывая, что $a_s(x) = -a'(x)$, найдем функцию $a(x)$:

$$a(x) = -\varphi_0 A^{(\alpha-1)/\alpha} (2-\alpha)^{-1} (x+x_1)^{2-\alpha} - \varphi_2 A \int x(x+x_1)^{-\alpha} dx + C. \quad (16)$$

Из анализа масштабной функции $h(x) = (\delta + 1)a(x) + (x/\beta)a_s(x)$ химического потенциала μ , рассчитанной на основе функций $a_s(x)$ (15) и $a(x)$ (16) следует, что имеет место предельный переход $h(x \rightarrow \infty) \sim x^{2-\alpha} + x^{1-\alpha} + x^{-\alpha} + \dots$, что противоречит МТ [26], так как согласно МТ функция $h(x)$ должна удовлетворять условию $h(x \rightarrow \infty) \sim x^{\gamma} + \dots$ (ЛМ (3) и функции (1), (2) и (14) этому условию удовлетворяют).

Теперь обратим внимание на то, что если в представлениях масштабной гипотезы в виде (7) или (8) произвести замену C_v на любую другую термодинамическую функцию X_i , имеющую особенность в КТ с критическим показателем ϕ_i и, согласно гипотезе Бенедика [29], удовлетворяющую степенной зависимости (см. (10)):

$$X_i(\rho, T) = A_i |\Delta\rho|^{-\phi_i/\beta} (x+x_i)^{-\phi_i}, \quad (17)$$

то масштабные функции (14) и (16) будут к такому преобразованию инвариантны. Покажем это на примере модели (7). Приведем (7) к виду:

$$\Delta S \cdot X_i^{(1-\alpha)/\phi_i} = \varphi_0 + \varphi_2 \cdot m^2, m = \Delta\rho \cdot X_i^{\beta/\phi_i}. \quad (18)$$

Подставим зависимость (17) в равенства (18) и получим функцию:

$$a_i(x) = A_i (x+x_i)^{2-\alpha} + B_i (x+x_i)^{\gamma} + C_i, \quad (19)$$

имеющую такую же структуру, как и масштабная функция (14).

Данный результат позволяет сделать следующее обобщение. Пусть $X_1 = C_v$; $X_2 = K_T$, $X_3 = C_p$ и, следовательно, $\phi_1 = \alpha$; $\phi_2 = \phi_3 = \gamma$. Тогда суммируя по индексу i правые части выражения (19), получим:

$$a(x) = \sum_{i=1}^3 A_i (x+x_i)^{2-\alpha} + B_i (x+x_i)^{\gamma} + C_i. \quad (20)$$

Введем новую переменную $\xi = x/x_0$, положим $A_3 = 0$, $B = \sum_{i=1}^3 B_i$, $C = \sum_{i=1}^3 C_i$, и, найдем значения A_1 , A_2 , B и C из равенств:

$$h(x = -x_0) = 0, h(x \rightarrow \infty) = h_i(\theta = 0), f(x \rightarrow \infty) = f_i(\theta = 0). \quad (21)$$

Здесь h, f – масштабные функции μ и C_v , рассчитанные на основе функции (20); h_i и f_i – масштабные функции ЛМ, рассчитанные на основе (3) и (5).

В результате, с учетом требования $h(x \rightarrow \infty) \sim x^{\gamma} + \dots$, приведем (20) к виду:

$$a(\xi) = A x_0^{2-\alpha} [(\xi + \xi_1)^{2-\alpha} - \xi_1 / \xi_2 (\xi + \xi_2)^{2-\alpha}] + B x_0^{\gamma} (\xi + \xi_3)^{\gamma} + C, \quad (22)$$

где $\xi_i = x_i/x_0$; $A = -k\gamma(\gamma-1)/(2\alpha\alpha_1 b^2 \varepsilon_0)$, $\varepsilon_0 = 1 - \xi_1/\xi_2$; C – постоянная, находится из уравнения $(2-\alpha)a(\xi = -1) + a'(\xi = -1) = 0$; $\alpha_1 = (2-\alpha)(1-\alpha)$, $B = 1/(2k)$.

Подставим масштабные функции, найденные на основе (22) и ЛМ, в равенства:

$$f(x)|_{x=-x_0} = f_i(x)|_{x=-x_0}, f(x)|_{x=0} = f_i(x)|_{x=0}, h(x)|_{x=0} = h_i(x)|_{x=0}, \quad (23)$$

и, после ряда алгебраических преобразований, получим систему уравнений для расчета ξ_i :

$$\frac{-(\delta+1)(b^2-1)^{\beta} \gamma_1}{(1-\varepsilon)2\alpha b^2 \alpha_1} (\xi_1^{2-\alpha} - \xi_{10}^{2-\alpha} - \xi_{10}^{1-\alpha} - \varepsilon(\xi_2^{2-\alpha} - \xi_{20}^{2-\alpha} - \xi_{20}^{1-\alpha})) + \frac{\delta+1}{2(b^2-1)^{\beta}} \times \quad (24)$$

$$\times \left(\xi_3^{\gamma} - \xi_{30}^{\gamma} - \frac{\gamma}{2-\alpha} \xi_{30}^{\gamma-1} \right) = \frac{1}{b} \left(1 - \frac{1}{b^2} \right) \left(\frac{b^2-1}{b} \right)^{-\delta},$$

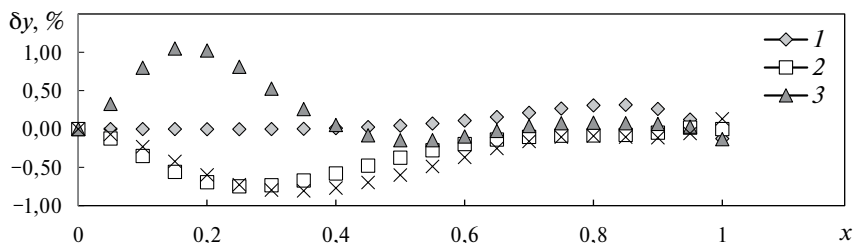


Рис. 1. Отклонения $\delta y = (y_l - y)/y_l \cdot 100$, % масштабных функций $y(x)$ от соответствующих функций $y_L(x)$ ЛМ: 1 – $y = f(x)$; 2 – $y = h(x)$; 3 – $y = f'_z(x)$; 4 – $y = h'(x)$.

$$\frac{1}{(1-\varepsilon)\alpha b^2}(\xi_1^{-\alpha} - \varepsilon \xi_2^{-\alpha}) - \frac{1}{(b^2-1)^{2\beta}} \xi_3^{\gamma-2} = \frac{1}{\alpha b^2} \left(\frac{(b^2-1)^\beta}{b} \right)^{\alpha/\beta}, \quad (25)$$

$$\frac{1}{(1-\varepsilon)\alpha b^2}(\xi_{10}^{-\alpha} - \varepsilon \xi_{20}^{-\alpha}) - \frac{1}{(b^2-1)^{2\beta}} \xi_{30}^{\gamma-2} = \frac{1}{\alpha b^2} ((b^2-1)^\beta)^{\alpha/\beta}, \quad (26)$$

где $\gamma_1 = \gamma(\gamma-1)$, $\xi_{i0} = \xi_i - 1$, $i = 1 \dots 3$, $\varepsilon = \xi_1 / \xi_2$.

При значениях критических индексов (модель Изинга) $\beta = 0.3255$, $\gamma = 1.239$, из уравнений (24)–(26) следует: $\xi_1 = 2.80724765$, $\xi_2 = 14.47173023$, $\xi_3 = 5.73246814$.

Относительные отклонения (рис. 1) масштабных функций, рассчитанных на основе (22), от соответствующих функций ЛМ существенно меньше, чем в случае масштабной функции $h(x)$ в [10, 12, 15, 22]. Так, максимальные относительные отклонения, $\Delta f_{\max}$, масштабных функций изохорной теплоемкости [10, 12, 15, 22] и ЛМ равно $\Delta f_{\max} = 21\%$ [20], тогда как в случае (22) имеем $\Delta f_{\max} = 0.35\%$ (рис. 1).

ВЫБОР СТРУКТУРЫ ЕФУС

Введем в ΔS (18) кроссоверную функцию $\phi(\omega)$:

$$\Delta S = (\rho T_c / p_c) [S(\rho, T) - S_0(\rho, T)] / \phi(\omega), \quad (27)$$

где $\phi(\omega)$ – регулярная функция; $\omega = \rho / \rho_c$.

В работе [32] показано, что на основе (27) с помощью известного термодинамического соотношения $F = -\int S dT$ можно построить фундаментальное уравнение состояния:

$$F(\rho, T) = F_{\text{reg}}(\rho, T) + RT_c \phi(\omega) |\Delta \rho|^{\delta+1} a(\xi), \quad (28)$$

где $F_{\text{reg}}(\rho, T)$ – регулярная функция; R – газовая постоянная.

В качестве $a(\xi)$ выберем масштабную функцию (22), которая, как видим, рассчитана на основе (17), (18) и (27) при $\phi(\omega) \equiv 1$. В соответствии с рекомендациями [11] функция $F_{\text{reg}}(\rho, T)$ выбирается в (29) таким образом, чтобы выполнялись требования: переход к уравнению состояния вириального вида в области малых плотностей и ряд условий в критической точке:

$$p(\rho_c, T_c) = p_c, \quad (\partial p_{\text{reg}}^n / \partial \rho^n)_T \Big|_{T=T_c, \rho=\rho_c} = 0, \\ n = \overline{1, \dots, 4}, \quad (\partial p / \partial \rho)_T \Big|_{\rho=\rho_c, T \rightarrow T_c} \sim o(\tau), \quad (29)$$

где o – символ Ландау.

Этим требованиям удовлетворяет F_{reg} [33]:

$$F_{\text{reg}}(\rho, T) = F^0(\rho, T) + RT \omega y_2 + RT \omega (Z_c - 0.2) y_6 + \\ + RT \omega \tau_1 [D_1(\omega - 3) + D_2(\omega^2 - 2\omega)] + \\ + RT \omega D_3(y_4 - y_6) + RT \omega \sum_{i=0}^{20} \sum_{j=0}^7 (C_{i,j} \tau_1^j \Delta \rho^i), \quad (30)$$

где $F^0(\rho, T)$ – идеально-газовая составляющая F ; $Z_c = p_c / (R \rho_c T_c) 10^3$; $\tau_1 = T_c / T - 1$; $y_2 = (-15.4 + 5.8 \Delta \rho - 2.2 \Delta \rho^2 + 0.6 \Delta \rho^3) / 12$; $y_4 = 5 - 4 \Delta \rho + 3 \Delta \rho^2 + 2 \Delta \rho^3 + \Delta \rho^4$; $y_6 = 4 - 3 \Delta \rho + 2 \Delta \rho^2 - \Delta \rho^3 + \Delta \rho^5$.

Для ряда веществ точность расчетов по ЕФУС (28) можно повысить, если кроссоверная функция ϕ зависит как от ρ , так и от T [34]. Поэтому в случае метана мы в качестве кроссоверной функции используем зависимость:

$$\phi = \exp(-a_\rho (\Delta \rho)^2 / \omega^{b_\rho}) \cdot t^{-2}, \quad (31)$$

где a_ρ и b_ρ – постоянные; $t = T / T_c$.

Согласно (28), (30), (31) ЕФУС в рамках предложенного подхода имеет вид:

$$F(\rho, T) = F^0(\rho, T) + RT\omega y_2 + RT\omega(Z_c - 0.2)y_6 + \\ + RT\omega\tau_1[D_1(\omega - 3) + D_2(\omega^2 - 2\omega)] + \\ + RT\omega D_3(y_4 - y_6) + RT\omega \sum_{i=0}^{20} \sum_{j=0}^7 (C_{i,j} \tau_1^j \Delta \rho^i) + \\ + uR^{-a_p(\Delta \rho)^2 \omega^{-b_p}} t^{-2} |\Delta \rho|^{\delta+1} a(\xi). \quad (32)$$

Наш анализ показал, что при $T \rightarrow T_c$ и $\rho \rightarrow \rho_c$ выражение для химического потенциала, μ , рассчитанное на основе (32), переходит в уравнение Вайдома [35]:

$$\Delta \mu = \Delta \rho |\Delta \rho|^{\delta-1} h(x), \quad (33)$$

где $h(x) = (\delta + 1)a(x) - (x / \beta)a'(x)$, $a(x)$ — масштабная функция (22).

С целью оценить рабочую область (32) мы работали ЕФУС метана — вещества, для которого имеется обширная опытная информация о термических, калорических свойствах и скорости звука, [36–79] и разработано ФУС [80], а также кроссоверные и комбинированные УС, учитывающие особенности КТ [81–84].

ЕФУС МЕТАНА

Идеально-газовую составляющую метана, $F^0(\rho, T)$, мы выбрали в соответствии с рекомендациями [80]:

$$F^0(\rho, T) = RT[\ln \rho + a_1^0 + a_2^0 t^{-1} + \\ + 3.0016 \ln t^{-1} + \sum_{i=1}^5 V_i \ln(1 - \exp(-U_i / T))], \quad (34)$$

где $a_1^0 = 4.81789114$; $a_2^0 = -6.3227263$; $V_1 = 0.008449$; $V_2 = 4.6942$; $V_3 = 3.4865$; $V_4 = 1.6572$; $V_5 = 1.4115$; $U_1 = 648$; $U_2 = 1957$; $U_3 = 3895$; $U_4 = 5705$; $t = T / T_c$. Значения a_1^0 и a_2^0 определены исходя из $H_0 = 0$ кДж/кг и $S_0 = 0$ кДж/(кг К) при $T = 298.15$ К и $p = 1$ атм в состоянии идеального газа.

Выражения для давления $p(\rho, T)$ рассчитано на основе ЕФУС (28) по известной термодинамической формуле $p = \rho^2 (\partial F / \partial \rho)_T$:

$$p(\rho, T) = \rho RT \left[1 + \frac{dy_2}{d\omega} \omega^2 + y_2 \omega + D_1 \omega \tau_1 (2\omega - 3) + \right. \\ + D_3 \left(\frac{dy_4}{d\omega} \omega^2 + y_4 \omega - \frac{dy_6}{d\omega} \omega^2 - y_6 \omega \right) + \\ + \left(\frac{dy_6}{d\omega} \omega^2 + y_6 \omega \right) (Z_c - 0.2) + D_2 \omega^2 \tau_1 (3\omega - 4) + \\ + \omega \sum_{i=0}^{20} \sum_{j=0}^7 C_{i,j} \tau_1^j \Delta \rho^{i-1} (i\omega + \Delta \rho) \left. + u \rho RT_c t^{-2} \omega \times \right. \\ \times \left[\frac{d\phi_0}{d\omega} |\Delta \rho|^{\delta+1} a(\xi) + (\delta + 1) \text{sign}(\Delta \rho) \phi_0 |\Delta \rho|^{\delta} a(\xi) + \right. \\ \left. + \phi_0 |\Delta \rho|^{\delta+1} \frac{\partial \xi}{\partial \omega} \frac{da(\xi)}{dx} \right], \quad (35)$$

где $\phi_0 = \exp(-a_p(\Delta \rho)^2 \omega^{-b_p})$; $d\phi_0 / d\omega = a_p \Delta \rho \phi_0 (b_p \Delta \rho - 2\omega) / \omega^{b_p+1}$.

Формулы для расчета в рамках предложенного подхода имеют простую структуру. Например, выражение для теплоемкости C_v , рассчитанное с привлечением (32) и известной формулы, $C_v(\rho, T) = -T(\partial^2 F / \partial T^2)_\rho$, и имеет вид:

$$C_v(\rho, T) = C_v^0(T) - R\omega t^{-2} \times \\ \times \sum_{i=0}^{20} \sum_{j=0}^7 C_{i,j} j(j-1) \tau_1^{j-2} \Delta \rho^i - \\ - u RT_c T \phi_0 |\Delta \rho|^{\delta+1} \left[6 \frac{T_c^2}{T^4} a(\xi) - 4 \frac{T_c^2}{T^3} \left(\frac{\partial \xi}{\partial T} \right)_\rho \times \right. \\ \times \frac{da(\xi)}{d\xi} + t^{-2} \left(\frac{\partial \xi}{\partial T} \right)_\rho^2 \frac{d^2 a(\xi)}{d\xi^2} \left. \right], \quad (36)$$

где $(\partial \xi / \partial T)_\rho^2 = 1 / (x_0 T_c |\Delta \rho|^{1/\beta})$; $C_v^0(T) = -T(\partial^2 F^0(\rho, T) / \partial T^2)_\rho - R$ — идеально-газовая изохорная теплоемкость или

$$C_v^0(T) = R\{3.0016 + \\ + \sum_{i=1}^5 [V_i (U_i / T)^2 \exp(-U_i / T) / (1 - \exp(-U_i / T))^2]\}. \quad (37)$$

Коэффициенты ЕФУС (32) определены нами на базе экспериментальной информации [36–53]. В результате для коэффициентов и параметров уравнений (32), (35), (36) получены следующие значения: $T_c = 190.564$ К; $p_c = 4.5992$ МПа; $\rho_c = 162.662$ кг/м³; $R = R_{id} / m$; $R_{id} = 8.3144598$ Дж/(моль К); $m = 16.0428$ г/моль;

Таблица 1. Коэффициенты ЕФУС (32)

$C_{i,j}$		j		
		0	1	2
i	0	0	0	1.262445212411
	1	0	0	–0.74989807422
	2	0	0	–2.60741029682
	3	0	–1.381298206492	3.579241087052
	4	0	–1.111748045148	–0.153841162111
	5	0	2.585045940775	–2.88316304394
	6	–0.181265809594	–0.613092067142	1.891061137699
	7	–0.0055720918765	–1.98315553543	0.211510054055
	8	0.464887158919	1.630818208019	–0.653043700639
	9	–0.345345851835	0.926229834724	0.248143222733
	10	–0.341098267329	–1.735766875551	–0.030695658595
	11	0.510417053207	0.02460966483	0
	12	–0.020953758854	1.331784510888	0
	13	–0.295595755375	–0.928659996217	0
	14	0.168592555648	–0.026766219183	0
	15	0.025525875072	0.408114486839	0
	16	–0.069227033539	–0.291356604723	0
	17	0.035342738982	0.109304555404	0
	18	–0.0091040064341	–0.024225789429	0
	19	0.001228238336	0.0030062097512	0
	20	–0.000069192143813	–0.00016168653966	0

$D_1 = 0.557286559345$; $D_2 = 0.877816773236$;
 $D_3 = -4.898109944523 \cdot 10^{-3}$; $u = 3.035056$; $\beta = 0.3255$,
 $\gamma = 1.239$; $\alpha = 2 - (\beta\delta + \beta)$; $\delta = 1 + \gamma/\beta$; $x_0 = 0.32001$;
 $x_1 = 0.89834732$; $x_2 = 4.63109839$; $x_3 = 1.83444713$;
 $C = -2.99915711$; $a_p = 2.78$; $b_p = 0.482$.

Значения коэффициентов $C_{i,j}$ представлены в табл. 1, 2 и 3.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

С целью проверки точности ЕФУС (32) использован ряд статистических характеристик: среднее квадратическое отклонение (СКО), абсолютное среднее отклонение, (AAD), систематическое отклонение (BIAS), стандартное отклонение (SDV) [13]:

$$\text{СКО} = \sqrt{\frac{\sum (\delta Y_i)^2}{N(N-1)}}\%, \text{ AAD} = \frac{\sum |\delta Y_i|\%}{N},$$

$$\text{BIAS} = \frac{\sum \delta Y_i\%}{N}, \text{ SDV} = \sqrt{\frac{\sum (\delta Y_i - \text{BIAS})^2}{N-1}}\%. \quad (38)$$

Здесь $\delta Y_i = 100\Delta Y_i / Y_{\text{exp}}^{(i)}\%$, $\Delta Y_i = Y_{\text{exp}}^{(i)} - Y_{\text{calc}}^{(i)}$, $Y_{\text{exp}}^{(i)}$ – значение свойства, Y , из [36–65], $Y_{\text{calc}}^{(i)}$ – свойство Y , найденное по ЕФУС при тех же значениях плотности и температуры, что и $Y_{\text{exp}}^{(i)}$. Результаты расчетов по (38) приведены в табл. 4–7.

ЕФУС (32) описывает основной массив экспериментальной информации о плотности с неопределенностью, сравнимой с ФУС [85]. Например, на линии фазового равновесия опытные данные [46] в диапазоне температур от тройной точки T_{tr} до $T_i / T_c \leq T / T_c \leq 0.98$ описываются с $\text{AAD}_{p_s}^{[85]} = 0.083\%$, $\text{AAD}_{p_s}^{(32)} = 0.012\%$, $\text{AAD}_{\rho^-}^{[85]} = 0.13\%$, $\text{AAD}_{\rho^-}^{(32)} = 0.098\%$, $\text{AAD}_{\rho^+}^{[85]} = 0.0404\%$, $\text{AAD}_{\rho^+}^{(32)} = 0.0295\%$. Здесь p_s – давление

насыщенного пара, ρ^- – плотность насыщенного пара, ρ^+ – плотность насыщенной жидкости. Приняты обозначения, X_z^y : X – статистическая характеристика, нижний индекс – свойство, верхний индекс – уравнение состояния, по которому рассчитывается значение X . При $T / T_c > 0.98$ ЕФУС (32) описывает линию фазового равновесия с точностью, сравнимой с кроссоверным уравнением

Таблица 2. Коэффициенты ЕФУС (32)

$C_{i,j}$		j		
		3	4	5
i	0	1.59622163003	−0.811233879714	−0.975407566098
	1	−0.471424781553	1.566473137063	0.996055933144
	2	−4.738013656418	−0.636865827123	0.859156209908
	3	4.795608522848	−1.106789986999	−1.131436381148
	4	2.713791679518	1.975207707748	0.070967820061
	5	−6.361148755513	−1.421895338031	0.241227550767
	6	2.253311579407	0.024722512615	−0.065031394364
	7	1.652232965788	0.75558122408	0
	8	−1.654005327456	−0.557812205341	0
	9	0.526188776069	0.172535118474	0
	10	−0.060057227469	−0.020444736935	0

Таблица 3. Коэффициенты ЕФУС (32)

$C_{i,j}$		j	
		6	7
i	0	−0.403355859892	0
	1	0.121149938775	0
	2	0.303287871467	0.055906512576
	3	−0.141575293422	−0.063831275412
	4	−0.028098276823	0.019728473694
	5	0.01386966814	0

Киселева [82] (CREOS97). Об этом свидетельствуют значения AAD, рассчитанные для опытных данных [46] из диапазона $T / T_c > 0.98$ на основе УС [82], ЕФУС (32): $AAD_{p_s}^{[82]} = 0.012\%$ и $AAD_{p_s}^{(32)} = 0.0084\%$, $AAD_{p^-}^{[82]} = 1.1\%$ и $AAD_{p^-}^{(32)} = 1.1\%$, $AAD_{p^+}^{[82]} = 0.53\%$ и $AAD_{p^-}^{(32)} = 0.62\%$. При расчете p_s , p^- и p^+ по (32) мы использовали рекомендации [13, 14] и уравнение линии упругости в форме [86, 87], апробированной при описании наиболее точных данных о p_s этана и SF_6 :

$$p_s = p_c e^{-\frac{0}{T} \tau^2} \times \left(1 + a_1 \tau + a_2 |\tau|^{2-\alpha} + a_3 |\tau|^{2-\alpha+\Delta} + \sum_{i=4}^8 a_i \tau^i \right), \quad (39)$$

где $T_c = 190.564$ К, $p_c = 4.5992$ МПа, $\alpha = 0.11$, $\Delta = 0.61$; $a_0 = 6.3$; $a_1 = 6.012$; $a_2 = 17.705418$;

$a_3 = -17.217894$; $a_4 = 7.718209$; $a_5 = 10.343284$; $a_6 = 35.305941$; $a_7 = 60.665671$; $a_8 = 35.750449$.

Рабочая область ФУС [85] ограничена по давлению 100 МПа, поэтому при давлениях до 1000 МПа мы провели сравнение с ФУС [80]. Опытные данные [42, 48] (рис. 2, маркеры 4 и 7) ФУС [80] и (32) описывают: а) данные [42] по давлению с $AAD_p^{[80]} = 0.21\%$, $СКО_p^{[80]} = 0.073\%$, $AAD_p^{(32)} = 0.21\%$, $СКО_p^{(32)} = 0.059\%$, и по плотности с $AAD_p^{[80]} = 0.042\%$, $СКО_p^{[80]} = 0.015\%$ и $AAD_p^{(32)} = 0.044\%$, $СКО_p^{(32)} = 0.012\%$; б) данные [48] по давлению с $AAD_p^{[80]} = 0.27\%$, $СКО_p^{[80]} = 0.077\%$, $AAD_p^{(32)} = 0.27\%$, $СКО_p^{(32)} = 0.072\%$, и по плотности с $AAD_p^{[80]} = 0.056\%$, $СКО_p^{[80]} = 0.016\%$ и $AAD_p^{(32)} = 0.058\%$, $СКО_p^{(32)} = 0.015\%$. Полученные результаты свидетельствуют – ФУС [80] и (32) в области температур 240–520 К и давлений 100–1000 МПа описывают опытные данные [42, 48] с одинаковой точностью.

Данные о плотности метана описываются ЕФУС (32) с существенно меньшей неопределенностью, чем уравнение КУС [15, 84] (рис. 2 и 3). Это касается как области давлений 8–30 МПа (рис. 2, маркеры 10) и температур 100–520 К (рис. 3). Особенно это заметно в интервале 240–520 К, где отклонения, $\delta\rho = 100(\rho_{exp}^{[37]} - \rho_{calc}^{[15,84]}) / \rho_{exp}^{[37]}, \%$, расчетных значений, $\rho_{calc}^{[15,84]}$, по КУС от данных [37] достигают 23% (рис. 3, маркеры 1), тогда как все значения, $\delta\rho = 100(\rho_{exp}^{[37]} - \rho_{calc}^{(32)}) / \rho_{exp}^{[37]}, \%$, рассчитанные на основе ЕФУС (32), находятся в пределах $\pm 0.45\%$.

Опытные данные о C_v метана [36, 51, 52] описываются с неопределенностью, $\delta C_v = 100(C_{v,exp} - C_{v,calc}) / C_{v,exp}, \%$, в целом, соответствующей

Таблица 4. Статистические оценки расчета p по ЕФУС (32), (35)

Литература	N	СКО, %	AAD, %	BIAS, %	SDV, %
[37]	159	0.014	0.13	0.011	0.17
[38]	53	0.027	0.16	−0.093	0.17
[39]	654	0.0053	0.11	−0.011	0.13
[40]	264	0.036	0.2	−0.041	0.58
[41]	175	0.013	0.13	−0.045	0.17
[42]	18	0.059	0.21	0.18	0.17
[43]	20	0.039	0.14	−0.0077	0.17
[44]	169	0.0095	0.096	0.041	0.12
[45]	35	0.022	0.11	−0.018	0.13
[47] **, ***	147	0.005	0.045	−0.029	0.053
[47] ****	86	0.015	0.099	−0.013	0.14
[48]	19	0.072	0.27	−0.24	0.2
[49]	51	0.017	0.077	0.024	0.12
[50]	47	0.012	0.049	−0.0015	0.081
[51] *	127	0.015	0.13	−0.11	0.12
[51] **	41	0.021	0.11	−0.11	0.074
[51] ****	60	0.011	0.06	−0.044	0.068
[52]	29	0.14	0.66	0.28	0.68
[36] *	283	0.098	0.97	−0.8	1.4
[53]	32	0.041	0.19	0.083	0.21
[54]	374	0.0079	0.13	−0.018	0.15
[55]	118	0.027	0.28	0.27	0.13
[56]	119	0.22	0.58	0.28	2.3
[57]	56	0.041	0.27	0.23	0.2
[58]	40	0.084	0.37	−0.33	0.42

* Данные в регулярной области.

** Данные вблизи паровой ветви линии насыщения.

*** Данные вблизи жидкостной ветви линии насыщения.

**** Данные в окрестности критической точки.

экспериментальной неопределенности этих данных (рис. 4).

Исключение оставляют только данные о C_v , относящиеся к окрестности критической точки. Существенные расхождения между данными [51] и [59] (рис. 4) свидетельствуют о том, что C_v в указанной области нуждается в уточнении. Вместе с тем, ЕФУС (32) описывает все данные о C_v [36] с неопределенностью $|\delta C_v| \leq 4.2\%$, включая данные, относящиеся к асимптотической окрестности КТ. Поскольку вблизи КТ данные о C_v [59] существенно завышены (до 40%), а данные [51] занижены (до 30%) относительно [36] и (36) (рис. 4), по-видимому, на данный момент ЕФУС (32) передает все данные о C_v [36, 51, 52, 59] наиболее адекватным образом.

Значения, рассчитанные по уравнению Киселева [82] (CREOS97), значительно завышены относительно данных Gammon и Douslin [51] вблизи КТ (рис. 5). Например, при $p = 163.075$ кг/м³, $T = 190.57$ К в случае CREOS97 и (36) и меем $\delta C_v = 100(C_{v,exp}^{[51]} - C_{v,calc}^{[82]}) / C_{v,exp}^{[51]} = 35\%$ и $\delta C_v = 100(C_{v,exp}^{[51]} - C_{v,calc}^{(36)}) / C_{v,exp}^{[51]} = 15.1\%$ (рис. 5). Это объясняется тем, что кроссовое уравнение CREOS97 на критической изохоре с малой неопределенностью передает только данные о C_v Анисимова и др. [59] ($\delta C_v \leq 5\%$) и не согласуется с [51] (рис. 5, линия 12, маркеры 7 и 11).

Статистические характеристики (табл. 7), рассчитанные для C_p [60–65] на основе (32) и ФУС [80], свидетельствуют о точности ЕФУС, которая не уступает ФУС при описании C_p . Например, данные

Таблица 5. Статистические оценки расчета ρ по ЕФУС (32), (35)

Литература	N	СКО, %	AAD, %	BIAS, %	SDV, %
[37]	159	0.013	0.12	0.0057	0.16
[38]	53	0.031	0.18	0.11	0.2
[39]	654	0.0055	0.11	0.0068	0.14
[40]	264	0.031	0.26	−0.0076	0.5
[41]	175	0.015	0.15	0.052	0.2
[42]	18	0.012	0.044	−0.037	0.035
[43]	20	0.041	0.15	0.0099	0.18
[44]	169	0.01	0.1	−0.042	0.13
[45]	35	0.022	0.11	0.011	0.13
[47]**,***	147	0.065	0.71	0.52	0.59
[47]****	86	0.17	0.83	−0.2	1.6
[48]	19	0.015	0.058	0.051	0.042
[49]	51	0.015	0.07	−0.017	0.11
[50]	47	0.013	0.052	0.00098	0.088
[51] *	127	0.15	1.1	0.21	1.6
[51] **	41	0.15	0.7	0.7	0.65
[51] ****	60	0.35	2.1	0.087	2.7
[52]	29	0.29	1.1	−1.1	1.1
[36] *	283	0.03	0.22	−0.056	0.5
[53]	32	0.046	0.21	−0.089	0.24
[54]	374	0.0076	0.12	0.015	0.15
[55]	118	0.028	0.29	−0.28	0.13
[56]	119	0.28	0.67	−0.36	3.1
[57]	56	0.043	0.28	−0.24	0.21
[58]	40	0.075	0.35	0.3	0.36

* Данные в регулярной области.

** Данные вблизи паровой ветви линии насыщения.

*** Данные вблизи жидкостной ветви линии насыщения.

**** Данные в окрестности критической точки.

Таблица 6. Статистические оценки расчета C_v по ЕФУС (32), (36)

Литература	N	СКО, %	AAD, %	BIAS, %	SDV, %
[51] *	124	0.42	2.5	−0.72	4.6
[51] **	41	0.65	3.6	0.56	4.1
[51] ***	28	1.3	4.3	−2	6.7
[52]	29	0.55	1.7	−0.55	2.9
[36] ***	65	0.32	1.9	−1.1	2.3
[36] *	283	0.086	1.2	0.96	1.1
[59]	136	1.2	10	9.6	11

* Данные в регулярной области.

** Данные вблизи паровой ветви линии насыщения.

*** Данные вблизи жидкостной ветви линии насыщения.

Таблица 7. Статистические оценки расчета C_p по ЕФУС (32)

Литература	N	СКО, %	AAD, %	BIAS, %	SDV, %
[60]	13	0.13	0.42	−0.2	0.43
[61]	63	0.14	0.84	0.57	0.98
[62]	54	0.54	1.8	0.73	3.9
[63]	21	0.25	0.92	−0.23	1.1
[64]	400	0.084	0.89	−0.024	1.7
[65]	42	0.15	0.52	−0.31	0.91

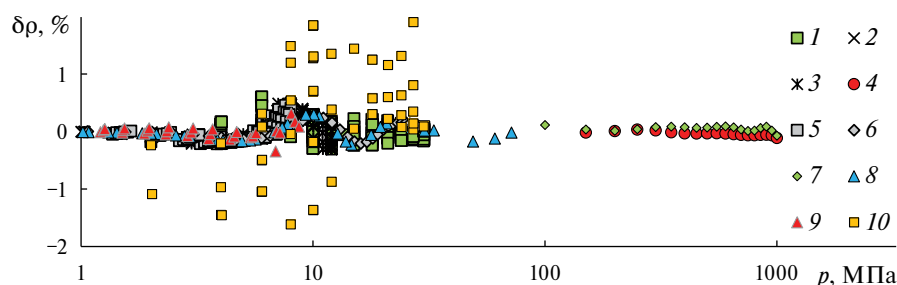


Рис. 2. Отклонения $\delta\rho = (\rho_{\text{exp}} - \rho_{\text{calc}})/\rho_{\text{exp}} \cdot 100$, %, плотности, ρ_{calc} , рассчитанные по ЕФУС и КУС, от опытных данных: 1 – [37], 2 – [38], 3 – [41], 4 – [42], 5 – [44], 6 – [45], 7 – [48], 8 – [49], 9 – [50], 10 – [37]. Расчет $\delta\rho$ по: 1–9 – ЕФУС (32), 10 – КУС [15, 84].

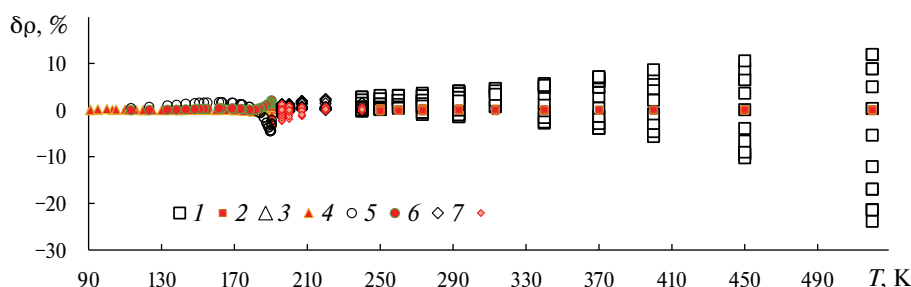


Рис. 3. Отклонения, $\delta\rho = 100(\rho_{\text{exp}} - \rho_{\text{calc}})/\rho_{\text{exp}}$, %, значений ρ_{calc} , вычисленных по ЕФУС (32) и КУС [15, 84], от экспериментальных значений плотности, ρ_{exp} , [37, 40, 46, 51] (соответствуют значениям плотности, ρ_{calc} , вычисленным по ЕФУС и КУС: 1, 2 – [37]; 3, 4 – [46]; 5, 6 – [51]; 7, 8 – [40]): 2, 4, 6, 8 – ЕФУС (32); 1, 3, 5, 7 – КУС [15, 84].

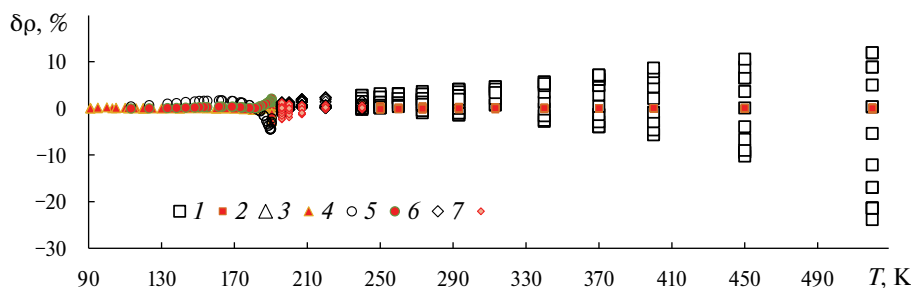


Рис. 4. Относительные отклонения $\delta C_v = 100(C_{v,\text{exp}} - C_{v,\text{calc}})/C_{v,\text{exp}}$, %, рассчитанные по ЕФУС (32), (36), от экспериментальных данных: 1 – [59]; 2 – [51], регулярная область; 3 – [51], насыщенный пар; 4 – [51], насыщения жидкость; 5 – [52]; 6 – [36], насыщенная жидкость; 7 – [36], регулярная область.

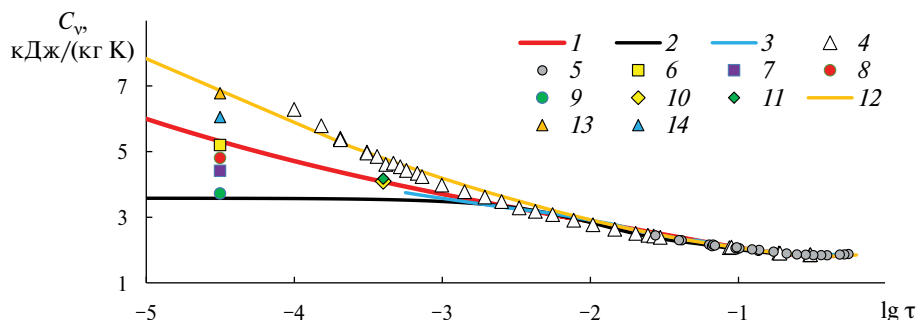


Рис. 5. Зависимости C_v от температуры; 1 – расчет (36), изохора $\rho = 160.7 \text{ кг/м}^3$; 2 – расчет [80], изохора $\rho = 160.7 \text{ кг/м}^3$; 3 – расчет [5, 84], изохора $\rho = 163.2 \text{ кг/м}^3$; 4 – [59], $\rho = 160.7 \text{ кг/м}^3$ и $T_c = 190.663 \text{ К}$; 5 – [36], $\rho = 163.0 \text{ кг/м}^3$; 6 – (36), $\rho = 163.075 \text{ кг/м}^3$, $T = 190.57 \text{ К}$; 7 – [51], $\rho = 163.075 \text{ кг/м}^3$, $T = 190.57 \text{ К}$; 8 – (36), $\rho = 167.487 \text{ кг/м}^3$, $T = 190.57 \text{ К}$; 9 – [51], $\rho = 167.487 \text{ кг/м}^3$, $T = 190.57 \text{ К}$; 10 – (36), $\rho = 160.752 \text{ кг/м}^3$, $T = 190.64 \text{ К}$; 11 – [51], $\rho = 160.752 \text{ кг/м}^3$, $T = 190.64 \text{ К}$; 12 – CREOS97, $\rho = 160.7 \text{ кг/м}^3$; 13 – CREOS97, $\rho = 163.075 \text{ кг/м}^3$; 14 – CREOS97, $\rho = 167.487 \text{ кг/м}^3$; 1–3, 5–14 – $T_c = 190.564 \text{ К}$.

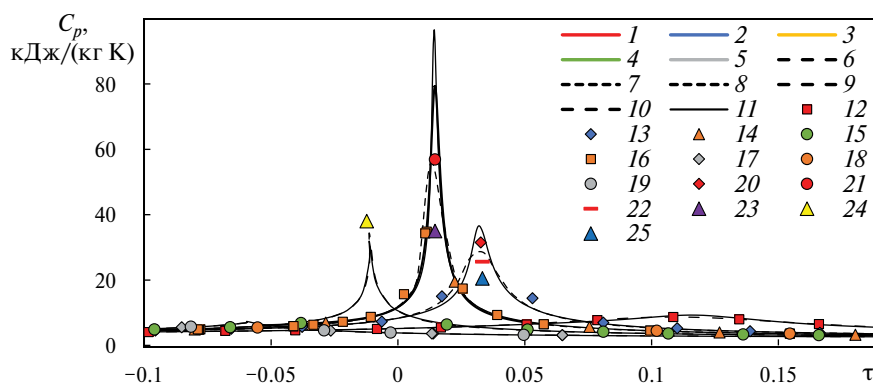


Рис. 6. Поведение C_p метана на изобарах. Расчет: 1 – ЕФУС (32), 8.274 МПа; 2 – ЕФУС (32), 5.516 МПа; 3 – ЕФУС (32), 5 МПа; 4 – ЕФУС (32), 4.3 МПа; 5 – ЕФУС (32), 3.2 МПа; 6 – ФУС [80], 8.274 МПа; 7 – ФУС [80], 5.516 МПа; 8 – ФУС [80], 5 МПа; 9 – ФУС [80], 4.3 МПа; 10 – ФУС [80], 3.2 МПа; 11 – CREOS97 [82], 5 МПа. Эксперимент: 12 – [64], 8.274 МПа; 13 – [64], 5.516 МПа; 14 – [64], 5 МПа; 15 – [64], 4.3 МПа; 16 – [62], 5 МПа; 17 – [62], 3.2 МПа; 18 – [63], 5 МПа; 19 – [63], 3.2 МПа. Значения $C_p^{\max}$: 20 – CREOS97 [82], 5.516 МПа; 21 – [18], 5 МПа; 22 – [18], 5.516 МПа; 23 – [15, 84], 5 МПа; 24 – [15, 84], 5.516 МПа; 25 – [15, 84], 4.3 МПа.

[60–65] на основе ФУС [80] описываются, соответственно, с ААД: 0.45, 0.61, 1.4, 1.1, 0.79 и 0.51%. Эти значения ААД и информация из табл. 7 подтверждают сделанный вывод о точности ЕФУС (32).

Максимумы изобарной теплоемкости, $C_p^{\max}$, в случае ЕФУС (32), [80], CREOS97 [82], [18] и КУС [15, 84] на ближайших к критической точке, $p = 5.516 \text{ МПа}$, $p = 5 \text{ МПа}$, для (32) и CREOS97 расположены выше, чем $C_p^{\max}$ [80] и [18], которые на изобаре $p = 5 \text{ МПа}$ практически совпадают (рис. 6, линия 7, маркер 21). Максимумы C_p КУС [15, 84] меньше максимумов, рассчитанных по ФУС Setzmann и Wagner [80], которое не удовлетворяет требованиям МТ. Последний результат подтверждает вывод авторов [25, 33, 34] о том, что КУС [10, 12, 15, 84] не удовлетворяет некоторым требованиям МТ, например на критической изохоре

описывает $C_p(\rho = \rho_c, \tau \rightarrow +0) \sim \tau^{-1}$, а согласно МТ должно быть $C_p(\rho = \rho_c, \tau \rightarrow +0) \sim \tau^{-\gamma}$. Как указано в [33], это обусловлено тем, что в рамках [10, 12, 15, 84] не выполняются требования (29). Вместо (29) КУС [10, 12, 15, 84] удовлетворяет в критической точке только равенствам $p(\rho_c, T_c) = p_c$, $(\partial p^n_{\text{рег}} / \partial \rho^n)_T \Big|_{T=T_c, \rho=\rho_c} = 0$, $n \in \{1, 2, 3\}$.

Отметим также хорошее согласие ЕФУС (32) при расчете C_p с опытными данными [61], а также с ФУС [80] в широком интервале давлений (рис. 7).

Анализ ЕФУС (32) показал, что с высокой точностью передается не только второй, но и третий вириальный коэффициент (рис. 8).

ЕФУС (32) описывает данные о w [51] в соответствии с их экспериментальной неопределенностью (рис. 9, маркеры 13–18), согласуется с результатами

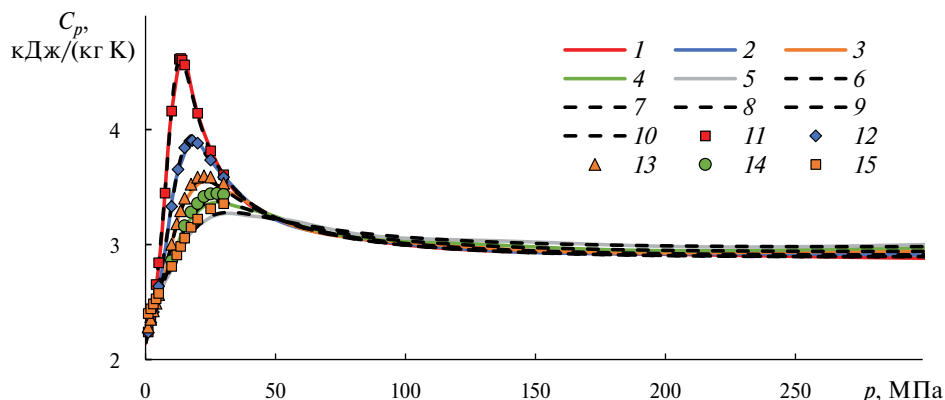


Рис. 7. Поведение C_p метана на изотермах. Расчет: 1 – ЕФУС (32), 250 К; 2 – ЕФУС (32), 275 К; 3 – ЕФУС (32), 300 К; 4 – ЕФУС (32), 325 К; 5 – ЕФУС (32), 350 К; 6 – ФУС [80], 250 К; 7 – ФУС [80], 275 К; 8 – ФУС [80], 300 К; 9 – ФУС [80], 325 К; 10 – ФУС [80], 350 К. Эксперимент [61]: 11–250 К; 12–275 К; 13–300 К; 14–325 К; 15–350 К.

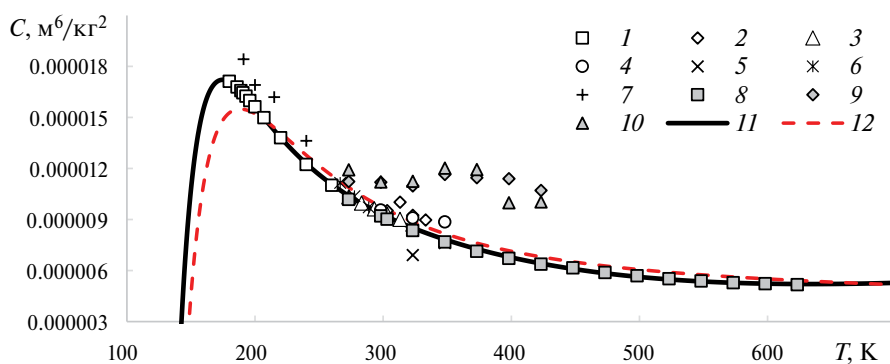


Рис. 8. Зависимости третьего вириального коэффициента от температуры. Опытные данные: 1 – [40], 2 – [43], 3 – [44], 4 – [50], 5 – [77], 6 – [53], 7 – [78], 8 – [54], 9 – [56], 10 – [57]. Расчетные данные: 11 – ЕФУС (32), 12 – [80].

расчета w по ФУС [80] (рис. 9, линии 7–12) и информацией, полученной в окрестности КТ на основе кроссоверного уравнения [82] (CREOS97), учитывающего асимметрию реальной жидкости относительно критической изохоры (рис. 9, линия 19).

ВЫВОДЫ

Предложен метод построения фундаментального уравнения состояния в рамках нового представления масштабной гипотезы критической точки. На основе рассмотренного подхода разработана масштабная функция свободной энергии в переменных плотность–температура, нелинейные параметры которой рассчитаны только с привлечением критических индексов. Показано, что масштабные функции химического потенциала, изохорной теплоемкости и коэффициента изотермической сжимаемости, используемые в данном подходе, имеют расчетные характеристики, соответствующие

характеристикам линейной модели Скофилда–Литстера–Хо. Предложенное ЕФУС относится к единым УС, так как удовлетворяет в асимптотической окрестности критической точки требованиям масштабной теории, а в регулярной части термодинамической поверхности переходит в уравнение состояния вириального вида. В рамках предложенного подхода разработано ЕФУС метана. Анализ ЕФУС, проведенный на основе: разнородных экспериментальных данных; кроссоверного УС Киселева, учитывающего асимметрию реальной жидкости относительно критической изохоры (CREOS97); ФУС Setzmann и Wagner (1991); ФУС Span и Wagner (2003); КУС Безверного и Дутовой (2023), подтвердил хорошие расчетные характеристики предложенного ЕФУС. Рабочая область предложенного ЕФУС составила: по давлению до 600 МПа, по температуре от 90.6941 до 620 К. При описании критической области предложенное ЕФУС не уступает УС Киселева (CREOS97), и существенно превосходит КУС Безверного и Дутовой. В регулярной области параметров состояния

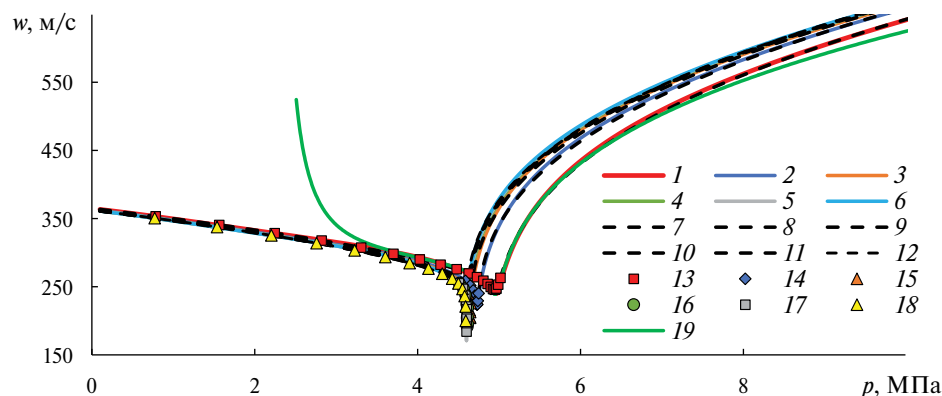


Рис. 9. Скорости звука в метана. Расчет: 1–6 – ЕФУС (32), 7–12 – ФУС [80]. Экспериментальные данные: 13–18 – [51]; 19 – расчет по CREOS97 [82]. Изотермы: 1, 7, 13, 19–193.062 К; 2, 8, 14–191.462 К; 3, 9, 15–190.862 К; 4, 10, 16–190.642 К; 5, 11, 17–190.572 К; 6, 12, 18–190.512 К.

по ряду характеристик ЕФУС сравним с ФУС Setzmann и Wagner. Например, эти уравнения с одинаковой точностью описывают: а) p – ρ – T -данные в области высоких давлений; б) изобарную теплоемкость; в) второй вириальный коэффициент. Третий вириальный коэффициент ЕФУС описывает более точно, чем ФУС Setzmann и Wagner. ЕФУС также с меньшей неопределенностью передает p_s – $\rho^\pm$ – T -данные Kleinrahm и Wagner в интервале от тройной точки до $0.98T_c$, чем ФУС Span и Wagner, а при $T > 0.98T_c$ передает эти данные с той же точностью, что и кроссерное УС Киселева. Дальнейшее развитие предложенного подхода к построению ЕФУС, связано с учетом асимметрии реальной жидкости, которое выполнено, например, в рамках кроссерного УС Киселева.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Widom B. // J. Chem. Phys. 1965. V. 43, № 11. P. 255.
- Абдулагатов И.М., Алибеков Б.Г. // Журн. физ. химии. 1980. Т. 54. № 6. С. 1400.
- Амирханов И.И. Абдулагатов И.М. Алибеков Б.Г. // Там же. 1981. Т. 55. № 2. С. 341.
- Лысенков В.Ф., Шустров А.В. // Инженерно-физический журнал. 1984. Т. 47. № 4. С. 602.
- Рыков В.А. // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. № 11. С. 2852.
- Рыков В.А. // Там же. 1985. Т. 59. № 9. С. 2354.
- Рыков В.А. // J. Eng. Phys. Thermophys. 1985. V. 48. P. 476.
- Kozlov A.D., Lysenkov V.F., Popov P.V., Rykov V.A. // J. Eng. Phys. Thermophys. 1992. V. 62. P. 611.
- Lysenkov V.F., Kozlov A.D., Popov P.V., Yakovleva M.V. // J. Eng. Phys. Thermophys. 1994. V. 66. P. 286.
- Безверхий П.П., Мартынец В.Г., Бондарев В.Н. // Журн. физ. химии. 2014. Т. 88. № 4. С. 574.
- Rykov V.A., Kudryavtseva I.V., Rykov S.V., Ustyuzhanin E.E. // J. Phys.: Conf. Ser. 2018. V. 946. P. 012118.
- Безверхий П.П., Мартынец В.Г., Каплун А.Б., Мешалкин А.Б. // Теплофизика высоких температур. 2017. Т. 55. № 5. С. 706.
- Колобаев В.А., Рыков С.В., Кудрявцева И.В., и др. // Измерительная техника. 2021. № 2. С. 9.
- Рыков С.В., Попов П.В., Кудрявцева И.В., Рыков В.А. // Там же. 2023. № 10. С. 32.
- Безверхий П.П., Дутова О.С. // Теплофизика высоких температур. 2023. Т. 61. С. 358.
- Sengers J.V., Leveit Sengers J.M.H. // Int. J. Thermophys. 1984. V. 5. P. 195.
- Киселев С.Б. Масштабное уравнение состояния индивидуальных веществ и бинарных растворов в широкой окрестности критических точек // Обзоры по теплофизическим свойствам веществ. М.: Изд-во ИВТАН, 1989. № 2(76). 150 с.
- Kiselev S.B., Ely J.F. // Fluid Phase Equilibr. 2004. V. 222–223. P. 149.
- Schofield P., Litster I.D., Ho I.T. // Phys. Rev. Lett. 1969. V. 23. № 19. P. 1098.
- Кудрявцева И.В., Рыков С.В. // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 7. С. 1119.
- Мигдал А.А. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1972. Т. 62. № 4. С. 1559.
- Безверхий П.П., Мартынец В.Г., Матизен Э.В. // Там же. 2004. Т. 126. С. 1146.
- Рыков С.В., Багаутдинова А.Ш., Кудрявцева И.В., Рыков В.А. // Вестн. междунар. академии холода. 2008. № 3. С. 30.
- Рыков С.В., Свердлов А.В., Рыков В.А., и др. Там же. 2020. № 3. С. 83.

25. Rykov S.V., Rykov V.A., Kudryavtseva I.V., et al. // Math. Montis. 2020. V. 47. P. 124.
26. Ma Sh. Modern Theory of Critical Phenomena (Benjamin, Reading, MA, 1976).
27. Алтунин В.В. Теплофизические свойства двуоксида углерода. М.: Изд-во стандартов, 1975. 546 с.
28. Берестов А.Т. Исследование уравнения состояния в широкой окрестности критической точки // Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: 1978. 104 с.
29. Benedek G.B. In polarisation matie et payonnement, livre de Jubile en l'honneur du professeur A. Kastler, Paris, Presses Universitaires de Paris, 1968. p. 71. (In France).
30. Рыков В.А. // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59, № 10. С. 2605.
31. Рыков С.В., Кудрявцева И.В. // Фундаментальные исследования. 2014. № 9 (8). С. 1687.
32. Рыков С.В. // Научно-технический вестник Поволжья. 2014. № 1. С. 33.
33. Kudryavtseva I.V., Rykov V.A., Rykov S.V. // J. Phys.: Conf. Ser. 2019. V. 1385. P. 012009.
34. Rykov V.A., Rykov S.V., Kudryavtseva I.V., Sverdlov A.V. // J. Phys.: Conf. Ser. 2017. V.891. P. 012334.
35. Widom B.J. // Chem. Phys. 1965. V. 43. P. 255.
36. Younglove B.A. // J. Res. Natl. Bur. Stand., Sect. A. 1974. V. 78A. P. 401.
37. Klimeck J., Kleinrahm R., Wagner W. // J. Chem. Thermodyn. 2001. V. 33. P. 251.
38. Nowak P., Kleinrahm R., Wagner W. Supplementary measurements of the (p, ρ , T) relation of methane in the homogeneous region at temperatures from 273.15 K to 323.15 K and pressures up to 12 MPa. Lehrstuhl für Thermodynamik, Ruhr-Universität Bochum. 1998.
39. Achtermann H.J., Hong J., Wagner W., Pruss A. // J. Chem. Eng. Data. 1992. V. 37. P. 414.
40. Handel G., Kleinrahm R., Wagner W. // J. Chem. Thermodyn. 1992. V. 24. P. 685.
41. Pieperbeck N., Kleinrahm R., Wagner W., Jaeschke M. // J. Chem. Thermodyn. 1991. V. 23. P. 175.
42. Kortbeek P.J., Schouten J.A. // Int. J. Thermophys. 1990. V. 11. P. 455.
43. McElroy P.J., Battino R., Dowd M.K. // J. Chem. Thermodyn. 1989. V. 12. P. 1287.
44. Kleinrahm R., Duschek W., Wagner W. // Ibid. 1988. V. 20. P. 621.
45. Achtermann H.J., Bose T.K., Rogener H., St-Arnaud J.M. // Int. J. Thermophys. 1986. V. 7. P. 709.
46. Kleinrahm R., Wagner W. // J. Chem. Thermodyn. 1986. V. 18. P. 739.
47. Kleinrahm R., Duschek W., Wagner W. // Ibid. 1986. V. 18. P. 1103.
48. Kortbeek P.J., Biswas S.N., Trappeniers N.J. // Physica B+C. 1986. V. 139–140. P. 109.
49. Mollerup J. // J. Chem. Thermodyn. 1985. V. 17. P. 489.
50. Mihara Sh., Sagara H., Arai Y., Saito Sh. // J. Chem. Eng. Jpn. 1977. V. 10. P. 395.
51. Gammon B.E., Douslin D.R. // J. Chem. Phys. 1976. V. 64. P. 203.
52. Roder H.M. // J. Res. Natl. Bur. Stand., Sect. A. 1976. V. 80A. P. 739.
53. McMath Jr H.G., Edmister W.C. // AIChE J. 1969. V. 15. P. 370.
54. Douslin D.R., Harrison R.H., Moore R.T., McCullough J.P. // J. Chem. Eng. Data. 1964. V. 9. P. 358.
55. Schamp Jr. H.W., Mason E.A., Richardson A.C.B., Altman A. // Phys. Fluids. 1958. V. 1. P. 329.
56. Michels A., Nederbragt G.W. // Physica. 1936. V. 3. P. 569.
57. Michels A., Nederbragt G.W. // Ibid. 1935. V. 2. P. 1000.
58. Keyes F.G., Smith L.B., Joubert D.B. // J. Math. Phys. 1922. V. 1. P. 191.
59. Anisimov M.A., Beketov V.G., Voronov V.P., et al. // Thermophysical Properties of Substances and Materials. Standard Publ. Moscow. 1982. Iss. 16. P. 124.
60. Syed T.H., Hughes Th.J., Marsh K.N., May E.F. // J. Chem. Eng. Data. 2012. V. 57. P. 3573.
61. Ernst G., Keil B., Wirbser H., Jaeschke M. // J. Chem. Thermodyn. 2001. V. 33. P. 601.
62. Van Kasteren P.H.G., Zeldenrust H. // Ind. Engng Chem. Fundam. 1979. V. 18. P. 333.
63. Van Kasteren P.H.G., Zeldenrust H. // Ibid. 1979. V. 18. P. 339.
64. Jones M.L., Mage D.T., Faulkner R.C., Katz D.L. // Chem. Engng Prog. Symp. Ser. 1963. V. 59. № 44. P. 52.
65. Budenholzer R.A., Sage B.H., Lacey W.N. // Ind. Eng. Chem. 1939. V. 31. P. 369.
66. Eucken A., Lüde K.V. // Zeitschrift für Physikalische Chemie. 1929. V. 5BB. P. 413.
67. Millar R.W. // J. Am. Chem. Soc. 1923. V. 45. P. 874.
68. Cardamone M.J., Saito T.T., Eastman D.P.R., Rank D.H. // J. Opt. Soc. Am. 1970. V. 60. P. 1264.
69. Singer J.R. // J. Chem. Phys. 1969. V. 51. P. 4729.
70. Van Itterbeek A., Thoen J., Cops A., Van Dael W. // Physica. 1967. V. 35. P. 162.
71. Van Itterbeek A., Verhaegen L. // Proc. Phys. Soc. 1949. V. B62. P. 800.
72. Quigley T.H. // Phys. Rev. 1945. V. 67. P. 298.
73. Dixon H.B., Campbell C., Parker A. // Proc. R. Soc. A. 1921. V. 100. P. 1.
74. Kerl K., Häusler H. // Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. 1984. V. 88. P. 992.
75. Bellm J., Reineke W., Schäfer K., Schramm B.I. // Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. 1974. V. 78. P. 282.

76. *Strein V.K., Lichtenthaler R.N., Schramm B., Schäfer K.* // *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* 1971. V. 75. P. 1308.
77. *Lee R.C., Edmister W.C.* // *AIChE J.* 1970. V. 16. P. 1047.
78. *Hoover A.E., Nagata I., Leland Jr. Th.W., Kobayashi R.* // *J. Chem. Phys.* 1968. V. 48. P. 2633.
79. *Beattie J.A., Stockmayer W.H.* // *Ibid.* 1942. V. 10. P. 473.
80. *Setzmann U., Wagner W.* // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1991. V. 20. P. 1061.
81. *Григорьев Б.А., Герасимов А.А., Григорьев Е.Б.* // *Оборонный комплекс — научно-техническому прогрессу России.* 2010. № 3. С. 52.
82. *Kiselev S.B.* // *Fluid Phase Equilibr.* 1997. V. 128 (1–2). P. 1.
83. *Kiselev S.B., Friend D.G.* // *Fluid Phase Equilibr.* 1999. V. 155. P. 33.
84. *Bezverkhii P.P., Dutova O.S.* // *Thermophys. Aeromech.* 2023. V. 30. P. 137.
85. *Span R., Wagner W.* // *Int. J. Thermophys.* 2003. V. 24. P. 41.
86. *Рыков С.В., Кудрявцева И.В., Рыков С.А.* // *Журн. физ. химии.* 2023. Т. 97. № 11. С. 1561.
87. *Кудрявцева И.В., Рыков С.В., Рыков В.А., Устюжанин Е.Е.* // *Теплофизика высоких температур.* 2023. Т. 61. С. 514.

ТЕРМОДИНАМИКА СОЛЬВАТАЦИИ ИОНА СЕРЕБРА(I) В НЕВОДНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

© 2024 г. И. А. Кузьмина^а, М. А. Кованова^{а, *}

^аИвановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

*e-mail: mariia.a.kovanova@gmail.com

Поступила в редакцию 16.11.2023 г.

После доработки 24.05.2024 г.

Принята к публикации 27.05.2024 г.

Потенциометрическим методом определены энергии Гиббса переноса иона серебра(I) из метанола (MeOH) в диметилсульфоксид (DMSO) и из этанола (EtOH) в N,N-диметилформамид (DMF). Обобщены и проанализированы собственные и литературные данные по термодинамическим характеристикам переноса Ag^+ из спиртов (S_1) в апротонные (S_2) растворители. Установлено, что замена амфотерных растворителей на апротонные приводит к существенному усилению сольватации иона серебра(I). Преобладающим вкладом в энергию Гиббса переноса иона при смене растворителя ($S_1 \rightarrow S_2$) является энтальпийный вклад. Упрочнение сольваток комплексов “ Ag^+ – растворитель” при замене S_1 на S_2 обусловлено, преимущественно, усилением электронодонорно-акцепторных взаимодействий вследствие снижения кислотности растворителей.

Ключевые слова: термодинамические характеристики, сольватация, ион серебра(I), неводные растворители

DOI: 10.31857/S0044453724110077, **EDN:** EZSNIF

ВВЕДЕНИЕ

В современном наборе внешних методов управления химическими процессами (давление, температура, катализатор и др.) растворителю принадлежит особая роль, так как он часто является и средой для осуществления тех или иных процессов, и непосредственным участником реакции. На сегодняшний день различными методами анализа открыт ряд закономерностей, связывающих явление сольватации с параметрами растворенного вещества или растворителя [1–4].

Согласно сольватационно-термодинамическому подходу, изменение термодинамических характеристик реакций комплексообразования при изменении природы и состава растворителя связано с изменением термодинамических характеристик сольватации реагентов [5]. Анализ и обобщение собственных и имеющихся в литературе данных по термодинамике реакций комплексообразования иона серебра(I) с N- и O-донорными лигандами и сольватации реагентов в ряде индивидуальных и смешанных неводных растворителей показали [5], что в большинстве случаев определяющим фактором в смещении равновесия комплексообразования и изменении энергетики протекающих процессов при замене одного растворителя на другой является сольватационный эффект центрального иона.

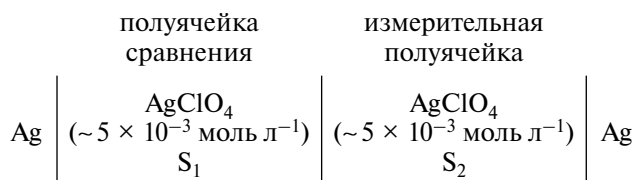
В работе [6], посвященной изучению влияния смешанных ацетонитрил-диметилсульфоксидных растворителей (AN-DMSO, $\chi_{\text{DMSO}} = 0\text{--}1$ мол. доли) на устойчивость комплексов Ag^+ с эфиром 18-краун-6 и сольватацию реагентов, предложено уравнение, позволяющее по изменению энергии Гиббса сольватации центрального иона ($\Delta_{\text{tr}}G^0(\text{Ag}^+)$) прогнозировать изменение устойчивости коронатов серебра(I) при смене состава растворителя. Применимость данного уравнения для проведения оценочного расчета констант устойчивости $[\text{Ag}18\text{C}6]^+$ в ряде индивидуальных и смешанных неводных растворителей показана нами в работе [7]. Для подтверждения прогностической силы предложенного в [6] уравнения и возможности его применения для других систем растворителей и комплексов необходимы дальнейшие исследования в данной области. Следовательно, определение термодинамических характеристик сольватации иона серебра(I) в неводных растворителях является актуальной задачей современной химии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Подготовка реагентов. AgClO_4 (“Aldrich”, “х.ч.”) использовали без дополнительной очистки и хранили в эксикаторе над гранулированным силикагелем (“Merck”). Метанол (MeOH) обезвоживали

кипячением с оксидом кальция (“х.ч.”) в течение 1 ч, перегоняли, 30 мин обезвоживали кипячением с метилатом магния (“х.ч.”) и повторно перегоняли. Этанол (EtOH) “ректификат” обезвоживали кипячением с обратным холодильником в течение 6 ч в присутствии оксида кальция (“х.ч.”), предварительно прокаленного в муфельной печи при $t = 600^\circ\text{C}$ в течение 3 суток, и последующей двухкратной фракционной перегонкой с применением дефлегматора. Диметилсульфоксид (DMSO) и *N,N*-диметилформамид (DMF) обезвоживали молекулярными ситами (диаметр пор 0.4 нм) с последующей перегонкой при пониженном давлении. Содержание воды в растворителях определяли по методу Фишера. В конечных продуктах количество воды составляло (масс. %) для MeOH – 0.02, EtOH – 0.04, DMSO – 0.02, DMF – 0.01.

Определение энергий Гиббса переноса иона серебра(I). Энергии Гиббса переноса иона серебра(I) ($\Delta_{\text{tr}}G^0(\text{Ag}^+)$) из MeOH в DMSO и из EtOH в DMF ($S_1 \rightarrow S_2$) были определены потенциометрическим методом в электрохимической цепи с переносом [8–11]:



Данная цепь состоит из двух серебряных электродов, изготовленных путем электрохимического осаждения серебра на платиновую сетку из раствора железистосинеродистого электролита, синтезированного по методике [9]. Такие ион-селективные электроды (ИСЭ) хорошо зарекомендовали себя стабильностью получаемых результатов [6, 10–13]. Надежность работы электродной системы проверялась калибровкой электродов растворами AgClO_4 ($10^{-4} - 10^{-2} \text{ моль л}^{-1}$) в каждом из изучаемых растворителей. По данным калибровки ИСЭ была определена нернстовская область электродной функции – интервал прямолинейной зависимости потенциала от концентрации потенциалопределяющих ионов.

В ходе потенциометрического эксперимента в измерительную полуячейку емкостью ~ 20 мл помещали аликвоту растворителя S_2 с заданной концентрацией AgClO_4 ($\sim 5 \times 10^{-3} \text{ моль л}^{-1}$). В полуячейку сравнения помещали ~ 5 мл раствора перхлората серебра(I) в растворителе сравнения S_1 . Концентрация ионов серебра(I) в измерительной полуячейке была идентична $C(\text{Ag}^+)$ в полуячейке сравнения. ЭДС электродной пары измеряли с помощью высокоомного потенциометра, позволяющего фиксировать показания с точностью 0.1 мВ.

Значения $\Delta_{\text{tr}}G^0(\text{Ag}^+)_{S_1 \rightarrow S_2}$ рассчитывались по уравнению [8] и приведены в таблице 1:

$$\Delta_{\text{tr}}G^0(\text{Ag}^+)_{S_1 \rightarrow S_2} = F[E_{S_2} - E_{S_1}] - RT \ln \left[\frac{C(\text{Ag}^+)_{S_2}}{C(\text{Ag}^+)_{S_1}} \right], \quad (1)$$

где $[E_{S_2} - E_{S_1}]$ – ЭДС гальванического элемента (мВ); $C(\text{Ag}^+)$ – концентрации ионов Ag^+ в растворителях S_1 и S_2 , соответственно (моль л^{-1}).

Экспериментально было установлено, что значения энергий Гиббса переноса серебра(I) не зависят от величины ионной силы раствора в пределах $5 \times 10^{-4} - 10^{-1} \text{ моль л}^{-1}$: значения $\Delta_{\text{tr}}G(\text{Ag}^+)$, полученные в отсутствии фоновых электролитов и в его присутствии (NaClO_4 , $I = 10^{-1} \text{ моль л}^{-1}$) в пределах погрешностей их измерения были равны между собой. Поэтому средние значения $\Delta_{\text{tr}}G(\text{Ag}^+)$, полученные при $I \sim 5 \times 10^{-3} \text{ моль л}^{-1}$, создаваемой AgClO_4 , принимались за стандартные. Погрешности в величинах $\Delta_{\text{tr}}G^0(\text{Ag}^+)$ (таблица 1) выражены в виде среднеквадратического отклонения с учетом критерия Стьюдента [14, 15] при доверительной вероятности 0.95 для серии опытов из $3 \div 4$ измерений в каждой паре изучаемых растворителей.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Используя полученные в настоящей работе значения $\Delta_{\text{tr}}G^0(\text{Ag}^+)_{\text{MeOH} \rightarrow \text{DMSO}}$ и $\Delta_{\text{tr}}G^0(\text{Ag}^+)_{\text{EtOH} \rightarrow \text{DMF}}$, а также взятые из литературы значения энергий Гиббса переноса иона серебра(I) из этанола в ацетонитрил и диметилсульфоксид ($\Delta_{\text{tr}}G^0(\text{Ag}^+)_{\text{EtOH} \rightarrow \text{AN}}$ [8, 16], $\Delta_{\text{tr}}G^0(\text{Ag}^+)_{\text{EtOH} \rightarrow \text{DMSO}}$ [7]), энергии Гиббса переноса Ag^+ из метанола в ацетонитрил и *N,N*-диметилформамид ($\Delta_{\text{tr}}G^0(\text{Ag}^+)_{\text{MeOH} \rightarrow \text{AN}}$ [8, 16], $\Delta_{\text{tr}}G^0(\text{Ag}^+)_{\text{MeOH} \rightarrow \text{DMF}}$ [17]) и энтальпии переноса серебра(I) ($\Delta_{\text{tr}}H^0(\text{Ag}^+)_{S_1 \rightarrow S_2}$) [18–20] по уравнению (2) рассчитаны энтропии переноса Ag^+ :

$$\Delta_{\text{tr}}G^0 = \Delta_{\text{tr}}H^0 - T \Delta_{\text{tr}}S^0. \quad (2)$$

Стандартные термодинамические характеристики переноса иона серебра(I) из растворителя S_1 (MeOH, EtOH) в S_2 (DMSO, DMF, AN) приведены в таблице 1.

Установлено (таблица 1), что замена амфотерных растворителей на апротонные приводит к существенному усилению сольватации серебра(I). Преобладающим вкладом в энергию Гиббса переноса иона при смене растворителя ($S_1 \rightarrow S_2$) является энтальпийный вклад.

Сольватация Ag^+ молекулами растворителя осуществляется, преимущественно, за счет электронодноорно-акцепторных (ЭДА) взаимодействий [5]. Авторами [21] сольватация серебра(I) молекулами AN, DMF и DMSO объясняется с позиций

Таблица 1. Стандартные термодинамические характеристики переноса иона серебра(I) из растворителя S_1 в или S_2 при 25°C, кДж моль⁻¹

Растворители $S_1 \rightarrow S_2$	$\Delta_{tr}G^0(\text{Ag}^+)$	$\Delta_{tr}H^0(\text{Ag}^+)$	$-T\Delta_{tr}S^0(\text{Ag}^+)$
MeOH→DMSO	-36.7 ± 0.2	-41.3^a	4.6
MeOH→DMF	-13.1 [17]	-27.8 [18]	14.7
MeOH→AN	-28.41 ± 0.20 [8] -26.63 ± 0.20 [8] -30 [16]	-33.11 [19]	4.70 6.48 3
EtOH→DMSO	-30.2 ± 0.2 [7]	-44.5^a	14.3
EtOH→DMF	-20.0 ± 0.2	-30.3^a	10.3
EtOH→AN	-25.90 ± 0.20 [8] -25.01 ± 0.20 [8] -29 [16] -24 [16]	-36.3 [20]	10.4 11.3 7 12

^a Рассчитаны с использованием значений $\Delta_{tr}H^0(\text{Ag}^+)_{\text{EtOH} \rightarrow \text{AN}} = -36.3$ кДж·моль⁻¹ [20], $\Delta_{tr}H^0(\text{Ag}^+)_{\text{AN} \rightarrow \text{DMSO}} = -8.15$ кДж·моль⁻¹ [38], $\Delta_{tr}H^0(\text{Ag}^+)_{\text{AN} \rightarrow \text{DMF}} = 6.0$ кДж·моль⁻¹ [20] и $\Delta_{tr}H^0(\text{Ag}^+)_{\text{MeOH} \rightarrow \text{AN}} = -33.11$ кДж·моль⁻¹ [19].

специфической сущности взаимодействия d^{10} -катионов с π -орбиталями нитрильных, амидных или сульфоксидных групп растворителей. Образование сольватов “ $\text{Ag}^+ - \text{AN}$ ” через σ -связи π -орбитальных $\text{C} \equiv \text{N}$ – связей констатируют авторы [22].

В работах [22–28] исследован состав первой сольватной оболочки Ag^+ в ацетонитриле, N,N-диметилформамиде и диметилсульфоксиде. Во всех случаях установлено образование тетраэдрических сольватов $[\text{Ag}(\text{AN})_4]^+$, $[\text{Ag}(\text{DMF})_4]^+$, $[\text{Ag}(\text{DMSO})_4]^+$. В [22, 26] установлено, что молекулы ацетонитрила связаны с ионом серебра(I) через атом азота, среднее расстояние $R(\text{Ag}-\text{N}) = 2.27$ Å, угол, образованный $\text{Ag}-\text{N}-\text{C}$ близок с 180° . В DMF Ag^+ преимущественно связывается с амидным карбонильным кислородом растворителя [29], средняя длина связи $\text{Ag}-\text{O}$ составляет 2,58 Å [27].

Согласно [30] ионы серебра(I), имеют большое сродство к сере и образуют устойчивые и стабильные комплексы. Для амбидентантной молекулы DMSO координация через атом кислорода является более распространенным вариантом, чем через атом серы, за исключением очень мягких кислот, таких как, например, катионы платиновых металлов [31]. Однако несмотря на то, что ион серебра(I) также относится к достаточно мягким акцепторам, в работе [32] при изучении кристаллической структуры $[\text{Ag}((\text{CH}_3)_2\text{SO})_2]\text{ClO}_4$ методом PCA было установлено, что $\text{Ag}(\text{I})$ образует связи с молекулами DMSO через атомы кислорода. Данный вывод также подтверждается результатами работ [23, 28]; средняя длина связи $\text{Ag}-\text{O}$ составляет 2.38 Å [23], 2.48 Å [28].

В спиртах ЭДА взаимодействия “ион – растворитель” происходят между неподеленными

электронными парами донорного атома кислорода гидроксильной группы растворителя и вакантными d -орбиталями иона серебра(I) [5, 33]. Авторами [24] установлено, что в чистом метаноле ион $\text{Ag}(\text{I})$ сольватирован пятью молекулами MeOH. Однако, в работе [34] констатируется, что в первой сольватной сфере $\text{Ag}(\text{I})$ сосредоточено четыре молекулы метанола, расположенных тетраэдрически. Авторами [34] сделано предположение, что сольватация Ag^+ этанолом имеет локальную симметрию, меньшую, чем тетраэдрическая. В работе [35] выдвинуто предположение, что ион Ag^+ образует моноэтанольные сольваты.

Метанол (этанол) и ацетонитрил (диметилсульфоксид, N,N-диметилформамид) – растворители, которые отличаются по своим донорно-акцепторным свойствам [36]. Замена S_1 на S_2 приводит к значительному снижению кислотности растворителя, что в итоге и может обуславливать значительное упрочнение сольваток комплексов “ $\text{Ag}^+ - \text{растворитель}$ ” (таблица 1) за счет усиления электронодонорно-акцепторных взаимодействий. Несмотря на это, нельзя не учитывать вклад от универсальных типов взаимодействий “ $\text{Ag}^+ - \text{растворитель}$ ” в общую энергию Гиббса сольватации иона, хотя он не будет являться доминирующим. Так, в работе [37] установлено, что $\Delta_{tr}G^0(\text{Ag}^+)$ в спиртах уменьшаются с уменьшением диэлектрических проницаемостей растворителей ($\text{MeOH} > \text{EtOH} > 1\text{-PrOH}$).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате обобщения и анализа собственных и литературных данных по термодинамическим

характеристикам переноса ионов серебра(I) из MeOH (EtOH) в DMSO (DMF, AN) установлено, что замена амфотерных растворителей (спиртов) на апротонные приводит к существенному усилению сольватации Ag^+ . Преобладающим вкладом в энергию Гиббса переноса иона при смене растворителя является энтальпийный вклад. Упрочнение сольваток комплексов “ Ag^+ – растворитель” при замене спиртов на DMSO (DMF, AN) обусловлено, преимущественно, усилением ЭДА взаимодействий вследствие снижения кислотности растворителей. Анализ литературных данных по составу первой сольватной оболочки иона серебра(I) в изучаемых растворителях показал, что в большинстве случаев Ag^+ образует тетраэдрические сольваты.

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Marcus Y. Ions in solution and their solvation. N.Y.: John Wiley & Sons, 2015. 312 p.
- Seo D.M., Borodin O., Han S.-D., et al. // J. Electrochem. Soc. 2012. V. 159. A553. DOI: 10.1149/2.jes112264
- Andreev M., de Pablo J.J., Chremos A., Douglas J.F. // J. Phys. Chem. B. 2018. V. 122. № 14. P. 4029. DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b00518
- Мураева О.А., Панаева Т.Д. // Фундаментальные исследования. 2018. № 4. С. 21.
- Шарнин В.А., Усачева Т.Р., Кузьмина И.А., и др. Комплексообразование в неводных средах: Сольватационный подход к описанию роли растворителя. М.: ЛЕНАНД, 2019. 304 с.
- Кузьмина И.А., Шарнин В.А., Голиков А.Н. // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84. № 6. С. 1055.
- Kuz'mina I.A., Volkova M.A., Kuz'mina K.I., et al. // J. Mol. Liq. 2019. V. 276. P. 78. DOI: 10.1016/j.molliq.2018.11.097
- Subramanian S., Kalidas C. // Electrochim. Acta. 1984. V. 29. № 6. P. 753.
- Ямпольский А.М. Электролитическое осаждение благородных и редких металлов. Л.: Машиностроение, 1971. 128 с.
- Кузьмина И.А., Шорманов В.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2000. Т. 43. № 4. С. 71.
- Пухлов А.Е., Репкин Г.И., Шарнин В.А., Шорманов В.А. // Журн. неорганической химии. 2002. Т. 47. № 8. С. 1385.
- Кузьмина И.А., Шарнин В.А., Голиков А.Н. // Журн. общ. химии. 2009. Т. 79. № 12. С. 1965.
- Семенов И.М., Репкин Г.И., Шарнин В.А. // Журн. неорганической химии. 2013. Т. 58. № 12. С. 1681.
- Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии. Т. 1. М.: Мир, 1979. 480 с.
- Дерффель К. Статистика в аналитической химии. М.: Мир, 1994. 268 с.
- Gritzner G. // Pure Appl. Chem. 1988. V. 60. № 12. P. 1743.
- Stroka J., Schneider H. // Pol. J. Chem. 1980. V. 54. № 9. P. 1805.
- Мошорин Г.В., Репкин Г.И., Шарнин В.А. // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 2. С. 215.
- Кузьмина И.А., Усачева Т.Р., Шарнин В.А. // Там же. 2012. Т. 86. № 1. С. 56.
- Hörzenberger F., Gritzner G. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1993. V. 89. № 19. P. 3557.
- Rajendran G., Kalidas C. // J. Chem. Eng. Data. 1986. V. 31. № 2. P. 226.
- Ichikawa T., Yoshida H., Li Anson S.V., Kevan L. // J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. № 16. P. 4329.
- Tsutsui Y., Sugimoto K., Wasada H., Inada Y., Funahashiet S. // J. Phys. Chem. A. 1997. V. 101. № 15. P. 2900.
- Gill D.S., Chauhan M.S. // Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge. 1984. V. 140. P. 139.
- Ozutsumi K., Kitakaze A., Iinomi M., Ohtaki H. // J. Mol. Liquids. 1997. V. 73–74. P. 385.
- Díaz-Moreno S., Muñoz-Páez A., Sánchez Marcos E. // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. № 49. P. 11794.
- Stålhandske C.M.V., Stålhandske C.I., Persson I., et al. // Inorg. Chem. 2001. V. 40. N26. P. 6684.
- Persson I., Nilsson K.B. // Inorg. Chem. 2006. V. 45. № 18. P. 7428.
- Ng K.-M., Li W.-K., Wo S.-K., et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2004. V. 6. P. 144. DOI: 10.1039/B308798K
- Пятницкий И.В. Аналитическая химия серебра. М.: Наука, 1975. 261 с.
- McPartlin M., Masson R. // ChemComm. 1967. V. 11. P. 545.
- Björk N.-O., Cassel A. // Acta Chem. Scand. 1976. V. 30A. № 4. P. 235.
- Romanov V., Siu C.-K., Verkerk U.H., et al. // J. Phys. Chem. A. 2008. V. 112. № 43. P. 10912.
- Texter J., Hastreiter J.J., Hall J.L. // J. Phys. Chem. 1983. V. 87. № 23. P. 4690.
- El Aribi H., Shoeib T., Ling Y., et al. // J. Phys. Chem. A. 2002. V. 106. N12. P. 2908.
- Фялков Ю.Я. Не только в воде. Л.: Химия, 1989. 88 с.
- Marcus Y. // J. Phys. Chem. 1987. V.91. N16. P. 4422.
- Кузьмина И.А., Шорманов В.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2000. Т. 43. № 5. С. 138.

УДК: 5444.41

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ИНДИЕМ Fe/MgAl₂O₄ КАТАЛИЗАТОРА ГИДРИРОВАНИЯ СО

© 2024 г. Г. В. Панкина^{a, b, *}, А. Н. Харланов^{a, **}, П. А. Чернавский^{a, b, c}, К. И. Маслаков^a,
А. В. Шумянцева^{a, d}

^aМосковский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Химический факультет,
Москва, 119991, Россия

^bИнститут нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, Москва, 119991, Россия

^cИнститут органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва, 119991, Россия

^dВсероссийский институт научной и технической информации РАН (ВИНТИ РАН), Москва, 125190, Россия

*e-mail: pankina5151@inbox.ru

**e-mail: kharl@kge.msu.ru

Поступила в редакцию 05.02.2024 г.

После доработки 05.03.2024 г.

Принята к публикации 11.03.2024 г.

Катализаторы Fe/MgAl₂O₄, модифицированные In, приготовлены методом совместной пропитки алюмо-магниевого шпинели растворами солей нитратов металлов. Сопоставлены данные по адсорбционным и восстановительным свойствам катализаторов магнитным методом *in situ*, методом РФЭС, методом термолитиза и методом ИК-спектроскопии адсорбированного СО. Установлено, что присутствие индия в катализаторе ингибирует процесс восстановления оксидов железа до магнетита, а также стадию удаления воды из катализаторов и процесс разложения нитратов металлов. Методом ИК-спектроскопии показано, что основными центрами адсорбции являются структуры, включающие в себя катионы Fe²⁺.

Ключевые слова: индий, Fe-нанесенные катализаторы, алюмо-магнелиевый шпинель, адсорбция, ингибирование, ИК-спектры адсорбированного СО, РФЭС, магнитный метод *in situ*

DOI: 10.31857/S0044453724110083, **EDN:** EZJSWU

Fe-содержащие катализаторы (КТ), нанесенные на высокопористые оксидные и сложные носители, традиционно применяют в процессе гидрирования СО или синтезе Фишера–Тропша (СФТ) для достижения высокой селективности по углеводородам и высокой каталитической активности [1–5]. С целью получения эффективного КТ при приготовлении используют различные подходы: подбирают оптимальную концентрацию прекурсора, варьируют состав инертного носителя (силикагеля, шпинели, оксида алюминия), модифицируют КТ незначительными количествами различных металлов [1, 6]. Что касается последнего подхода, то в зависимости от природы модификатора достигаются такие основные требования к свойствам катализаторов, как оптимальный размер частиц металла, развитая удельная поверхность и высокая способность к восстановлению. Многие металлы Периодической системы элементов выполняют роль модификаторов Fe-нанесенных катализаторов. Например, калий повышает активность и температуру начала восстановления Fe-содержащих

катализаторов, а марганец повышает адсорбционную способность СО, что способствует образованию таких активных центров реакции гидрирования СО, как χ -карбид Fe₃C₂ [6,7].

Оксид кремния и алюминия, а также их соединения наиболее часто используются в качестве носителей в металл-нанесенных катализаторах. Такие носители экологически безопасны и обладают достаточно низкой токсичностью по сравнению с другими переходными металлами [7]. Введение небольших количеств редкоземельных металлов, например, таких как La, Ce, Nd, Eu и Th, положительно сказывается на производительности Fe-содержащих катализаторов, тем не менее чрезмерное их количество может существенно понизить эффективность синтеза Фишера–Тропша [8,9].

Так, известно, что добавление La₂O₃ в состав Fe-содержащего катализатора повышает селективность по метану, подавляя при этом селективность по углеводородам C₅+[10]. В работе [11] изучали влияние La на конверсию и селективность биметаллического Fe-Co/SiO₂ катализатора

СФТ. Катализаторы состава 3.4–4.0%Fe&6.8–7.6%Co&0.63%La/SiO₂ были опробованы в лабораторном реакторе при 250°C, молярном отношении H₂/CO = 1.8 и давлении 16 бар изб. в течение 600 ч. ТПВ-анализ показал, что добавление La снижает температуру восстановления катализатора Fe-Co/SiO₂, благодаря чему практически исключается его спекание. В результате испытаний (около 4 дней) обнаружено, что катализатор, промотированный La, обладал более высокой селективностью по углеводородам и более низкой селективностью по отношению к CO₂ [11].

Способность индия в качестве химического модификатора Fe/SiO₂/K₂O-катализатора реакции СФТ сравнивали с влиянием модификатора меди [12]. Исследования проводили методами ТПВ, РФА и физической адсорбции N₂, которые показали, что индий проявляет аналогичную способность к восстановлению железа, как и медь. Однако, индий снижал степень восстановления Fe, активность и способность катализатора к адсорбции CO, эффект, который, как считается, связан с низкой температурой плавления индия, равной 321°C. Добавление индия подавляло восстановительные свойства катализатора при использовании в качестве восстановителя H₂. Примечательно, что при использовании CO в качестве восстановителя улучшилась селективность по тяжелым углеводородам. Добавление индия к мульти-промотированному катализатору уменьшило удельную площадь поверхности катализатора, что привело к снижению активности СФТ. Похоже, что и Cu, и In усиливают восстановление Fe, а низкая температура плавления In, равная 321°C, определяет низкую активность катализаторов СФТ [12].

Ряд исследований проведено с In в качестве промоторов Co- и Fe-содержащих катализаторов процесса гидрирования CO₂ в метанол и углеводороды как потенциальной технологии сокращения выбросов парниковых газов [13–15]. В этой связи требуются высокоселективные и производительные катализаторы, которые могут работать в широком диапазоне условий реакции. Например, In в тесном контакте с Co катализирует образование метанола из CO₂ с высокой селективностью (>80%) и производительностью (0.86 г CH₃O на 1г катализатора – 1ч⁻¹) при значениях величин конверсии, близких к термодинамическому равновесию, вплоть до температур 300°C и давлении 50 бар. Исследуемая система In@Co, полученная методом соосаждения, в условиях реакции претерпевает трансформацию с образованием активной фазы – активный катализатор состоит из смешанного карбида металлов (Co₃InC_{0.75}), оксида индия (In₂O₃) и металлического Co [13]. Показано, что присутствие In в количестве 3мас. % в железосодержащем катализаторе усиливает адсорбцию и повышает

конверсию CO₂ [13]. Причем, как отмечено в [15], процесс In₂O₃ → In → In₂O₃ оказывает существенное влияние на окисление и карбонизацию α-Fe в ходе предварительного восстановления и в процессе реакции гидрирования CO₂.

Стоит подчеркнуть, что на сегодняшний день отсутствует четкая классификация элементов, в частности, металлов, с позиции их промотирующего или ингибирующего действия на восстановление и реакцию гидрирования CO (СФТ). Кроме того, практически не обсуждаются возможные причины, по которым тот или иной модифицирующий элемент обладает либо промотирующим, либо ингибирующим действием.

Цель настоящей работы состояла в изучении влияния In на поверхностные, адсорбционные и магнитные свойства катализатора Fe/MgAl₂O₄ реакции гидрирования CO с применением метода магнитометрии *in situ*.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализаторов

Катализаторы готовили методом совместной пропитки носителя смесью растворов Fe(NO₃)₃ × 9H₂O и In(NO₃)₃ · 4,5H₂O из расчета постоянной концентрации железа 15 мас. %. В качестве носителя использовали алюмо-магниевою шпинель вида Al_xMg_yO_z фирмы “SASOL Germany GmbH” марки Puralox MG 30, Spinel (S) с S_{уд.} = 23м²/г и фракции с размером частиц < 0.08 мм [16, 17]. Были приготовлены образцы с содержанием In 1 и 5 мас. %. Для сравнения был приготовлен образец, не содержащий индия.

Катализаторы сушили при температуре 80°C в течение 1 ч в роторном испарителе, а затем прокаливали в токе N₂ в программируемом режиме в течение 3 ч при 450°C (объемная скорость потока азота 1200 ч⁻¹, скорость нагрева 8°C/мин). Катализаторы обозначали как Fe/S, Fe&1In/S, Fe&5In/S соответственно (S – шпинель MgAl₂O₄). Все образцы тщательно измельчали в агатовой ступке до порошкообразного состояния и отбирали фракции с размером гранул < 0.08 мм.

Дифференциально-термический анализ (ДТА/ ТГА)

Термический анализ проводили на приборе синхронного термического анализа NETZSCH STA 449 C Jupiter (“Netzsch”, Германия) в проточной инертной среде. Для исследования методом термогравиметрии высушенные при 80°C катализаторы помещали в измерительную ячейку. Скорость нагрева до температуры 600°C в токе Ar составляла 10°C/мин, интервал рабочих температур – от 40 до 600°C. Скорость потока аргона – 80 мл/ мин. Выделяющиеся в процессе термического разложения

Таблица 1. Магнитные параметры исследованных катализаторов

Катализатор	T_0 , °C, нач. восст.	$T_{\max}$, °C, пика	J , отн. ед. при $T_{\max}$	$[\text{Fe}_3\text{O}_4]$ при $T_{\max}$, %
Fe/S	325	365	4.2	100
Fe&1In/S	325	370	3.0	71
Fe&5In/S	325	—	0.7	16

газы анализировали на квадрупольном масс-спектрометре QMS403C (“Netzsch”, Германия). Диапазон сканирования — от 10 до 50 m/z . Регистрировали ионные токи, соответствующие выделению NO, NO₂, N₂O и N₂.

Низкотемпературная адсорбция азота

Структурные свойства носителей и Fe-содержащих катализаторов (удельная поверхность, удельная поверхность микропор, удельный объем микропор, средний размер пор в образцах) изучены методом низкотемпературной адсорбции азота на сорбтометре Autosorb⁻¹ (“Quantachrome”, США). Непосредственно перед проведением экспериментов образцы в количестве 0.3 г дегазировали в вакууме при 300 °C в течение 5 ч. Измерения проводили при 77 К. Расчет удельной поверхности, объема и среднего диаметра пор образцов проводили методами БЭТ и Баррета–Джойнера–Халенды (БДХ, ВЖН) по изотермам адсорбции и десорбции азота с помощью программного обеспечения анализатора. Полученные результаты представлены в табл. 1, 2.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС)

Спектры рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) получали на спектрометре Axis Ultra DLD (“Kratos Analytical”, Великобритания) с применением источника монохроматического излучения AlK_α ($h\nu = 1486.7$ эВ, 150 Вт). Энергия пропускания анализатора составляла 160 эВ для обзорных спектров и 40 эВ для спектров высокого разрешения. Образцы наносили на двустороннюю адгезионную ленту. Для компенсации заряда образцов использовали нейтрализатор, а энергетическую калибровку спектров проводили по линии $\text{Al}2p$, положение которой было принято равным 74.4 эВ. Спектры высокого разрешения разделяли на компоненты с помощью программного обеспечения CasaXPS2.3.25.

ИК-спектральное исследование

Инфракрасные спектры диффузного отражения (ИК ДО) регистрировали на ИК-фурье-спектрометре EQUINOX 55/S (Bruker, Германия).

Таблица 2. Структурные свойства катализаторов

Катализатор	$S_{\text{БЭТ}}$, $\text{см}^2/\text{г}$	$V_{\text{пор}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	$D_{\text{пор}}$, нм
Fe/S	25	0.2	25.0
Fe&1In/S	39	0.2	6.2
Fe&5In/S	43	0.2	5.0

Порошкообразную фракцию исследуемого образца помещали в кварцевую ампулу с окошком из CaF_2 и прокаливали при температуре 400 °C (1 ч на воздухе и 2 ч под вакуумом не ниже 5×10^{-5} Торр). Газообразный СО очищали перепусканием через ловушку с жидким азотом и длительно выдерживали над прокаленным цеолитом. Дифференциальные спектры адсорбированного СО получали вычитанием фонового спектра из экспериментального спектра образца, содержащего адсорбированный СО, с последующей коррекцией базовой линии в программе OPUS6.0 (Bruker). Для улучшения качества малоинтенсивных спектров осуществляли цифровое вычитание шума.

Температурно-программируемое восстановление в 5% H_2/Ar (ТПВ)

Температурно-программируемое восстановление образцов водородом проводили на установке КЛ-1. Исследуемый образец помещали в кварцевую трубку (проточный кварцевый реактор), находящуюся в трубчатой печи, и нагревали в режиме ТПВ. В экспериментальной установке использовали детектор по теплопроводности. По изменению теплопроводности регистрировали изменение концентрации H_2 в потоке смеси 5% H_2/Ar , вызванное процессом восстановления, причем смесь первоначально очищали от H_2O и O_2 . Поток с постоянной скоростью 30 мл/мин пропускали через реактор с образцом массой 40 мг и скоростью нагрева 10 °C/мин. На выходе поток газа осушали. Изменение концентрации H_2 пропорционально скорости восстановления КТ, а $T_{\max}$ спектров чувствительны к малым изменениям химического состава, что определяет эффективность метода при исследовании роли добавок и промоторов.

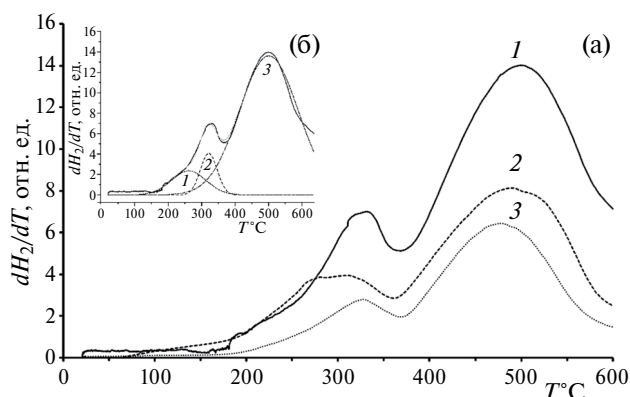


Рис. 1. Температурно-программируемое восстановление в газовой смеси 5% H_2/Ar и зависимости скорости поглощения водорода $d\text{H}_2/dT$ от температуры Fe-содержащих катализаторов (а): 1 – Fe/S, 2 – Fe&1In/S и 3 – Fe&5In/S, аппроксимация экспериментального профиля Гауссовыми пиками на примере образца Fe/S (б).

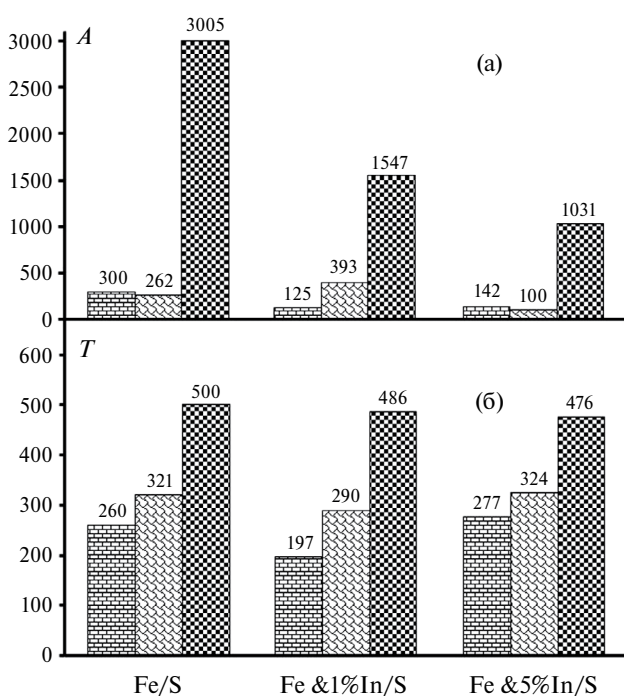


Рис. 2. Расчетные параметры Гауссовых составляющих в спектрах ТПВ в газовой смеси 5% H_2/Ar катализаторов Fe/S, Fe & 1In/S и Fe&5 In/S: а – площади 1–3 пиков А в отн. ед., б – температуры максимумов 1–3 пиков $T_{\max}$ в °С.

Магнитометрические измерения *in situ*

Одна из разновидностей магнитометрического метода – температурно-программируемое

восстановление в газовой смеси 5% H_2/Ar (ТПВ) с одновременной регистрацией намагниченности. Образцы исследовали на оригинальном вибрационном магнитометре в режиме *in situ*, что позволяло измерять намагниченность ферромагнитных компонентов, образующихся в ходе химических превращений [18].

Как известно, железо обладает значительным магнитным моментом, обуславливающим намагниченность образцов. В ходе восстановления при изменении температуры (Т) во времени намагниченность (J) изменяется, что позволяет следить за динамикой процесса восстановления во времени (dJ/dT) при линейной зависимости температуры от времени. При этом величина фиксируемой намагниченности пропорциональна концентрации ферромагнетика.

Катализаторы массой 20 мг восстанавливали в токе газовой смеси 5% H_2/Ar в измерительной ячейке вибрационного магнитометра при нагреве до температуры 600°C и скорости нагрева 10°C/мин. Предварительно проводили тонкую очистку водорода от следов воды и кислорода. Ячейка вибрационного магнитометра представляла собой проточный кварцевый микрореактор объемом 0.3 см³, позволяющий изучать топохимические превращения в условиях *in situ* [18]. Исследуемый образец неподвижно фиксировали между двумя мембранами из пористого кварца и при нагреве непрерывно с частотой 1 Гц регистрировали изменения намагниченности. Перед каждым экспериментом магнитометр калибровали по эталону – образцу железа марки “ос.ч.”. Образцы восстанавливали до постоянного значения намагниченности, что означало окончание процесса.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 приведены профили ТПВ, т.е. зависимости скорости поглощения водорода $d\text{H}_2/dT$ от температуры в токе газовой смеси 5% H_2/Ar для катализаторов Fe/S, Fe&1In/S и Fe&5In/S. Экспериментальная кривая образована суперпозицией пиков, отвечающих процессам восстановления по схеме для нанесенных систем: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ [18, 19]. С помощью аппроксимации экспериментальных кривых Гауссовыми пиками [20] показано присутствие трех пиков. Из этих данных были вычислены $T_{\max}$ пиков и соответствующие им интегральные интенсивности (площади), представленные на рис. 2. Моделирование показало, что в диапазоне температур 120°C – 300°C присутствует пик (рис. 1б), который не проявляется в явном виде на экспериментальных зависимостях (рис. 1а).

Из данных на рис. 2б видно, что введение индия приводит снижению $T_{\max}$ третьего пика на 14–24°C. Температуры максимумов первого и второго

пика для образца Fe&1In/S снижаются по отношению к $T_{\max}$ не модифицированного образца и остаются близкими в пределах ошибки моделирования для образца Fe&5In/S. Интегральная интенсивность основного третьего пика, пропорциональная количеству вступившего в реакцию водорода, для индий-содержащих образцов в 2–3 раза ниже по отношению к не модифицированному образцу. Сложная форма кривой ТПВ для образца Fe&1In/S в диапазоне температур 200–350°C неоднозначно аппроксимируется двумя гауссовыми составляющими, что могло привести к занижению интегральной интенсивности первого пика и завышению интегральной интенсивности второго. Если сравнивать данные для образцов Fe/S и Fe&5In/S, для которых задача аппроксимации имеет однозначное решение, видно, что введение индия приводит к уменьшению скорости поглощения водорода в температурном диапазоне первого и второго пиков.

Магнитометрический метод *in situ* применен для выявления влияния присутствия In на восстановительную способность железа. При помощи метода магнитометрии можно охарактеризовать процессы, протекающие как на поверхности, так и в объеме катализатора, а также определять количественное содержание магнитных фаз, так как намагниченность образца пропорциональна их массе. На рис. 3а приведены зависимости намагниченности J от температуры T при восстановлении катализаторов в газовой смеси того же состава 5% H_2/Ar . Сопоставление магнитометрических данных с зависимостями скорости поглощения водорода dH_2/dT от температуры (рис. 2б) показало, что в температурном интервале, соответствующем 1-му пику ТПВ (200–320°C), не наблюдается изменения намагниченности. В температурном интервале, соответствующем второму пику ТПВ (250–400°C) в области температур выше 320°C наблюдается рост намагниченности образца. В области третьего пика (350°C и выше) наблюдается выход намагниченности на максимум, падение намагниченности в интервале температур 390–420°C для образцов Fe/S и Fe&5In/S и последующий быстрый рост намагниченности в области более высоких температур. Как упоминалось выше [18,19], восстановление гематита в нанесенных системах происходит по схеме: $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$ (ферромагнетик) $\rightarrow$ $FeO \rightarrow Fe$ (ферромагнетик). Полученные нами данные позволяют сделать предположение, что первый пик соответствует появлению зародышей магнетита Fe_3O_4 в гематите Fe_2O_3 . Второй пик обусловлен ростом зародышей и образованием фазы магнетита. При накоплении достаточного количества магнетита и достижения его частицами определенного размера у образца появляется намагниченность, превышающая порог обнаружения прибора. Максимум намагниченности по температуре близок

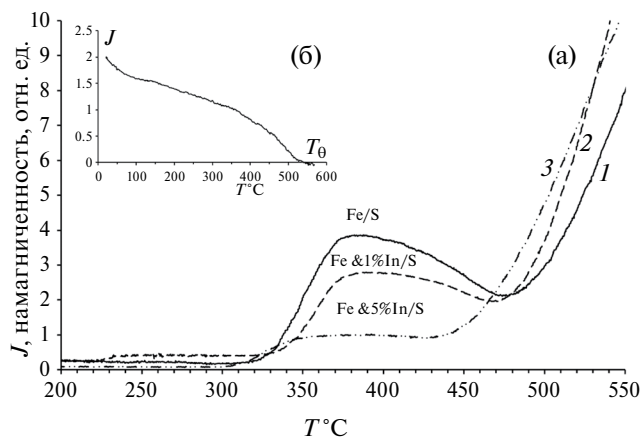


Рис. 3. Температурно-программируемое восстановление (а) в газовой смеси 5% H_2/Ar с регистрацией намагниченности *in situ*: 1 – Fe/S, 2 – Fe&1In/S и 3 – Fe&5In/S, б – термомагнитная кривая в аргоне для образца Fe&5In/S, предварительно восстановленного до 400°C в смеси 5% H_2/Ar .

к температуре окончания второго пика ТПВ. Третий пик ТПВ обусловлен несколькими процессами. Снижение намагниченности в диапазоне температур 390–470°C для образцов Fe/S и Fe&1In/S может быть обусловлено двумя процессами – распадом магнетита с образованием немагнитного вюстита FeO и снижением намагниченности при приближении температуры к температуре Кюри. В интервале температур выше 430°C наблюдается быстрый рост намагниченности, обусловленный накоплением металлического железа. Очевидно, что третий пик на кривой ТПВ является суперпозицией пиков, соответствующих распаду магнетита и образования железа, однако форма экспериментальных кривых не позволяет однозначно аппроксимировать этот диапазон температур более, чем одним модельным пиком.

Интересно, что для образца Fe&5In/S участка падения намагниченности не наблюдается, т.е. в интервале температур 350–430°C наблюдается плато. Для того, чтобы подтвердить присутствие фазы магнетита Fe_3O_4 в интервале температур 350°C – 450°C, образец Fe&5In/S нагревали до 400°C в смеси 5% H_2/Ar , затем охлаждали до комнатной температуры и, заменив смесь на чистый Ar, снимали термомагнитную кривую (ТМК) с целью определения температуры Кюри T_0 магнетита. Из кривой на рис. 3б следует, что T_0 составляет 553°C. Известно, что размеры магнитоупорядоченных наночастиц магнетита (дисперсность) влияют на величину температуры Кюри Fe_3O_4 , равную для массивного магнетита 572°C. При этом, чем меньше частицы по размеру, тем больше толщина поверхностного слоя, в котором имеются значительные нарушения регулярной структуры магнетита

и тем меньше температура Кюри [20–22]. Измеренная температура Кюри позволяет нам сделать заключение о присутствии магнетита в образце в мелкодисперсной форме. Очевидно, что при постоянной концентрации магнетита должно было бы наблюдаться падение намагниченности при приближении к температуре Кюри. Поэтому мы полагаем, что в системе продолжается образование магнетита, которое компенсирует распад магнетита с формированием вюстита и падение намагниченности при приближении к температуре Кюри. Таким образом, по нашему мнению, присутствие 5мас. % In тормозит образование магнетита, что расширяет диапазон температур, в котором происходит накопление магнетита, в сторону высоких температур.

С учетом массы навески 20 мг и величины удельной намагниченности магнетита, равной 80 (эл. магн. ед./г), по намагниченности насыщения рассчитано содержание магнетита в катализаторе Fe&5In/S. Оно составило 0.46 мг или 2.3%. Это подтверждает вывод, что присутствие индия в составе железосодержащего катализатора ингибирует процесс образования магнетита. Данные табл. 1, в которой приведены магнитные параметры изученных катализаторов, также подтверждают этот вывод. Намагниченность в присутствии индия при $T_{\max}$ падает с 4.3 до 0.7 отн. ед. и если допустить максимальную степень восстановления для Fe/S до магнетита, равную единице, то для Fe&5In/S она уменьшается почти в 6 раз (рис. 3а, табл. 1).

Хотя модифицирование индием заметно ингибирует процесс восстановления гематита до магнетита, но, судя по близким величинам намагниченности образцов при 550°C (рис. 2а), не оказывает влияние на степень восстановления до железа.

В табл. 2 приведены текстурные данные изученных КТ, полученные методом низкотемпературной адсорбции N_2 . Увеличение удельной поверхности более чем в 1.5 раза указывает на формирование развитой поверхности нанесенного оксида железа в присутствии индия. При этом рост $S_{\text{уд}}$ сопровождается уменьшением среднего размера пор носителя с 25 нм до 5 нм при переходе от Fe/S к Fe&5In/S. Модифицирование индием влияет на текстуру и удельную поверхность нетривиальным образом. Увеличение поверхности мы объясняем формированием “рыхлой” структуры, состоящей из агломератов оксида железа на поверхности шпинели. Естественным образом можно было бы ожидать закрытия части мелких пор нанесенной фазой и, следовательно, увеличения среднего размера пор, но в нашем случае происходит обратный эффект. При этом за счет нанесения железа сужаются устья пор. Другим механизмом может быть образование новых пор в нанесенном оксиде железа. Объем новых пор компенсирует в пределах ошибки убыль объема пор шпинели. Это, несомненно,

является интересным моментом для дальнейших исследований.

Для изучения динамики процессов, происходящих при приготовлении катализаторов, использовали метод термогравиметрии с масс-спектропическим анализом выделяющихся газов. Данные термического анализа представлены на рис. 4а и в табл. 3. Из этих данных следует, что при разложении образцов имеет место два характерных пика для всех катализаторов. По виду кривой ДСК в образцах первый ярко выраженный пик относится к эндотермическому эффекту, связанному с удалением адсорбированных и химически связанных молекул воды и сопутствующей потерей массы. Менее выраженный второй пик, относится к экзотермическому эффекту разложения нитратов железа и индия, сопровождающийся выделением NO_2 , N_2O , NO и N_2 . Из литературных данных [23] известно, что разложение чистого нитрата индия начинается в интервале температур 50°C – 195°C (разлагается только 15%) и далее процесс продолжается и завершается при температуре 500°C. По мере увеличения содержания In в образце наблюдается рост T окончания стадии удаления воды из катализаторов с 151 до 177°C. А температуры окончания разложения нитратов металлов также растут: для Fe/S – 340.7°C, Fe&1In/S – 375, 6°C и Fe&5In/S – 384.1°C (табл. 3.).

На рис. 4б–г представлены зависимости ионного тока от температуры для Fe/S, Fe&1In/S, и Fe&5In/S. Результаты, приведенные в табл. 4, показали, что при введении индия в КТ ионный ток N_2O не изменяется и $T_{\max}$ незначительно, ток NO_2 изменяется существенно и $T_{\max}$ заметно, а ток NO – в 1.5–2 раза и при этом $T_{\max}$ смещается в сторону увеличения (табл. 4). По данным ДТГ (на рис. 4 не приведены) можно сделать вывод о том, что в нанесенных системах в присутствии индия наблюдается торможение процесса удаления химически связанной воды, а также стадии разложения нитратов индия и железа или их ингибирование. На основании ионных зависимостей от температуры отмечено некоторое замедление выделения газов, хотя имеет место тенденция роста количеств выделяющихся газов, видимо, за счет большего первоначального количества нитрата индия. Остаточная масса образцов в результате процесса термоллиза падает с 78% для Fe/S до 73% для Fe&5In/S. (табл. 3).

Спектры РФЭС образцов приведены на рис. 5а–в. В обзорных спектрах индий содержащих катализаторов (рис. 5а) при энергии связи около 450 эВ наблюдается дублет 3d линий индия. Спектры высокого разрешения линий элементов приведены на рис. 5а, б. Fe2p- РФЭС-спектры образцов (рис. 5б) как по энергии связи, так и по присутствию характерных спутников, типичны для Fe^{3+} в составе оксидов железа. Однако, по

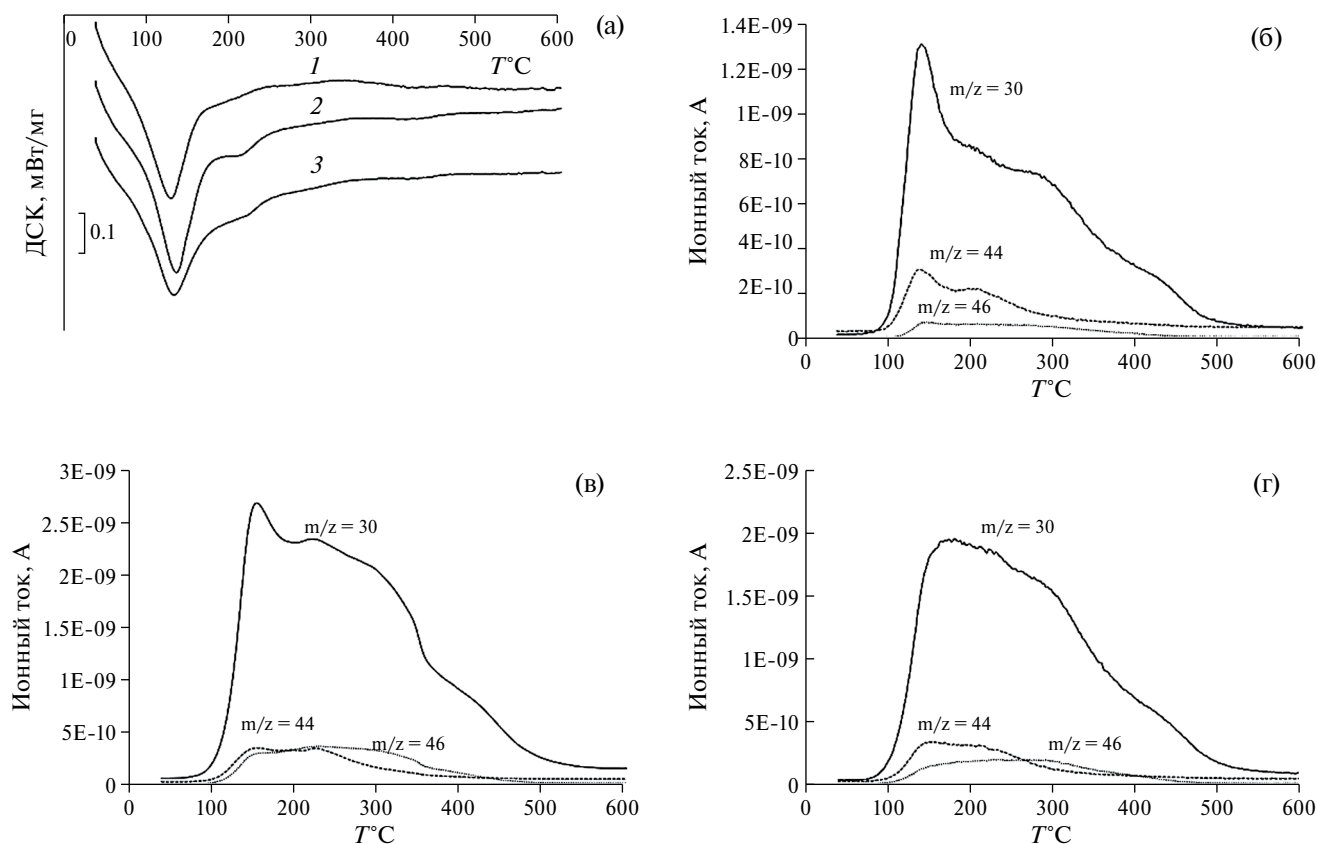


Рис. 4. Кривые ДСК (а) для образцов: 1 – Fe/S, 2 – Fe&1In/S, 3 – Fe&5In/S; ионные токи для $m/z = 30$ (NO⁺), $m/z = 44$ (N₂O⁺), $m/z = 46$ (NO₂⁺), б – Fe/S, в – Fe&1In/S и г – Fe&5In/S.

Таблица 3. Данные термического анализа

Образец	Пик ДТА, °C	Пик 1 ДТГ, °C	Пик 2 ДТГ, °C	Δm , %	T_1 , °C	T_2 , °C	m , %
Fe/S	131.2	126.5	182.0	11.4 + (2.32)	151.0	340.7	78.33
Fe&1In/S	137.6	133.0	215.8	15.5 + (4.93)	155.4	375.6	74.88
Fe & 5In/S	135.4	128.9	220.0	15.4 + (4.32)	177.0	384.1	73.12

Обозначения: T_1 – температура окончания удаления воды, T_2 – температура окончания разложения, Δm – потеря массы, m – остаточная масса.

Таблица 4. Ионные токи в максимумах пиков

Образец	$I(\text{NO}^+) \times 10^9$, А	T_{max} , °C	$I(\text{N}_2\text{O}^+) \times 10^{10}$, А	T_{max} , °C	$I(\text{NO}_2^+) \times 10^{10}$, А	T_{max} , °C
Fe /S	1.3	144	3.0	141	0.68	145
Fe&1In /S	2.7	158	3.6	159	3.58	160
Fe & 5In/S	1.94	176	3.3	160	2.0	297

сравнению со спектрами In-содержащих образцов, в спектре не содержащего индия Fe/S наблюдается плечо со стороны меньших энергий связи, что указывает на присутствие Fe²⁺. При значении энергии

связи 704 эВ в спектрах наблюдается линия In3p_{3/2} (рис. 5в).

По предложенной в [24] методике для определения долей железа в различных степенях окисления

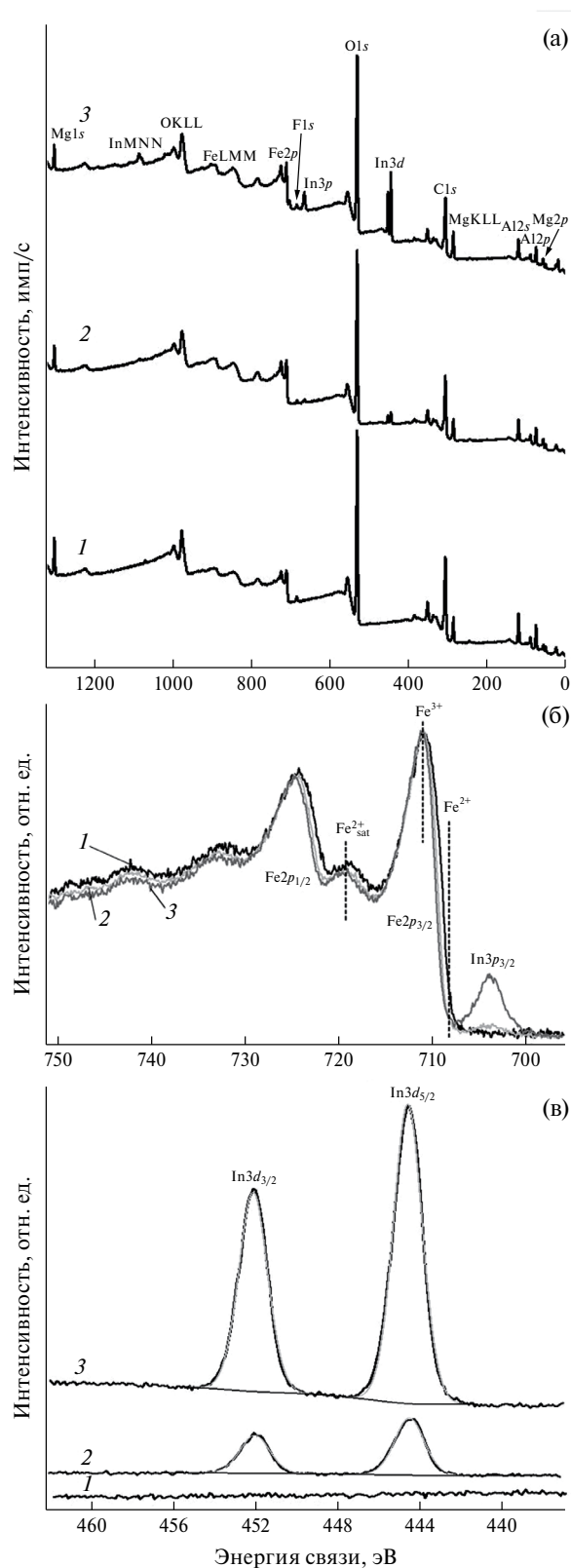


Рис. 5. Обзорные РФЭС-спектры (а), нормированные Fe2p-РФЭС-спектры (б), In3d-РФЭС- спектры (в) образцов: 1 – Fe/S, 2 – Fe&1%In/S, 3 – Fe&5%In/S.

Fe2p, РФЭС-спектры катализаторов были разложены на синтетические компоненты, соответствующие катионам Fe^{2+} и Fe^{3+} . Результаты этого анализа следующие: доли атомов Fe^{2+} составили 11, 1 и 0 ат. %, доли атомов Fe^{3+} составили 89, 99 и 100 ат. % для Fe/S, Fe&1In/S и Fe&5In/S соответственно, что подтверждает присутствие Fe^{2+} в образце Fe/S (табл. 5). Поскольку погрешность определения долей железа в различных окисленных состояниях оценивается приблизительно $\pm 5\%$, доля двухвалентного железа равная 1% в образце Fe&1In/S находится ниже достоверного предела обнаружения. Энергии связи РФЭС линий металлов приведены в табл. 5. Алюминий, магний и индий находятся на поверхности образцов в характерных для них степенях окисления +3, +2 и +3 соответственно.

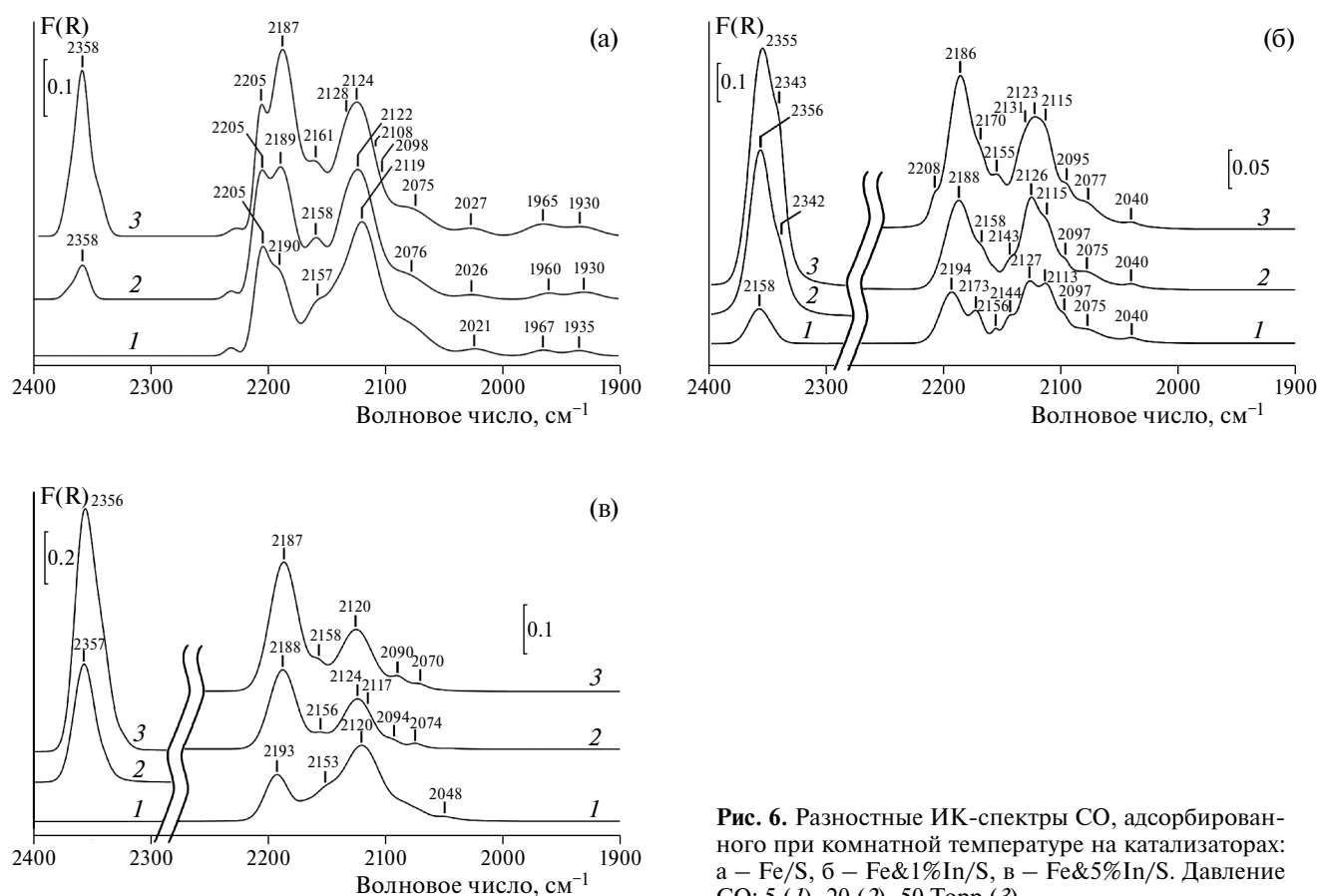
Таким образом, присутствие индия тормозит восстановление катионов железа Fe^{3+} до Fe^{2+} в условиях вакуума. Эти данные согласуются с данными ТПВ и магнитометрии о замедлении в присутствии индия процессов восстановления гематита до магнетита и далее до вюститита в более жестких условиях восстановления.

Для определения структурного и электронного состояния катионов и атомов железа на поверхности был использован метод ИК-спектроскопии адсорбированного СО. Использование СО в качестве молекулы-зонда позволяет дифференцировать катионы в различной степени окисления, определять их электроноакцепторные свойства и оценивать их координационное окружение. После длительной экспозиции на воздухе основной железосодержащей фазой является оксид железа Fe_2O_3 . Однако, согласно данным литературных источников [25–27], катионы Fe^{3+} не образуют карбонильных комплексов, т.к. эти катионы находятся в координационно насыщенном состоянии и не способны образовывать устойчивых при комнатной температуре комплексов с молекулами со слабыми электронно-донорными свойствами. Поэтому наблюдаемые в высокочастотной области спектра полосы поглощения относятся к карбонильным комплексам с координационно ненасыщенными (КН) катионами Fe^{2+} .

На рис. 6а приведены разностные ИК-спектры СО, адсорбированного при комнатной температуре и давлениях 5, 20 и 50 Торр на поверхности катализатора Fe/S. Спектры образованы суперпозицией нескольких групп полос поглощения (ПП). В высокочастотной области спектра наблюдается суперпозиция, образованная ПП 2205 см^{-1} карбонильных комплексов с изолированными катионами Fe^{2+} [25], $2190\text{--}2187\text{ см}^{-1}$ отвечающая линейной форме адсорбции СО на структурах типа $[\text{FeOFe}]^{2+}$ [28]. Полоса $2157\text{--}2161\text{ см}^{-1}$ может быть отнесена к трикарбонильным формам адсорбции на катионах железа, входящих в алюминат железа [28, 29]. В низкочастотной области спектра наблюдается интенсивная суперпозиция нескольких ПП

Таблица 5. Энергии связи, соответствующие им степени окисления, и доли атомов железа в различных степенях окисления на поверхности образцов по данным РФЭС

Спектр	Энергия связи линий металлов, эВ / Доли атомов железа в различных степенях окисления на поверхности образцов по данным РФЭС, %			Степень окисления
	Fe/S	Fe&1In/S	Fe&5In/S	
Fe2p _{3/2}	709.2 / 11 710.7 / 89	709.3 / 1 710.8 / 99	0 / 0 711.0 / 100	Fe ²⁺ Fe ³⁺
In3d _{5/2}	—	444.5	444.6	In ³⁺
Al2p	74.4	74.4	74.4	Al ³⁺
Mg2p	50.0	50.0	50.1	Mg ²⁺

**Рис. 6.** Разностные ИК-спектры СО, адсорбированного при комнатной температуре на катализаторах: а – Fe/S, б – Fe&1%In/S, в – Fe&5%In/S. Давление СО: 5 (1), 20 (2), 50 Торр (3).

с максимумом при 2119–2124 см⁻¹. Полоса 2119–2124 см⁻¹ может быть отнесена к адсорбции СО на структурах типа Fe²⁺–О в окружении атомов металлического железа [29]. Одновременно можно выделить небольшой вклад ПП 2128–2130 см⁻¹, относимой к тетракарбонильным формам адсорбции на катионах Fe⁺, стабилизированных карбонильным окружением [30, 31]. На склоне интенсивной ПП 2119–2124 см⁻¹ может быть выделен слабый вклад ПП 2108 и 2098 см⁻¹, которые также могут быть отнесены к адсорбции на кластерах типа Fe²⁺–О

в окружении атомов Fe⁰, по-видимому, отличающихся локальным окружением [31]. Малоинтенсивная ПП при 2075 см⁻¹ соответствует адсорбции СО на структурах типа Fe⁰–О, а 2021–2027 см⁻¹ – к адсорбции на атомах Fe⁰ [29]. Наблюдается также вклад ПП субкарбонильных форм адсорбции СО с частотами 1960–1967 и 1930–1935 см⁻¹ [25].

Таким образом основной формой железа, образующей связь с СО, являются катионы Fe²⁺ как на поверхности оксида (ПП 2205–2187 см⁻¹) так

и на поверхности зародышей металлической фазы (ПП 2119–2098 см^{-1}). Вклад комплексов с атомами железа Fe^0 незначителен.

Согласно данным РФЭС на поверхности образцов $\text{Fe}\&1\text{In}/\text{S}$ и $\text{Fe}\&5\text{In}/\text{S}$ концентрация катионов Fe^{2+} крайне незначительна, поэтому можно было бы ожидать отсутствие центров адсорбции CO на этих системах. Однако в условиях термовакuumной обработки формируются электроноакцепторные центры, способные образовывать комплексы с CO .

Введение 1% индия способствует возникновению структурной неоднородности поверхности и появлению новых центров адсорбции CO и, как следствие, появлению новых ПП в спектре. Спектр адсорбированного на поверхности системы $\text{Fe}\&1\text{In}/\text{S}$ монооксида углерода в высокочастотной области образован суперпозицией полос 2208 см^{-1} комплексов с изолированными катионами Fe^{2+} , ПП 2184–2186 см^{-1} линейной формы адсорбции на кластерах $[\text{FeOFe}]^{2+}$, ПП 2170–2173 см^{-1} ди- или три-карбонильной формы адсорбции на структурах типа $[\text{FeO}]^{2+}$ [28] и 2156–2158 см^{-1} три-карбонильной формы адсорбции на катионах железа, входящих в состав алюмината. В низкочастотной области спектра наблюдается суперпозиция ПП, в которой наиболее интенсивной является ПП 2123–2127 см^{-1} , отвечающая адсорбции CO на структурах типа $\text{Fe}^{2+}-\text{O}$ в окружении атомов Fe^0 . В то же время существенный вклад, особенно при малых давлениях CO , вносит ПП 2113–2115 см^{-1} , в виде плеча проявляется ПП 2095–2097 см^{-1} . Эти две ПП мы также относим к адсорбции на структурах $\text{Fe}^{2+}-\text{O}$ в окружении атомов Fe^0 , отличающихся локальным окружением. Присутствуют также ПП 2075–2077 см^{-1} , отвечающая адсорбции на структурах типа Fe^{2+} в окружении атомов Fe^0 .

Природа ПП 2143–2144 и 2040 см^{-1} является дискуссионной. Полосу 2143–2144 см^{-1} мы относим к три-карбонильной форме адсорбции на катионах Fe^{2+} , аналогичной адсорбции на алюминате железа, тогда как ПП 2040 см^{-1} – к адсорбции CO на структурах вида Fe^0-O в окружении атомов Fe^0 [29].

В сравнении с немодифицированным образцом можно отметить, что интенсивность ПП примерно в 2 раза ниже, что обусловлено ингибирующим действием индия по отношению к восстановлению катионов железа Fe^{3+} до Fe^{2+} . Кроме этого, в спектре отсутствуют ПП субкарбонильных форм адсорбции с частотами ниже 2000 см^{-1} , характерных для адсорбции на металлических частицах. Одновременно наблюдается ПП 2040 см^{-1} комплексов с атомами железа в координационную сферу которых входит кислород, но, в то же время отсутствует наблюдавшаяся на не модифицированном образце ПП 2020 см^{-1} , характерная для адсорбции на атомах железа, в координационной сфере которых присутствуют только атомы железа.

На поверхности образца $\text{Fe}\&5\text{In}/\text{S}$ центры адсорбции значительно однороднее, чем на поверхности системы $\text{Fe}\&1\text{In}/\text{S}$. Спектр образован суперпозицией ПП 2193–2187 см^{-1} линейной формы адсорбции на кластерах $[\text{FeOFe}]^{2+}$, 2153–2158 см^{-1} три-карбонильной формы адсорбции на катионах железа, входящих в состав алюмината, суперпозиция ПП 2120–2124 и 2090–2094 см^{-1} с небольшим вкладом ПП 2117 см^{-1} отвечающая адсорбции CO на структурах типа $\text{Fe}^{2+}-\text{O}$ в окружении атомов Fe^0 и ПП 2048 см^{-1} адсорбции CO на структурах вида Fe^0-O в окружении атомов Fe^0 . Следует отметить форму ПП 2193–2187 и 2120–2124 см^{-1} близкую к симметричной, что указывает на незначительную интенсивность других пп с близкими частотами. Интересной особенностью является понижение интенсивности ПП 2120 см^{-1} при экспозиции в атмосфере CO со ступенчатым повышением давления с 5 до 50 Торр, при этом не наблюдается роста ПП, связанных формами адсорбции на металлическом железе. Очевидно, что происходит окисление поверхности и эволюция кластеров типа $\text{Fe}^{2+}-\text{O}$ в окружении атомов Fe^0 к структурам типа $[\text{FeOFe}]^{2+}$.

Таким образом, введение индия приводит к подавлению части центров адсорбции CO . При этом на поверхности индий-содержащих образцов практически полностью подавляются центры, связанные с атомами Fe^0 в окружении атомов Fe^0 на поверхности металлических частиц (или кластеров со структурой металла), однако присутствуют центры, связанные с катионами Fe^{2+} в окружении атомов Fe^0 и центры Fe^0 , в координационную сферу которых входят атомы кислорода. Косвенно это указывает на частичное восстановление железа в процессе термовакuumной обработки, но на поверхности формируются лишь небольшие кластеры со структурой металлической фазы. При этом в качестве центров адсорбции выступают или атомы, в координационной сфере которых присутствует кислород, или катионы железа Fe^{2+} . Формирования поверхности металлической фазы не происходит. В области 2342–2358 см^{-1} наблюдается полоса координированного поверхностью CO_2 , образовавшегося в результате реакции CO с кислородом поверхности. Согласно [25] образование CO_2 возможно в результате взаимодействия адсорбированного CO с кислородом гидроксильных групп. Введение In способствует росту окислительной способности поверхности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Данные ТПВ и магнитометрии *in situ* показали, что индий выступает ингибитором процессов восстановления гематита до магнетита и последующего процесса образования вюститита. Концентрация магнетита в образце, содержащем 5мас. % In в 6

раз ниже, чем в образце в отсутствие индия. Однозначно вывод о ингибирующем действии индия на стадию восстановления до металлического железа сделать нельзя, поскольку наблюдаемые намагниченности всех КТ при температуре завершения процесса восстановления 550°C не сильно отличаются друг от друга (рис. 3а). Смещение профилей ТПВ в сторону меньших температур и, особенно, значительное уменьшение скорости поглощения H_2 (рис. 1а) при модифицировании КТ индием свидетельствует об изменении протекания процесса восстановления. Подтверждением этого вывода является появление плато в зависимости намагниченности от температуры для образца с 5мас. % In и существенное уменьшение количества фазы магнетита (рис. 3а, кривая 3). Мы предполагаем одновременное образование вюстита и магнетита в этой области температур, однако, присутствие вюстита, не обладающего намагниченностью, трудно установить из-за его термодинамической неустойчивости.

На основании результатов ДТА/ДТГ сделан вывод о том, что в Fe-нанесенных системах в присутствии In наблюдается торможение процесса удаления кристаллизационной и химически связанной воды, а также разложения нитратов индия и железа.

По данным РФЭС присутствие In препятствует восстановлению катионов Fe^{3+} на поверхности до Fe^{2+} в слабо восстановительных условиях (вакуум). В то же время в более жестких условиях восстановления (термовакuumная обработка) на поверхности In-содержащих систем формируются центры адсорбции, связанные с Fe^{2+} . Ингибирующее действие индия проявляется в том, что количество таких центров на In-содержащих системах 2 раза ниже по сравнению с не модифицированным образцом. Сопоставление данных метода РФЭС с результатами магнитометрии показало, что как по данным метода магнитометрии (объемного метода), так и метода РФЭС (поверхностного метода), для In-содержащих КТ происходит торможение процесса восстановления гематита до магнетита, а возможно и термодинамически неустойчивого в условиях эксперимента вюстита. Присутствие In также препятствует образованию металлических частиц на поверхности КТ.

Таким образом, результаты, полученные методом ТПВ, магнитным методом *in situ*, методом РФЭС и методом ИК-спектроскопии показали сопоставимые результаты по влиянию индия на восстановление активной фазы катализаторов. Модифицирование индием заметно ингибирует процесс восстановления гематита до магнетита, но не оказывает значимого влияния на процесс восстановления до железа.

Работа выполнена с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы

развития Московского университета при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках Госбюджетной темы: “Физикохимия поверхности, адсорбция и катализ” AAA-A21-121011990019-4.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Khodakov A.Y., Chu W., Fongarland P. // Chem. Rev. 2007. V. 107. P. 1692.
2. Qi Z.Y., Chen L.N., Zhang S.C. et al. // Appl. Catal. A Gen. 2020. V. 602. P. 117701.
3. Zhang Q., Kang J., Wang Y. // ChemCatChem. 2010. V. 2. P. 1030.
4. Liu Q.-Y., Shang C., Liu Z.-P. // J. Phys. Chem. Lett. 2022. V. 13. № 15. P. 3342.
5. Liu B., Li W., Zheng J. et al. // Catal. Sci. Technol. 2018. V. 8. P. 5288.
6. Girardon J.S., Quinet G., Griboval-Cocstant A. et al. // J. Catal. 2007. V. 248. P. 143.
7. Fujimori S., Inoue S. // J. Am. Chem. Soc. 2022. V. 144. № 5. P. 2034.
8. Zhou X.-L., Felcher G.P., Chen S.-H. // Phys. B. 1991. V. 173. № 1–2. P. 167.
9. Han W., Wang L., Li Z. et al. // Appl. Catal. A. 2019. V. 572. P. 158.
10. Zhao L., Liu G., Jinlin L.I. // Chin. J. Catal. 2009. V. 30. P. 637.
11. Abbasi A., Ghasemi M., Sadighi S. // Bull. Chem. React. Eng. Catal. 2014. V. 9. № 1. P. 23.
12. Hexana W.M., Coville N.J. // Appl. Catal. A: General. 2010. V. 377. № 1–2. P. 150.
13. Bavykina A., Yarulina I., Al Abdulghani A.J. et al. // ACS Catal. 2019. V. 9. № 8. P. 6910.
14. Martin O., Martin A.J., Mondelli C. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2016. V. 55. P. 6261.
15. Lin J., Li B., Cao J. et al. // J. of CO₂ Utilization. 2022. V. 65. P. 102243.
16. Панкина Г.В., Харланов А.Н., Чернавский П.А. // Журн. физ. химии. 2023. Т. 97. № 3. С. 61.
17. Панкина Г.В., Шумянец А.В., Черняк С.А., Лунин В.В. // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 5. С. 665.
18. Чернавский П.А., Панкина Г.В., Лунин В.В. // Успехи химии. 2011. Т. 80. С. 605.
19. Chernavskii P.A., Kazak V.O., Pankina G.V. et al. // ChemCatChem. 2016. V. 8. N2. P. 390.
20. Kiatphuengporn S., Jantaratana P., Limtrakul J., Chareonpanich M. // Chem. Eng. J. 2016. V. 306. P. 866.
21. Николаев В.И., Шипилин А.М. // Физика твердого тела. 2003. Т. 45. № 6. С. 1029.
22. Dormann J.L., Fiorani D. Magnetic properties of fine particles. North-Holland, Amsterdam. 1992. P. 255.

23. *Sonsupap S., Swatsitang E., Maensiri S., Wongsaprom K.* // Chiang Mai J. Sci. 2015. V. 42. № 3. P. 752.
24. *Lokteva E.S., Shishova V.V., Maslakov K.I. et al.* // Applied Surface Science. 2023. V. 613. P. 156022.
25. *Davydov A.* Molecular spectroscopy of oxide catalyst surfaces. Wiley. 2003. 668 p.
26. *Angell C., Schaffer P.C.* // J. Phys. Chem. 1966. V. 70. P. 1413.
27. *Ballivet-Tkatchenko D., Coudurier G.* // Inorg. Chem. 1979. V. 18. P. 558.
28. *Couble J., Bianchi D.* // Applied Catalysis A: Gen. 2011. V. 409–410. P. 28.
29. *Wielers A.F.H., Kock A.J.H.M., Hop C.E.C.A. et al.* // J. Catal. 1989. V. 117. P. 1.
30. *Mihaylov M., Ivanova E., Chakarova K. et al.* // Applied Catalysis A: Gen. 2011. V. 391. P. 3.
31. *Fellah M.F.* // J. Phys. Chem. C. 2011. V. 115. P. 1940.

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ЦЕФТРИАКСОНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2024 г. М. Р. Сизых^а, А. А. Батоева^а, К. Д. Алексеев^а

^аБайкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ, Россия

*e-mail: marisyz@mail.ru

Поступила в редакцию 18.01.2024 г.

После доработки 09.02.2024 г.

Принята к публикации 12.02.2024 г.

Изучены кинетические закономерности деструкции цефалоспориновых антибиотиков, на примере цефтриаксона (ЦЕФ) в фотоинициированных окислительных системах, с использованием в качестве источника квазисолнечного излучения ксеноновой лампы (UV–Vis). Установлено, что по эффективности и скорости деструкции антибиотика рассмотренные окислительные системы можно выстроить в следующий ряд: $\{UV-Vis/Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}\} > \{Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}\} > \{UV-Vis/S_2O_8^{2-}\} > \{UV-Vis\}$. Оптимальные условия для окислительной деструкции ЦЕФ в системе $\{UV-Vis/Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}\}$ реализуются при соотношениях $[S_2O_8^{2-}]:[ЦЕФ]=30:1$ и $[S_2O_8^{2-}]:[Fe^{2+}]=1:0.1$. Сделан вывод, что с увеличением температуры до 40°C начальная скорость реакции окисления ЦЕФ и эффективность возрастают. Кажущаяся энергия активации реакции окисления ЦЕФ в системе $\{UV-Vis/Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}\}$ составила 45 кДж·моль⁻¹, что сопоставимо со значениями, полученными для антибиотиков цефалоспоринового ряда. С использованием ингибиторов радикальных реакций доказано, что при окислительной деструкции ЦЕФ в комбинированной системе $\{UV-Vis/Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}\}$ реализуется мультирадикальный механизм с участием активных форм кислорода (АФК) – гидроксильных радикалов, сульфатных и супероксидных анион-радикалов. Отмечено, что полученные закономерности хорошо согласуются с результатами натурных исследований (“open-air”) с естественным солнечным излучением (Solar), при этом в системе $\{Solar/Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}\}$ наблюдается существенная интенсификация процесса окисления ЦЕФ, обусловленная комбинированной активацией персульфата ионами железа, УФ-С (<300 нм) составляющей естественного солнечного излучения и термическим воздействием. Результаты свидетельствуют о перспективности использования комбинированной окислительной системы $\{Solar/Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}\}$ для деструкции антибиотиков с целью снижения их поступления в окружающую среду.

Ключевые слова: антибиотик, цефтриаксон, усовершенствованные окислительные процессы, фентон-подобная окислительная система, солнечное излучение, активные формы кислорода, персульфат, окислительная деструкция

DOI: 10.31857/S0044453724110094, **EDN:** EZEZII

Устойчивость к антибиотикам является сегодня одной из наиболее серьезных угроз для здоровья и продовольственной безопасности человечества, и по решению ВОЗ включена в десятку основных проблем здравоохранения, с которыми сталкивается современное мировое сообщество [1, 2]. Одной из причин ее развития является бесконтрольное применение лекарственных средств в медицине, ветеринарии и сельском хозяйстве. При этом 80% антибиотиков выводится из организмов в неизмененном виде и попадает с хозяйственно-бытовыми стоками на очистные сооружения [3]. Традиционно используемые методы очистки не позволяют полностью удалить антибиотики из воды

[4], в результате происходит их накопление во всех объектах водных экосистем [5, 6]. Таким образом, разработка эффективных методов удаления антибиотиков из сточных вод является одной из основных задач для решения проблемы развития резистентности патогенных микроорганизмов [1, 7, 8]

Антибиотики в числе других лекарственных препаратов относят к органическим микрополлютантам или еще их называют “новыми загрязняющими веществами” (emerging contaminants) природных вод и вместе с активными компонентами, входящими в состав косметических и гигиенических средств, выделяют в группу PPCPs (Pharmaceuticals and Personal Care Products) [9, 10]. Изучается

возможность использования для очистки стоков от микрополлютантов различных методов очистки (биологических, мембранных, химических и др.), однако для удаления PPCPs самыми перспективными являются усовершенствованные окислительные процессы (AOPs – “Advanced oxidation processes”) [10–12]. Они основаны на окислительной деструкции целевых соединений формирующимися в растворе *in situ* активными формами кислорода (АФК), чаще всего гидроксильными радикалами и/или сульфатными анион-радикалами. Причем сульфатные анион-радикалы $\text{SO}_4^{\cdot-}$ имеют ряд преимуществ – более высокие окислительно-восстановительный потенциал ($E^\circ = 2.44$ В), время существования в растворе (40 мкс) и селективность [13]. А их прекурсоры – пероксомоносульфаты и пероксодисульфаты, являются твердыми сыпучими взрывоопасными веществами с достаточно длительным сроком хранения.

Для образования в растворе сульфатных анион-радикалов, персульфаты подвергают химическому (ионы переходных металлов, бисульфиты, щелочи) или физическому воздействию (нагревание, УФ-облучение, кавитационное воздействие, СВЧ) [14, 15]. При этом лучшие результаты по эффективности удаления микрополлютантов из водных растворов получены при комбинированном воздействии.

При активации персульфатов ионами переходных металлов самыми предпочтительными, с экологической и экономической точек зрения, являются соединения железа, так как они широко распространены в природе и нормативы содержания $\text{Fe}_{\text{общ}}$ в водных объектах хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения не являются жесткими ($\text{ПДК}_{\text{Fe(общ)}} = 0.3$ мг/л [16]).

Достаточно большой интерес исследователей сосредоточен на изучении фотоактивации пероксодисульфатов [17, 18]. При этом, учитывая, что максимум в спектре их поглощения наблюдается в диапазоне <300 нм, более эффективными являются ультрафиолетовые лампы, излучающие в УФ-С-диапазоне. В большинстве исследований используются ртутные лампы, однако учитывая общемировую тенденцию к уменьшению ртутного загрязнения, все большее внимание уделяется альтернативным источникам – эксилампам и УФ-светодиодам [13, 19–21]. Однако практическое применение фотохимических методов с использованием искусственных источников УФ-излучения может быть ограничено высокой стоимостью УФ-ламп и эксплуатационными расходами.

Целью данной работы являлось исследование кинетических закономерностей фотокаталитического окисления антибиотиков (на примере цефтриаксона) персульфатом при воздействии солнечного излучения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводили на растворах цефтриаксона ($\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_8\text{O}_7\text{S}_3\text{Na}_2$, 598 г·моль⁻¹, ПАО “Биосинтез”, Россия) с концентрацией 33 мкМ, приготовленных на дистиллированной воде ($\text{pH } 5.7 \pm 0.2$). В экспериментах использовали: $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 99.5\%$, Scharlab S. L., Spain), $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, трихлорметан (хлороформ), метиловый и *трет*-бутиловый спирты (99%, АО “Химреактивснаб”, Россия).

Эксперименты проводили в проточном трубчатом фотореакторе с термостатированием. Объем обрабатываемого раствора составлял 400 мл, скорость потока 0.5 л/мин. Для имитации солнечного излучения использовали ксеноновую лампу HID4300 КН (“MaxLight”, South Korea) – источник оптического излучения с квазисолнечным спектром. Натурные исследования (“open-air”) проводили без термостатирования на экспериментальной установке с параболическим отражателем в г. Улан-Удэ ($51^\circ 48' 47.747''$ с.ш. $107^\circ 7' 19.536''$ в.д.) в июле при интенсивности солнечного излучения в диапазоне УФ-А (315–400 нм) – 30–42 Вт/м², УФ-В (280–315 нм) – 1.8–2.6 Вт/м², УФ-С (200–280 нм) – 1.9–2.6 Вт/м². Скорость потока обрабатываемого раствора составляла 1 л/мин, объем – 1 л. При проведении экспериментов температура раствора постепенно увеличивалась и через 60 мин экспозиции достигала $40 \pm 2^\circ\text{C}$.

Изменение концентрации цефтриаксона (ЦЕФ) в растворе контролировали методом ВЭЖХ (Agilent 1260 Infinity с диодно-матричным УФ-детектором), колонка Zorbax SB-C18 4.6×150 мм). Объем пробы 70 мкл, температура колонки – 35°C , элюент – ацетонитрил и 0.1% раствор фосфорной кислоты (30:70). Скорость потока 0.3 мл/мин.

Эффективность процесса окисления оценивали по изменению концентрации цефтриаксона в обрабатываемом растворе по формуле:

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

где C_0 и C_τ – исходная и в момент времени τ (мин) концентрация ЦЕФ, соответственно.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сравнительная оценка окислительных систем

Цефтриаксон устойчив к излучению ксеноновой лампы. В диапазоне $\text{pH } 3\text{--}9$, эффективность удаления ЦЕФ не превысила 3% после 60 мин экспозиции. Добавление в обрабатываемый раствор персульфата с концентрацией 0.25–1.0 мМ повышает эффективность лишь до 7% (рис. 1). Используемая в экспериментах квазисолнечная лампа практически не дает светового поток

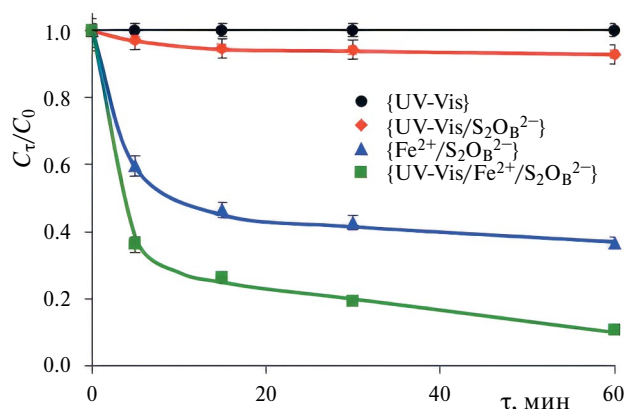


Рис. 1. Кинетика окисления цефтриаксона в различных системах, $[\text{Fe}^{2+}] = 0.1 \text{ mM}$, $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = 1 \text{ mM}$, $T = 23^\circ\text{C}$.

$< 300 \text{ nm}$ (рис. 2), поэтому прямое фоторазложение ЦЕФ ($\lambda_{\text{max}} = 230 \text{ nm}$) и активация персульфата ($\lambda_{\text{max}} = 192 \text{ nm}$) незначительны.

При введении в раствор Fe^{2+} процесс окислительной деструкции целевого соединения существенно интенсифицируется. Так, в комбинированной системе $\{\text{UV-Vis}/\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}\}$ через 60 мин экспозиции эффективность окисления ЦЕФ возросла до 90% (рис. 1), а через 180 мин антибиотика в растворе не обнаружено.

Необходимо отметить, что в “темновых” условиях, в фентон-подобной системе $\{\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}\}$, несмотря на достаточно высокую начальную скорость, через 30 мин экспозиции процесс замедляется и через 60 мин эффективность окисления ЦЕФ составила 63% (рис. 1), вероятно вследствие выведения катализатора из раствора за счет образования комплексов с продуктами реакции.

По эффективности и начальной скорости реакции окисления ЦЕФ рассмотренные окислительные системы можно выстроить в следующий ряд: $\{\text{UV-Vis}/\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}\} > \{\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}\} > \{\text{UV-Vis}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}\} > \{\text{UV-Vis}\}$. В комбинированной системе $\{\text{UV-Vis}/\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}\}$ наблюдался синергический эффект, о чем свидетельствует значение синергического индекса ($\phi = 1.3$), рассчитанного по формуле:

$$\phi = \frac{\Theta(\text{UV-Vis}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{Fe})}{\Theta(\text{UV-Vis}) + \Theta(\text{Fe}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-})}, \text{ где}$$

ϕ – синергический индекс, Θ – эффективность процесса окисления ЦЕФ при времени экспозиции 60 мин.

Введение железа в реакционную смесь приводит к уширению спектра поглощения раствора

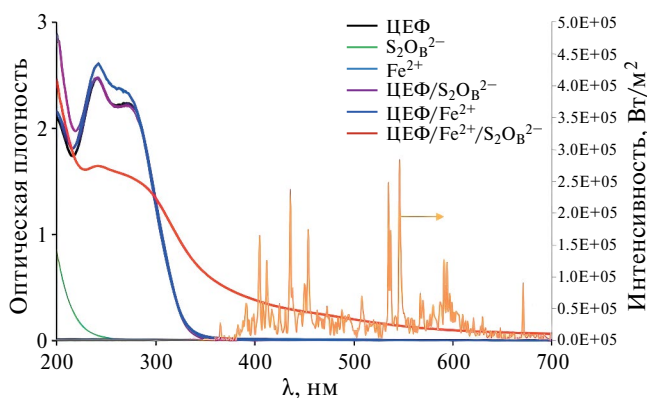


Рис. 2. Спектры излучения квазисолнечной лампы и поглощения водных растворов индивидуальных веществ и их смеси, $[\text{Fe}^{2+}] = 0.1 \text{ mM}$, $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = 1 \text{ mM}$.

и увеличению его интенсивности в длинноволновой области (рис. 2). Вероятно, происходит образование железосодержащих комплексов, выступающих в качестве фотосенсибилизаторов в процессе фотохимического окисления. Подобный эффект был установлен при окислении атразина и 4-хлорфенола в фентон-подобных системах, инициированных естественным солнечным излучением [22, 23].

Влияние концентрации реагирующих веществ на кинетику окислительной деструкции цефтриаксона в комбинированной системе $\{\text{UV-Vis}/\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}\}$

Существенное влияние на эффективность окисления органических соединений в фентон-подобной железо-персульфатной системе $\{\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}\}$ оказывают концентрации Fe^{2+} и $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ и их соотношение. В ряде публикаций отмечалось, что максимальный выход активных форм кислорода (АФК) и оптимальные условия для окисления органических соединений реализуются при соотношении $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]:[\text{Fe}^{2+}] = 1:1$ [24–27].

Изучено влияние концентрации Fe^{2+} на кинетические закономерности окислительной деструкции ЦЕФ в комбинированной системе $\{\text{UV-Vis}/\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}\}$ при постоянной концентрации окислителя $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = 0.5 \text{ mM}$ и варьировании соотношения $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]:[\text{Fe}^{2+}]$ от 1:0.1 до 1:1 (таблица 1, рис. 3). Экспериментально установлено, что даже при низкой концентрации $[\text{Fe}^{2+}] = 0.05 \text{ mM}$, при соотношении $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]:[\text{Fe}^{2+}] = 1:0.1$, эффективность деструкции достигает 80% при 60 мин экспозиции. При увеличении концентрации Fe^{2+} до 0.1 mM, соотношение $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]:[\text{Fe}^{2+}] = 1:0.2$, эффективность деструкции ЦЕФ возросла до 86%. Дальнейшее увеличение концентрации железа существенно не влияет на скорость и эффективность окислительного процесса.

Таблица 1. Влияние концентраций Fe^{2+} и $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ на процесс окислительной деструкции цефтриаксона в комбинированной системе $\{\text{UV-Vis}/\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}\}$ $T=23^\circ\text{C}$

$[\text{Fe}^{2+}]$, мМ	$[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$, мМ	W_0 , мкМ/мин	$\tau_{1/2}$, мин	Ξ^* , %
0	1.0	0.43	>60	7
0.1	0	0.39	>60	15
0.1	0.25	3.54	6.9	79
0.1	0.5	3.58	4.7	86
0.1	1.0	4.66	3.9	90
0.1	2.0	4.92	3.7	90
0.05	0.5	4.34	5.5	80
0.2	0.5	3.86	4.5	86
0.5	0.5	5.69	2.9	93
1.0	1.0	5.98	2.9	98
2.0	2.0	6.14	2.7	99
0.1**	1.0**	2.78	10.0	63

* Время экспозиции 60 мин.

** “Темновой” эксперимент.

Вероятно, в рассматриваемой нами комбинированной системе $\{\text{UV-Vis}/\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}\}$ реализуется сопряженный радикально-цепной механизм, включающий наряду с процессами активации персульфата ионами Fe^{2+} (см. ниже (1) – (8) [13, 28, 29] фотовосстановление Fe^{3+} из гидроксо- и органических комплексов (9), (10) [30–32], что позволяет повысить удельную каталитическую активность:

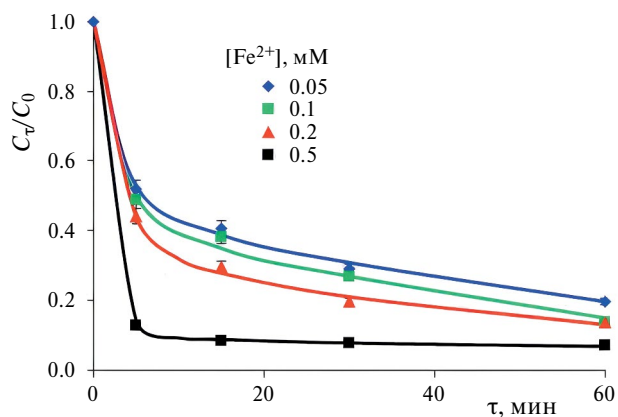
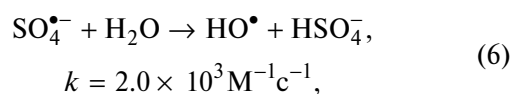
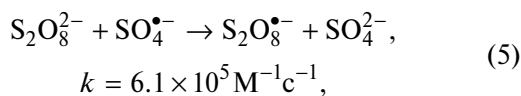
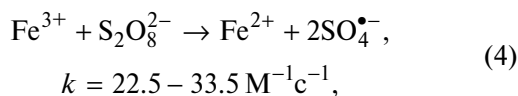
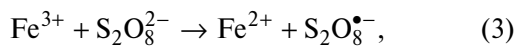
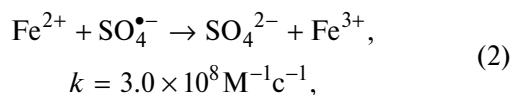
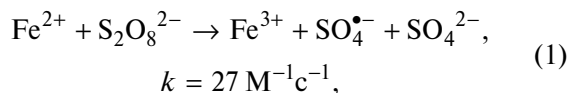
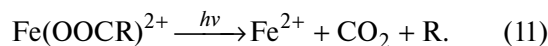
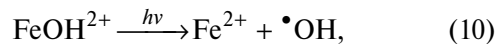
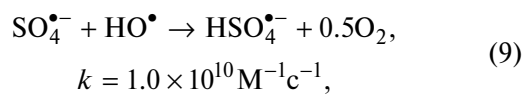
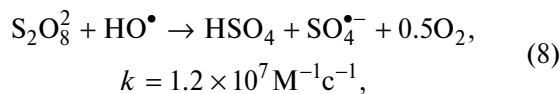
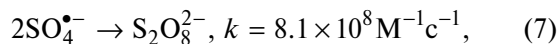


Рис. 3. Влияние концентрации Fe^{2+} на кинетику окисления цефтриаксона в комбинированной системе $\{\text{UV-Vis}/\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}\}$, $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = 0.5 \text{ мМ}$, $T=23^\circ\text{C}$.



Изучено влияние концентрации $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ на кинетические закономерности окислительной деструкции ЦЕФ в комбинированной системе $\{\text{UV-Vis}/\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}\}$ при постоянной концентрации $[\text{Fe}^{2+}] = 0.1 \text{ мМ}$ и варьировании соотношения $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]:[\text{ЦЕФ}]$ от 7.6:1 до 60:1 (табл. 1, рис. 4). Установлено, что увеличение концентрации персульфата с 0.5 мМ до 1 мМ ($[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]:[\text{ЦЕФ}] = 30:1$) приводит к росту начальной скорости реакции окисления ЦЕФ в системе $\{\text{UV-Vis}/\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}\}$ в 1.4 раза, эффективность конверсии при 60 мин экспозиции при этом повысилась на 11% (табл. 1, рис. 4). Дальнейшее увеличение концентрации окислителя не оказывает существенного влияния на кинетику окисления ЦЕФ в системе $\{\text{UV-Vis}/\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}\}$.

Таким образом, оптимальные условия для окислительной деструкции ЦЕФ в системе $\{\text{UV-Vis}/\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}\}$ реализуются при соотношениях $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]:[\text{ЦЕФ}] = 30:1$ и $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]:[\text{Fe}^{2+}] = 1:0.1$.

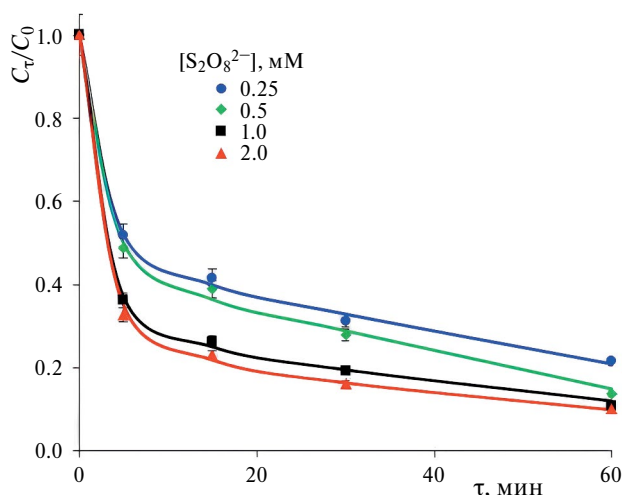
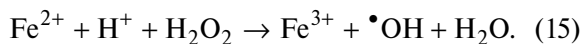
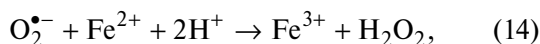
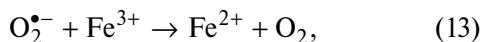
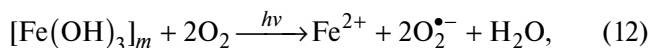


Рис. 4. Влияние концентрации окислителя на кинетику деструкции ЦЕФ в комбинированной системе {UV-Vis/ $\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ }, $[\text{Fe}^{2+}] = 0.1 \text{ мМ}$, $T = 23^\circ\text{C}$.

Выявление роли радикальных процессов в окислительной деструкции цефтриаксона в комбинированной системе {UV-Vis/ $\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ }

В фентон-подобной железо-персульфатной системе {UV-Vis/ $\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ } в окислительной деструкции органических соединений участвуют формирующиеся *in situ* АФК – сульфатные анион-радикалы $\text{SO}_4^{\cdot-}$ и гидроксильные радикалы $\cdot\text{OH}$ (1) – (10). Кроме того, в растворе могут формироваться супероксидные анион-радикалы – $\text{O}_2^{\cdot-}$ ($E_0 = 2.4 \text{ В}$) [14, 30]. Так, Пан и др. [31], экспериментально доказали, что образующиеся в растворе коллоидные частицы $[\text{Fe}(\text{OH})_3]_m$ при фото-воздействии ксеноновой лампы выступают в качестве фотосенсибилизаторов в процессах генерирования супероксидных радикалов:



Для оценки вклада АФК – $\text{SO}_4^{\cdot-}$, $\cdot\text{OH}$ и $\text{O}_2^{\cdot-}$, в окислительную деструкцию ЦЕФ в системе {UV-Vis/ $\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ } проведены эксперименты с использованием ингибиторов радикальных реакций (рис. 5). Константы скорости взаимодействия метанола с $\text{SO}_4^{\cdot-}$ и $\cdot\text{OH}$ имеют относительно близкие значения ($k_{\text{MeOH}/\cdot\text{OH}} =$

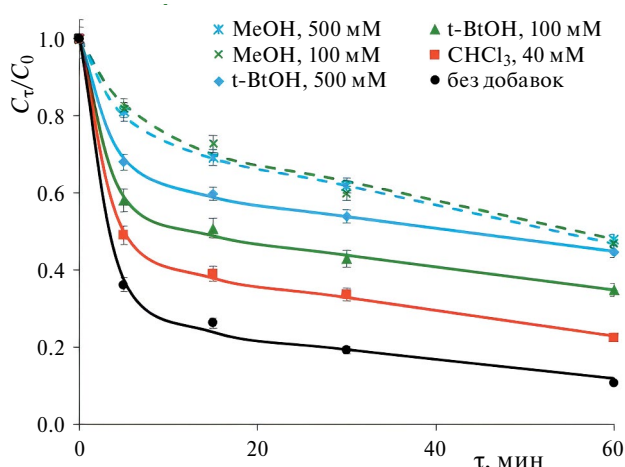


Рис. 5. Влияние ингибиторов радикальных реакций на окисление цефтриаксона в комбинированной системе {UV-Vis/ $\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ }, $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = 1 \text{ мМ}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 0.1 \text{ мМ}$, $T = 23^\circ\text{C}$.

$= 9.7 \times 10^8 \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$ и $k_{\text{MeOH}/\text{SO}_4^{\cdot-}} = 1.1 \times 10^7 \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$ [32], поэтому он будет реагировать с ними практически одновременно. Константа скорости взаимодействия трет-бутанола с $\cdot\text{OH}$ на три порядка выше чем с $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ($k_{t\text{-BtOH}/\cdot\text{OH}} = (3.8\text{--}7.6) \times 10^8 \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$ и $k_{t\text{-BtOH}/\text{SO}_4^{\cdot-}} = (4.0\text{--}9.1) \times 10^5 \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$ [33]), поэтому с гидроксильными радикалами он будет реагировать в первую очередь. Учитывая, что константы скорости взаимодействия антибиотиков цефалоспоринового ряда с $\text{SO}_4^{\cdot-}$ и $\cdot\text{OH}$ составляют $\approx 10^9 \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$ [34, 35], соединения – “ловушки” необходимо брать в большом избытке. Установлено, что при концентрации спиртов 100 мМ, эффективность конверсии ЦЕФ в присутствии метанола снизилась на 37%, а в присутствии *трет*-бутанола – на 24%, что позволяет утверждать, что в процессе окисления ЦЕФ в системе {UV-Vis/ $\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ } принимают участие как $\text{SO}_4^{\cdot-}$, так и $\text{HO}^{\cdot}$ радикалы. Дальнейшее увеличение концентрации *трет*-бутанола (до 500 мМ) привело к снижению эффективности конверсии еще на 10% и практически достигло значений, полученных в присутствии метанола. Так как при увеличении концентрации метанола подобного эффекта не наблюдалось, то можно предположить, что это произошло вследствие взаимодействия *трет*-бутанола с сульфатными анион-радикалами, что также является подтверждением их генерирования в растворе [32, 33].

В качестве “ловушки” супероксидного анион-радикала в фентоновских и фентон-подобных системах широко используют трихлорметан [30, 36, 37], так как константа скорости его взаимодействия с $\text{O}_2^{\cdot-}$ на четыре порядка выше чем с $\text{HO}^{\cdot}$ радикалами ($k_{\text{CHCl}_3/\text{O}_2^{\cdot-}} = 3 \times 10^{10} \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$, $k_{\text{CHCl}_3/\cdot\text{OH}} = 5 \times 10^6 \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$ [37]). Установлено, что в присут-

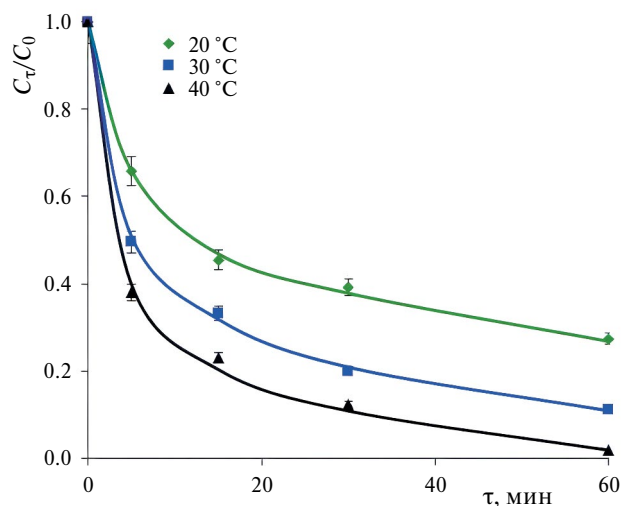


Рис. 6. Влияние температуры на окисление цефтриаксона в комбинированной системе $\{UV-Vis/Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}\}$, $[S_2O_8^{2-}] = 1 \text{ mM}$, $[Fe^{2+}] = 0.1 \text{ mM}$.

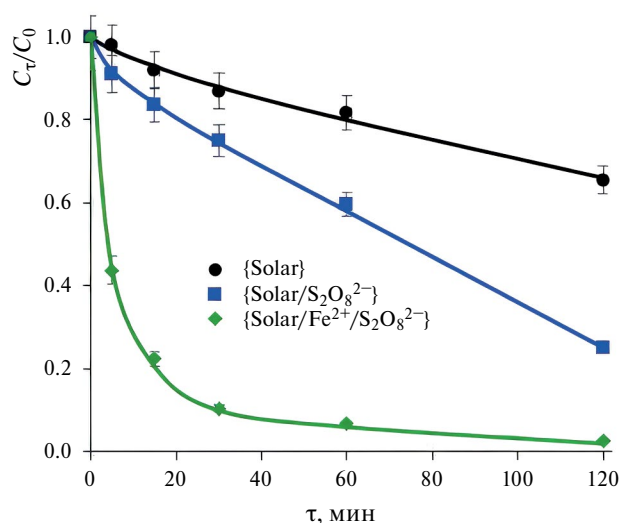


Рис. 7. Кинетика окисления цефтриаксона при естественном солнечном облучении, $[Fe^{2+}] = 0.1 \text{ mM}$, $[S_2O_8^{2-}] = 1 \text{ mM}$.

ствии трихлорметана скорость реакции окисления ЦЕФ в системе $\{UV-Vis/Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}\}$ снижается, что приводит к уменьшению эффективности процесса на 12% (рис. 5).

Полученные результаты свидетельствуют о реализации в процессе окислительной деструкции ЦЕФ в комбинированной системе $\{UV-Vis/Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}\}$ мультирадикального механизма с участием гидроксильных радикалов, сульфатных и супероксидных анион-радикалов.

Влияние температуры на окислительную деструкцию цефтриаксона в комбинированной системе $\{UV-Vis/Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}\}$

Известно, что повышение температуры раствора интенсифицирует процесс окисления органических соединений персульфатом, как за счет роста коэффициента диффузии микрополлютантов в растворе, так и за счет увеличения скорости образования сульфатных анион-радикалов в результате термической активации [32, 38]. При реализации фотопроцессов с использованием естественного солнечного излучения (Solar–процессов) происходит самопроизвольное нагревание раствора до 40–45 °C, поэтому изучение влияния температуры на кинетику окисления целевых соединений особенно важно.

Экспериментально установлено, что с увеличением температуры с 20 °C до 40 °C начальная скорость реакции окисления ЦЕФ увеличилась в 1.7 раза (с 2.52 мкМ/мин до 4.23 мкМ/мин), эффективность конверсии – с 73% до 98% (рис. 6). Кажущаяся энергия активации, рассчитанная методом начальных скоростей, составила 45 кДж·моль⁻¹, что

сопоставимо со значениями, полученными для антибиотиков цефалоспоринового ряда [38, 39].

Окислительная деструкция цефтриаксона в комбинированной системе $\{Solar/Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}\}$

Результаты по окислительной деструкции цефтриаксона в системе $\{UV-Vis/Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}\}$, с использованием в качестве источника излучения ксеноновой лампы с квазисолнечным спектром, хорошо согласуются с результатами натуральных исследований (“open-air”) при воздействии естественного солнечного излучения $\{Solar/Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}\}$. Экспериментально установлено, что ЦЕФ на солнечном свете разлагается медленно, за 120 мин экспозиции его концентрация в растворе снизилась на 35% (рис. 7). При добавлении персульфата, в системе $\{Solar/S_2O_8^{2-}\}$, реализуется процесс окислительной деструкции ЦЕФ, начальная скорость реакции возрастает с 0.3 мкМ/мин до 0.8 мкМ/мин, эффективность удаления целевого соединения увеличивается с 35 до 75% при 120 мин экспозиции. В системе $\{Solar/Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}\}$ наблюдается существенное увеличение начальной скорости реакции окисления ЦЕФ (в 5.5 раз), и уже через 30 мин экспозиции достигается 90%-ная конверсия ЦЕФ, а через 120 мин – 98%-ная. Существенная интенсификация процесса окисления ЦЕФ в системе $\{Solar/Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}\}$ обусловлена повышением ее общего окислительного потенциала при комбинированной активации персульфата ионами железа, УФ-С (<300 нм) составляющей естественного солнечного излучения и термическим воздействием.

Полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования комбинированной окислительной системы $\{\text{Solar}/\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}\}$ для де-струкции антибиотиков с целью снижения их поступления в окружающую среду.

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. *Nandana B., John S., Velmaiel K.E., et al.* // J. Environ. Chem. Eng. 2024. V. 12. № 1. 111567. DOI: 10.1016/j.jece.2023.111567
2. Устойчивость к антибиотикам. Всемирная организация здравоохранения. <https://www.who.int/ru/news-room/fact-sheets/detail/antibiotic-resistance>.
3. *Silva V., Louros V.L., Silva C.P., et al.* // Chemosphere. 2024. V. 348. 140723. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2023.140723
4. *Zhang L., Zhu Z., Zhao M., et al.* // Sci. Total Environ. 2023. V. 899. 165681. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2023.165681
5. *Ekwanzala M.D., Lehutso R.F., Kasonga T.K., et al.* // Antibiotics. 2020. V. 9. № 7. 431. DOI: 10.3390/antibiotics9070431
6. *Dias I.M., Mourão L.C., Andrade L.A., et al.* // Water Res. 2023. V. 234. 119826. DOI: 10.1016/j.watres.2023.119826
7. *Lamba M., Sreekrishnan T.R., Ahammad S.Z.* // J. Environ. Chem. Eng. 2020. V. 8. № 1. 102088. DOI: 10.1016/j.jece.2017.12.041
8. *Tavares R.D.S., Tacão M., Figueiredo A.S., et al.* // Water Res. 2020. V. 184. 116079. DOI: 10.1016/j.watres.2020.116079
9. *Shanmuganathan R., Sibtain Kadri M., Mathimani T., et al.* // Chemosphere. 2023. V. 332. 138812. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2023.138812
10. *Hoang N.T., Manh T.D., Tram N.C.T., et al.* // J. Environ. Chem. Eng. 2024. V. 12. № 1. 111846. DOI: 10.1016/j.jece.2023.111846
11. *Huang A., Yan M., Lin J., et al.* // Int. J. Environ. Res. Public Health. 2021. V. 18. № 9. 4909. DOI: 10.3390/ijerph18094909
12. *Ahmed M.B., Zhou J.L., Ngo H.H., et al.* // J. Hazard. Mater. 2017. V. 323. P. 274–298. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2016.04.045
13. *Brillas E.* // J. Environ. Chem. Eng. 2023. V. 11. № 6. 111303. DOI: 10.1016/j.jece.2023.111303
14. *Dong C., Fang W., Yi Q., Zhang J.* // Chemosphere. 2022. V. 308. 136205. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2022.136205
15. *Wang B., Wang Y.* // Sci. Total Environ. 2022. V. 831. 154906. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2022.154906
16. СанПиН 1.2.3685–21 “Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания”/Постановление Роспотребнадзора от 28.01.2021 г. № 2. https://www.rosпотребнадзор.ru/files/news/GN_sreda%20obita._/2021.
17. *Pirsaheb M., Hossaini H., Janjani H.* // Desalin. Water Treat. 2019. V. 165. P. 382–395. DOI: 10.5004/dwt.2019.24559
18. *Zhang Y., Zhao Y.-G., Maqbool F., Hu Y.* // J. Water Process Eng. 2022. V. 45. 102496. DOI: 10.1016/j.jwpe.2021.102496
19. *Welch D., Buonanno M., Grilj V., et al.* // Sci. Rep. 2018. V. 8. № 1. 2752. DOI: 10.1038/s41598-018-21058-w
20. *Xu J., Huang C.-H.* // Environ. Sci. Technol. Lett. 2023. V.10. P. 543–548. DOI: 10.1021/acs.estlett.3c00313
21. *Matafonova G., Batoev V.* // Water Res. 2018. V. 132. P. 177–189. DOI: 10.1016/j.watres.2017.12.079
22. *Krutzler T., Fallmann H., Maletzky P., et al.* // Catal. Today. 1999. V. 54. № 2. P. 321–327. DOI: 10.1016/S0920-5861(99)00193-5
23. *Khandarkhaeva M., Batoeva A., Aseev D., et al.* // Ecotoxicol. Environ. Saf. 2017. V. 137. P. 35–41. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2016.11.013
24. *P. Anipsitakis G., Dionysiou D.* // Appl. Catal. B. 2004. V. 54. P. 155–163. DOI: 10.1016/j.apcatb.2004.05.025
25. *Matzek L.W., Carter K.E.* // Chemosphere. 2016. V. 151. P. 178–188. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2016.02.055
26. *Zhu J.-P., Lin Y.-L., Zhang T.-Y., et al.* // Chem. Eng. J. 2019. V. 367. P. 86–93. DOI: 10.1016/j.cej.2019.02.120
27. *Bu L., Shi Z., Zhou S.* // Sep. Purif. Technol. 2016. V. 169. P. 59–65. DOI: 10.1016/j.seppur.2016.05.037
28. *Sang W., Xu X., Zhan C., et al.* // J. Water Process Eng. 2022. V. 49. 103075. DOI: 10.1016/j.jwpe.2022.103075
29. *Grčić I., Vujević D., Koprivanac N.* // Chem. Eng. J. 2010. V. 157. № 1. P. 35–44. DOI: 10.1016/j.cej.2009.10.042
30. *Li Y., Shi Y., Huang D., Wu Y., Dong W.* // J. Hazard. Mater. 2021. V. 413. P. 125420. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.125420

31. *Pan M., Ding J., Duan L., Gao G.* // *Chemosphere*. 2017. V. 167. P. 353–359.
DOI: 10.1016/j.chemosphere.2016.09.144
32. *Ioannidi A., Arvaniti O.S., Nika M.-C., et al.* // *Chemosphere*. 2022. V. 287. 131952.
DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.131952
33. *Diao Z.H., Wei-Qian, Guo P.R., et al.* // *Chem. Eng. J.* 2018. V. 349. P. 683–693.
DOI: 10.1016/j.cej.2018.05.132
34. *Wojnárovits L., Takács E.* // *Chemosphere*. 2019. Vol. 220, P. 1014–1032.
DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.12.156
35. *Wojnárovits L., Tóth T., Takács E.* // *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 2018. V. 48. № 6. P. 575–613.
DOI: 10.1080/10643389.2018.1463066
36. *Hwang S., Huling S.G., Ko S.* // *Chemosphere*. 2010. V. 78. № 5. P. 563–568.
DOI: 10.1016/j.chemosphere.2009.11.005
37. *Cai H., Chen M., Li J., et al.* // *Mater. Sci. Semicond. Process.* 2022. V. 143. 106502.
DOI: 10.1016/j.mssp.2022.106502
38. *Erdem H., Erdem M.* // *J. Environ. Chem. Eng.* 2023. P. 111720.
DOI: 10.1016/j.jece.2023.111720
39. *Gutiérrez-Sánchez P., Álvarez-Torrellas S., Larriba M., et al.* // *J. Environ. Chem. Eng.* 2023. V. 11. № 2. 109344.
DOI: 10.1016/j.jece.2023.109344

ТРИС(ПЕНТАФТОРФЕНИЛ)-2-ПИРИДИЛЭТИЛГЕРМАН: СИНТЕЗ, ИДЕНТИФИКАЦИЯ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

© 2024 г. О. Г. Замышляева^а, Р. В. Румянцев^б, Г. К. Фукин^б, Л. С. Медведева^а, С. С. Сологубов^а, А. В. Маркин^{а, *}

^аНациональный исследовательский нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского, 603022 Нижний Новгород, Россия

^бИнститут металлургической химии им. Г. А. Разуваева РАН, 603950 Нижний Новгород, Россия

*e-mail: markin@chem.unn.ru

Поступила в редакцию 24.11.2023 г.

После доработки 24.12.2023 г.

Принята к публикации 29.12.2023 г.

По реакции гидрогермирования получено новое соединение *трис*(пентафторфенил)-2-пиридилэтилгерман. Структура подтверждена методами ИК-, ЯМР-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа, теплофизические свойства определены методами ДСК и ТГА. Обнаружены две полиморфные модификации (триклинная и моноклинная) *трис*(пентафторфенил)-2-пиридилэтилгермана. Показано, что триклинная модификация является более энергетически выгодной, по сравнению с моноклинной модификацией. Исследована топология электронной плотности *трис*(пентафторфенил)-2-пиридилэтилгермана теоретически и экспериментально-теоретически. На основе топологии электронной плотности обнаружен внутримолекулярный контакт Ge(1)-N(1) и оценена его энергия.

Ключевые слова: синтез *трис*(пентафторфенил)-2-пиридилэтилгермана, молекулярное и кристаллическое строение, температура плавления, полиморфные модификации, топология электронной плотности, теория “Атомы в молекулах”

DOI: 10.31857/S0044453724110107, EDN: EZEXUA

В настоящее время поверхностно-активные вещества широко используются в различных областях, это ингибиторы коррозии, стабилизаторы эмульсий и пен, а также моющие средства, которые способны смачивать поверхность, за счет процессов солюбилизации и удалять загрязнения. Это обусловлено их способностью в малых концентрациях модифицировать поверхности, придавая им необходимые свойства. В растворах ПАВ самоассоциируют с образованием различных мицеллярных структур. Уникальные свойства поверхностно-активных веществ обусловлены их способностью при добавлении к растворителю, снижать поверхностное натяжение на границах раздела фаз [1]. Особый интерес вызывают фторуглеродные ПАВ [2, 3], эффективность которых обусловлена снижением поверхностного натяжения до значений недостижимых при использовании других классов поверхностно-активных веществ, благодаря их стабильности даже в агрессивных средах (сильные кислоты и щелочи) [4]. Они уже нашли широкое применение в медицине и фармацевтике, например в качестве носителей лекарственных препаратов (при формировании и временной стабилизации

в процессе инкапсуляции) [5–9]. Известны перфторированные спирты, перфторированные сульфонаты (C₈–C₁₀), перфторированные карбоксилаты (C₆–C₁₆), которые являются промышленно доступными продуктами и используются в качестве гидрофобизирующей добавки в средствах для ухода за волосами и как пенообразователи для углеводородов в водных средах. Недостатком известных веществ является сложный и длительный процесс синтеза, включающий несколько стадий. Отсутствие пиридинового фрагмента в молекулах таких фторированных ПАВ ограничивает области их применения [10, 11]. Ранее показана возможность синтеза новых полифтортиопиридиновых производных, которые являются строительными блоками для синтеза потенциальных биологически активных фторсодержащих соединений [12].

Ранее нами был предложен одностадийный метод синтеза пиридинового производного *трис*(пентафторфенил)германа [13, 14]. По реакции гидрогермирования *трис*(пентафторфенил)германа с 4-винилпиридином при комнатной температуре в течение одного часа с высоким выходом (43.74%)

было получено соединение *трис*(пентафторфенил)-4-пиридилэтилгерман. Полученное амфифильное соединение относится к поверхностно-активным веществам с уникальными коллоидно-химическими свойствами, способные к процессам самоорганизации на различных межфазных границах и образованию устойчивых монослоев, что может привести к созданию материалов с заданным комплексом свойств.

Целью данной работы было получить *трис*(пентафторфенил)-2-пиридилэтилгерман, доказать структуру полученного соединения и исследовать топологические характеристики электронной плотности в нем.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез и идентификация трис(пентафторфенил)-2-пиридилэтилгермана

Трис(пентафторфенилгерман) перед работой перекристаллизовывали из гексана. Используемый 2-винилпиридин перегоняли под вакуумом ($T_k(2ВП) = 64^\circ\text{C}$. Реакцию гидрогермирования проводили при $T = 25^\circ\text{C}$, $t = 60$ мин, в атмосфере Ag, соотношение [2-винилпиридин]:[ФГ] = 8:1, [растворитель-ТГФ]:[ФГ] = 80:1.

После синтеза проводили двукратное растворение и осаждение. Конечный продукт (белые кристаллы) были получены после экстракции в аппарате Сокслетта в метаноле.

Для идентификации соединения снимали спектры в таблетках KBr на ИК-спектрометре “Infralum FT-801”.

Анализ строения полученного соединения проводили на ядрах ^1H и ^{13}C с использованием ЯМР-спектрометра фирмы “Аджилент” 400 МГц. В качестве растворителя использовался дейтерированный хлороформ. Эталонное вещество – ТМС.

Рентгеноструктурное исследование двух полиморфных модификаций трис(пентафторфенил)-2-пиридилэтилгермана (Ia и Ib)

Рентгеноструктурные исследования полиморфных модификаций **Ia** и **Ib** проведены на автоматическом дифрактометре Bruker D8 Quest (графитовый монохроматор, MoK_α -излучение, φ - и ω -сканирование, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) при 100 К. Экспериментальные наборы интенсивностей были интегрированы с помощью программы SAINT [15]. Программа SADABS [16] использовалась для введения поправок на поглощение. Структуры расшифрованы “dual-space” методом в программе SHELXT [17]. Неводородные атомы уточнены полноматричным МНК по F^2_{hkl} в анизотропном приближении с помощью программного пакета SHELXTL [18]. Все атомы водорода в комплексах

Ia и **Ib** помещены в геометрически рассчитанные положения и уточнены с использованием модели наездника ($U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eq}}(\text{C})$). Основные кристаллографические характеристики и параметры рентгеноструктурного эксперимента для **Ia** и **Ib** приведены в табл. 1. Структуры задепонированы в КБСД (2251428 (**Ia**) и 2251429 (**Ib**); <http://ccdc.cam.ac.uk/structures/>).

Квантово-химические DFT-расчеты трис(пентафторфенил)-2-пиридилэтилгермана

DFT-исследование молекулярного строения *трис*(пентафторфенил)-2-пиридилэтилгермана выполнено с помощью программного пакета Gaussian09 [19]. Полная оптимизация структуры *трис*(пентафторфенил)-2-пиридилэтилгермана была проведена с использованием функционала B3LYP [20–22] и полноэлектронного jorge-DZP базисного набора [23–25]. За исходную геометрию принято кристаллическое строение молекулы **A** комплекса **Ia**, в дальнейшем **I_{opt}**. Последующий анализ гармонических колебаний не выявил мнимых частот, что свидетельствует о соответствии оптимизированной структуры минимуму на поверхности потенциальной энергии. Анализ топологии электронной плотности (ЭП) в рамках квантовой теории атомов в молекулах (QTAIM) [26, 27] выполнен с использованием программы AIMAll [28].

Асферический фактор рассеяния независимой области ячейки (кристаллический инвариом)

Для получения кристаллических инвариомов (**Ia_{inv}** и **Ib_{inv}**) были проведены односточечные расчеты методом DFT (функционал B3LYP [20–22] и полноэлектронный jorge-DZP базисный набор [23–25] для всех атомов) с помощью программы Crystal17 [29]. Программа Platon (версия 10421) [30] применялась для создания 58703 (**Ia_{inv}**) и 59819 (**Ib_{inv}**) уникальных индексов Миллера с обратным разрешением $\sin\theta/\lambda = 1.16 \text{ \AA}^{-1}$. Структурные амплитуды были получены в программе CRYSTAL17. На основе рассчитанных структурных амплитуд в программе MoPro [31] получены значения заселенностей сферически-симметричной валентной оболочки (P_{val}) и описывающих ее деформацию мультипольных параметров (P_{lm}) вместе с соответствующими коэффициентами расширения–сжатия (k, k') для каждого из атомов в комплексах **Ia** и **Ib**. Полученные значения P_{val} , P_{lm} , k и k' использовали (но сами не уточнялись) для уточнения координат атомов и их тепловых параметров по экспериментальным отражениям рутинных наборов данных в реальной симметрии комплексов **Ia** и **Ib**. Топологический анализ экспериментально-теоретической функции распределения ЭП проводили с помощью программы WinXPRO [32].

Таблица 1. Основные кристаллографические характеристики и параметры рентгеноструктурного эксперимента для двух полиморфных модификаций *трис*(пентафторфенил)-2-пиридилэтилгермана

Комплекс	Ia	Iб
Брутто-формула	$C_{25}H_8F_{15}GeN$	
M	679.91	
T, K	100(2)	
Сингония	Триклинная	Моноклинная
Пространственная группа	P-1	P2 ₁ /n
Параметры ячейки		
a, Å	10.469(3)	20.323(4)
b, Å	12.069(3)	12.152(2)
c, Å	18.575(5)	20.800(5)
α, °	81.393(4)	90
β, °	85.849(4)	117.046(5)
γ, °	75.541(4)	90
V, Å ³	2245.6(11)	4575.0(17)
Z	4	8
Рассчитанная плотность, мг/см ³	2.011	1.974
μ, мм ⁻¹	1.508	1.480
Размер кристалла, мм	0.44 × 0.17 × 0.06	0.30 × 0.10 × 0.10
F(000)	1328	2656
θ, °	2.638–30.361	2.039–25.998
Число отражений, собранных / независимых	28162 / 13427	41171 / 8981
R(int)	0.0620	0.0874
R ₁ [I>2σ(I)]	0.0607	0.0510
wR ₂ [I>2σ(I)]	0.1187	0.0893
R ₁ [по всем данным]	0.0986	0.0920
wR ₂ [по всем данным]	0.1310	0.0988
S	1.052	1.025
ρ (max/min), e/Å ³	1.686 / –1.308	0.618 / –0.621

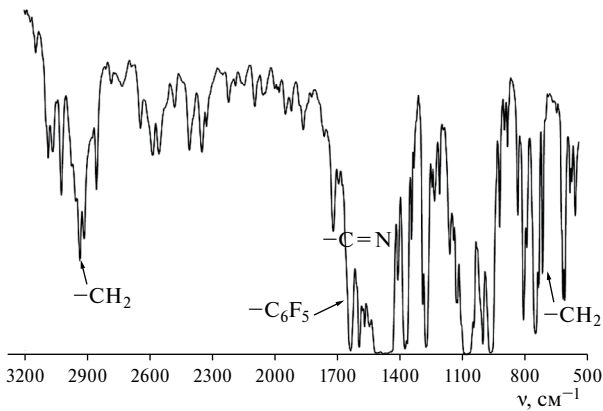


Рис. 1. ИК-спектр *трис*(пентафторфенил)-2-пиридилэтилгермана.

Рентгеноструктурные исследования выполнены с использованием оборудования центра коллективного пользования “Аналитический центр ИМХ РАН”.

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) и термогравиметрический анализ (ТГА)

Исследование термического поведения и теплофизических свойств образца проводили в области 312–450 К с использованием дифференциального сканирующего калориметра DSC204 F1 *Phoenix* (Netzsch Geratebau, Германия). Конструкция калориметра и методика работы аналогичны описанным в работе [33, 34]. Поверку надежности работы калориметра осуществляли посредством стандартных калибровочных экспериментов по измерению термодинамических характеристик плавления *n*-гептана, ртути, индия, олова, свинца, висмута и цинка. В результате было установлено, что аппаратура и методика измерений позволяют измерять температуры физических превращений с погрешностью ±0.2 К, энтальпий переходов – ±1%. Измерения проводили при средней скорости нагрева ампулы с веществом 5 К/мин в атмосфере аргона.

ТГА проводили с помощью термомикровесов TG209F1 фирмы Netzsch Geratebau, Германия, в области 300–673 К в атмосфере аргона. Термомикровесы TG209F1 позволяют фиксировать изменение массы до ±0.1 мкг. Средняя скорость нагрева ампулы с веществом составляла 5 К/мин. Методика ТГ-анализа стандартная, согласно Netzsch Software Proteus.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Синтез и идентификация соединения

На рис. 1 представлен ИК-спектр полученного соединения. Из рис. 1 видно, что на

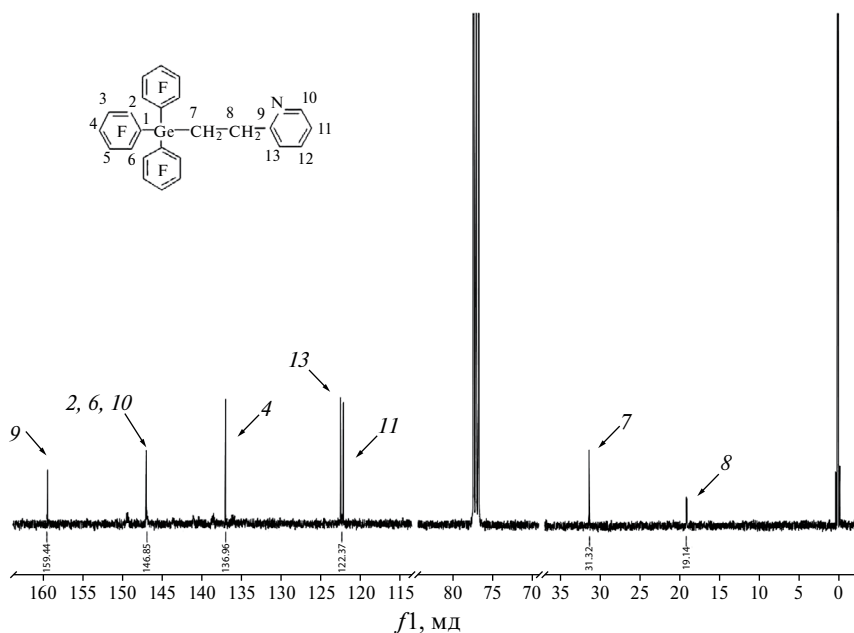


Рис. 2. (^{13}C) ЯМР-спектр *трис*(пентафторфенил)-2-пиридилэтилгермана.

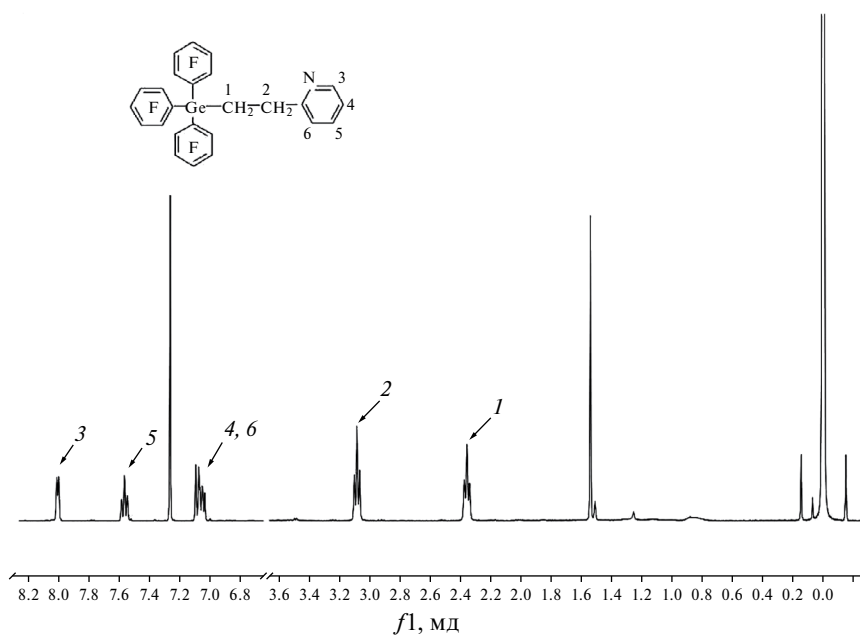


Рис. 3. (^1H) ЯМР-спектр *трис*(пентафторфенил)-2-пиридилэтилгермана.

ИК-спектре отсутствуют полосы поглощения групп $-\text{C}_6\text{F}_4$ (946 см^{-1}), и полосы поглощения связи $\text{Ge}-\text{H}$ при 790 и 2220 см^{-1} , наличие полосы поглощения группы $-\text{C}_6\text{F}_5$ (1650 см^{-1}), деформационных колебаний групп $-\text{CH}_2-$ (520 см^{-1}) и валентных колебаний (2935 см^{-1}), групп $-\text{C}=\text{N}$ пиридинового кольца (1600 см^{-1}) свидетельствует в пользу образования нового

соединения – *трис*(пентафторфенил)-2-пиридилэтилгермана.

В (^{13}C) ЯМР (рис. 2) присутствуют химические сдвиги атомов углерода группы $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ (31.28 и 19.07 мд.) и атомов углерода пиридинового кольца (122.2 и $146.78, 159.2\text{ мд.}$).

На рис. 3 представлен (^1H) ЯМР-спектр *трис*(пентафторфенил)-2-пиридилэтилгермана (раство-

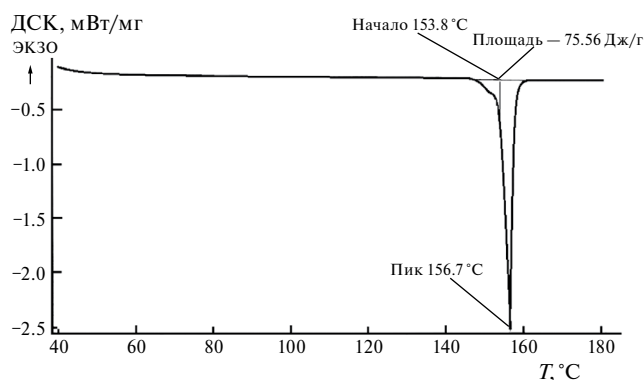


Рис. 4. ДСК-кривая *трис*(пентафторфенил)-2-пиридилэтилгермана.

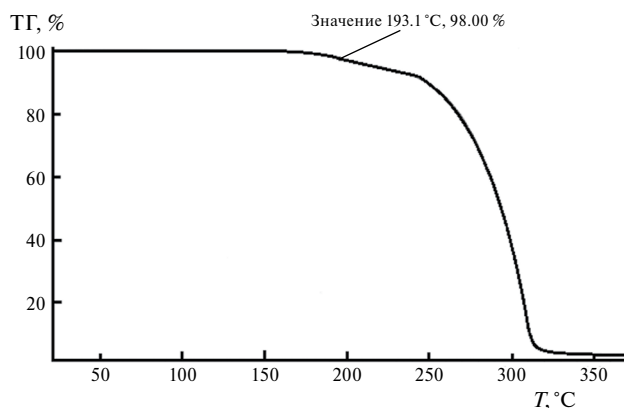


Рис. 5. ТГА-кривая *трис*(пентафторфенил)-2-пиридилэтилгермана.

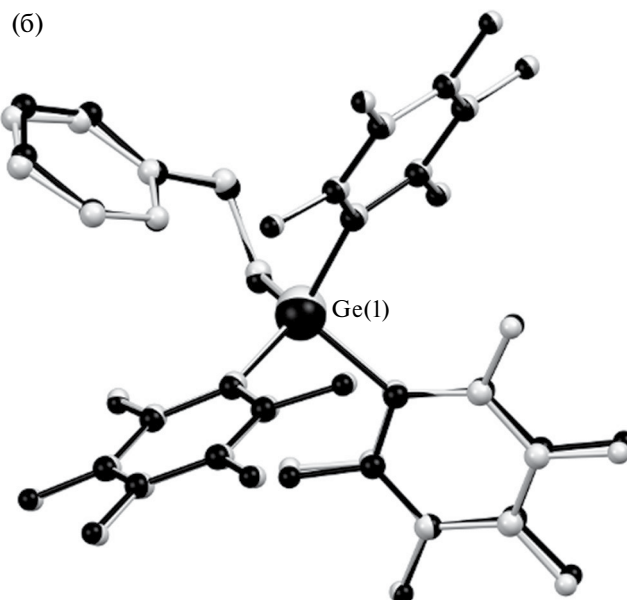
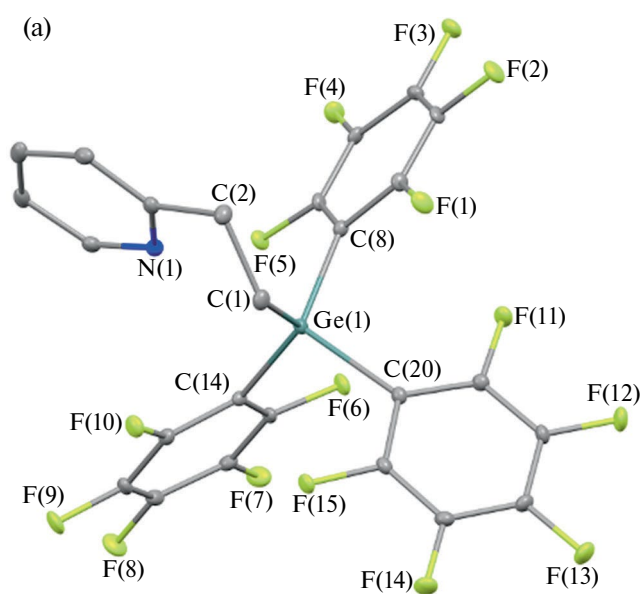


Рис. 6. Молекулярное строение молекулы **A** комплекса **Ia** (a) и наложение инвертированной молекулы **B** (серый цвет) на молекулу **A** (черный цвет) в **Ia** (б). Тепловые эллипсоиды приведены с 30%-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны.

ритель — дейтерохлороформ). Наличие химических сдвигов протонов пиридинового кольца (8.0, 7.47, 7.1 м.д.), и протонов группы $-\text{CH}_2-$ (2.35, 3.1 м.д.) подтверждает, что реакция гидрогермирования прошла полностью.

По данным ДСК для *трис*(пентафторфенил)-2-пиридилэтилгермана была определена температура плавления $T_{\text{fus}} = 429.9 \pm 0.5$ К (рис. 4), в то время как для *трис*(пентафторфенил)-4-пиридилэтилгермана, изученного ранее [13], $T_{\text{fus}} = 376.2 \pm 0.5$ К. Температура начала разложения по данным ТГА-анализа равна 466.3 К (рис. 5).

Молекулярное и кристаллическое строение *трис*(пентафторфенил)-2-пиридилэтилгермана

В асимметричной части элементарной ячейки **Ia** находятся две кристаллографически независимые молекулы (**A** и **B**) комплекса, строение которых аналогично (рис. 6). Важно отметить, что при совмещении молекул конформация молекулы **B** была инвертирована. Среднеквадратичное отклонение атомов (RMSD) составляет 0.123 Å.

Все расстояния Ge—C в комплексе **Ia** (1.935(4) — 1.989(3) Å) находятся в диапазоне, характерном для родственных соединений германия [13, 35–37].

Таблица 2. Основные геометрические характеристики двух полиморфных модификаций *трис*(пентафторфенил)-2-пиридилэтилгермана

Связь, Å / Угол, град	Ia		Iб	
	A	B	A	B
Ge(1)-C(1)	1.935(4)	1.940(3)	1.951(4)	1.947(4)
Ge(1)-C(8)	1.952(4)	1.951(3)	1.976(4)	1.966(4)
Ge(1)-C(14)	1.949(3)	1.951(3)	1.961(4)	1.962(4)
Ge(1)-C(20)	1.989(3)	1.988(4)	2.005(4)	2.015(4)
Ge(1)-N(1)	2.705(4)	2.695(4)	2.724(4)	2.709(4)
N(1)-C(3)	1.331(5)	1.342(4)	1.342(5)	1.336(5)
N(1)-C(7)	1.326(5)	1.335(5)	1.346(5)	1.336(5)
C(1)-Ge(1)-C(8)	111.21(15)	110.59(15)	111.57(17)	110.65(17)
C(1)-Ge(1)-C(14)	121.68(15)	122.58(15)	121.59(17)	122.70(18)
C(1)-Ge(1)-C(20)	103.23(15)	104.67(14)	103.20(17)	104.61(17)
C(8)-Ge(1)-C(14)	111.93(15)	111.92(14)	111.54(17)	112.11(17)
C(8)-Ge(1)-C(20)	106.23(14)	105.86(14)	106.19(16)	105.94(16)
C(14)-Ge(1)-C(20)	100.36(14)	98.89(14)	100.56(16)	98.40(16)
C(3)-N(1)-C(7)	118.6(3)	118.6(3)	118.0(4)	117.9(4)

Углы C—Ge—C лежат в диапазоне значений 100.36(14) – 121.68(15)° в молекуле A и 98.89(14) – 122.58(15)° в молекуле B (табл. 2). Указанный интервал значительно шире по сравнению со значениями, наблюдаемыми в родственном *трис*(пентафторфенил)-4-пиридилэтилгерманиевом комплексе (105.29(7) – 116.11(7)°) [13]. Кроме того, наблюдается определенное различие во взаимном расположении пентафторфенильных лигандов в **Ia** и 4-пиридилпроизводном опубликованном ранее. Так, наименьший двугранный угол между плоскостями C₆F₅-лигандов составляет 45.3 и 45.9° в молекулах A и B комплекса **Ia**. Тогда как в литературном комплексе германия минимальный угол между указанными лигандами составляет не менее 55.3° [13]. Вероятно, причиной таких различий в молекулярном строении является реализация взаимодействия между атомом азота 2-пиридилэтильного лиганда и атомом германия в комплексе **Ia**. Расстояния Ge(1)-N(1) составляют 2.705(4) и 2.695(4) Å в молекулах A и B соответственно. Эти значения существенно превышают сумму ковалентных радиусов атомов германия и азота (1.91 Å) [38], однако значительно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов этих элементов (3.70 Å) [39]. Пятикоординатные комплексы германия встречаются гораздо реже, по сравнению с четырехкоординатными (892 vs 4922 примеров в кембриджском банке структурных данных (ConQuest 2022.3.0) [40]). Для того, чтобы зафиксировать наличие внутримолекулярного Ge—N взаимодействия и количественно оценить его энергию мы предприняли попытку перекристаллизовать кристаллы комплекса **Ia** из ТГФ

с целью получения сильно отражающих кристаллов для проведения высокоуглового рентгенодифракционного эксперимента. В результате получить кристаллы, пригодные для проведения прецизионного рентгеноструктурного анализа, нам не удалось. Интересно, что вместо кристаллов пластинчатой формы были получены бесцветные палочки. Оказалось, что вновь полученные кристаллы представляют собой моноклинную полиморфную модификацию **Iб**. Как и в случае триклинной модификации **Ia** асимметричная часть элементарной ячейки содержит две независимые молекулы (**A** и **B**), имеющие минимальные отличия в строении (RMSD = 0.118 Å). Все основные геометрические характеристики в молекулах двух полиморфных модификаций близки друг к другу (табл. 2). Как молекулярное, так и кристаллическое строение **Iб** близко к **Ia**. Среднеквадратичное отклонение атомов (RMSD) пятнадцати соседних молекул в кристаллах **Ia** и **Iб** составляет 0.120 Å (рис. 7).

Теоретическая и экспериментально-теоретическая электронная плотность

В отсутствие экспериментальных данных о распределении электронной плотности, нами было проведено квантово-химическое DFT исследование *трис*(пентафторфенил)-2-пиридилэтилгермана (рис. 8). За исходную геометрию была принята конформация молекулы A полиморфной модификации **Ia**, в дальнейшем **I_{опт}**. Геометрия оптимизированной структуры находится в хорошем согласии с данными рентгеноструктурного анализа

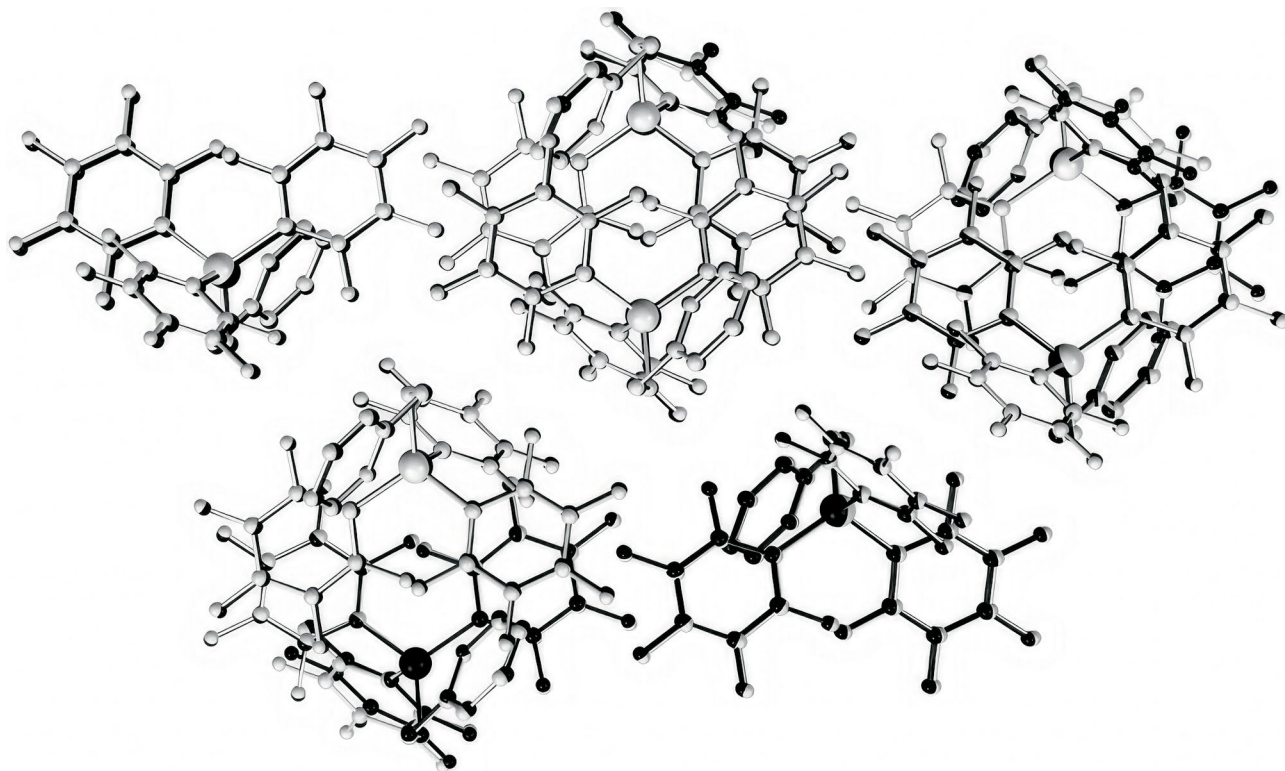


Рис. 7. Наложение фрагментов кристаллической упаковки полиморфных модификаций **Ia** (черный цвет) и **Ib** (серый цвет). Атомы водорода не показаны.

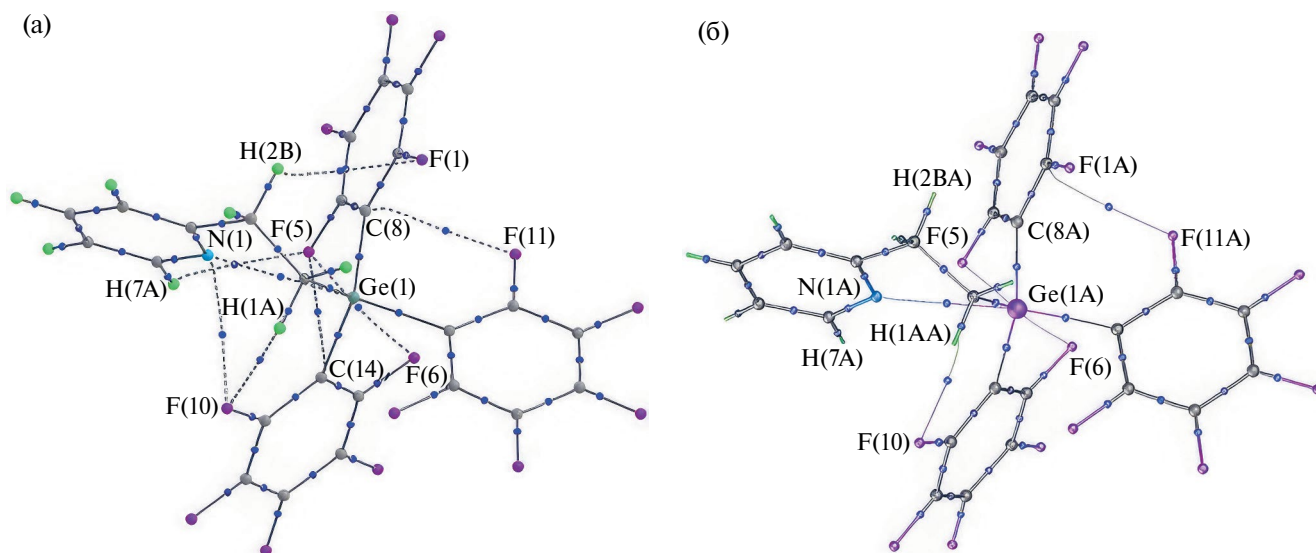


Рис. 8. Теоретический (**I_{opt}**, а) и экспериментально-теоретический (**I_{inv}**, б) молекулярный граф *трис*(пентафторфенил)-2-пиридилэтилгермана.

(RMSD = 0.245 Å). Наиболее значимое отличие заключается в изменении расстояния Ge(1)-N(1). В оптимизированной структуре указанное расстояние составляет 2.943 Å, что существенно

превосходит значение, полученное в рентгеноструктурном исследовании (2.705(4) Å).

Чтобы учесть возможное влияние оптимизации изолированной молекулы **I_{opt}** на топологию

Таблица 3. Атомные QТАИМ-заряды в *трис*(пентафторфенил)-2-пиридилэтилгермане, полученные на основании теоретического (I_{opt}) и экспериментально-теоретического (Ia_{inv} и Ib_{inv}) исследований ЭП

Атом	I_{opt}, e	Ia_{inv}, e		Ib_{inv}, e	
		А	В	А	В
Ge	1.69	1.70	1.69	1.58	1.57
N	–1.26	–0.88	–0.84	–0.78	–0.84
F	–0.63 – –0.61	–0.60 – –0.51	–0.56 – –0.50	–0.55 – –0.50	–0.55 – –0.50
C	–0.35–0.60	–0.30–0.53	–0.35–0.52	–0.43–0.51	–0.42–0.50
H	0.01–0.07	–0.03–0.04	–0.01–0.03	0.06–0.11	0.06–0.11

электронной плотности (ЭП) нами было проведено дополнительно экспериментально-теоретическое исследование комплексов **Ia** и **Ib** с использованием асферического фактора рассеяния независимой области ячейки (кристаллический инвариом). Данный подход хорошо зарекомендовал себя при анализе псевдо-полиморфных модификаций β -дикетонатного комплекса бария [41] и комплексов с переносом заряда [42].

Заряд на атоме германия в триклинной модификации, полученный экспериментально-теоретически (1.69, 1.70e), отлично согласуется с теоретическими данными (1.69e). В свою очередь, в моноклинной модификации, заряд на атоме германия несколько менее электроположительный (1.58e, 1.57e). Как и ожидалось все атомы фтора, также как и атом азота N(1) в комплексе I_{opt} имеют отрицательный заряд. Заряды на атомах водорода близки к нулевым, а заряды на атомах углерода сильно варьируются в зависимости от окружения. Отметим, что наблюдается хорошая общая сходимость данных, полученных теоретически и экспериментально-теоретически (табл. 3). Наибольшее различие наблюдается для заряда на атоме азота. Это, вероятно, связано с существенным изменением расстояния Ge(1)-N(1) при проведении оптимизации геометрии.

Теоретическое исследование демонстрирует отрицательное значение лапласиана ЭП ($\nabla^2\rho(\mathbf{r}) < 0$) и локальной электронной энергии ($h_e(\mathbf{r}) < 0$) для Ge(1)-C(1) связи в I_{opt} . Согласно теории Р. Бейдера [26], такие взаимодействия относят к ковалентным связям (взаимодействия обобществленных оболочек). Однако, распределение зарядов на этой связи ($q(\text{Ge}(1)) = 1.69e$ и $q(\text{C}(1)) = -0.35e$) свидетельствует о том, что эта связь не может быть ковалентной. Следовательно, DFT расчет некорректно описывает топологию ЭП на этой связи. Во всех остальных случаях взаимодействия в координационной сфере атома германия характеризуются положительной величиной лапласиана ЭП и отрицательным значением локальной электронной энергии (полярные ковалентные связи, табл. 4).

Отметим, что несмотря на сопоставимые значения функции ЭП ($\rho(\mathbf{r})$) для всех четырех Ge-C-связей, величина лапласиана ЭП систематически ниже для связи Ge(1)-C(1) вне зависимости от подхода к получению распределения электронной плотности в молекуле *трис*(пентафторфенил)-2-пиридилэтилгермана. Такое отличие, по-видимому, определяется ярко выраженным электроноакцепторным характером C_6F_5 -лигандов по сравнению с 2-пиридилэтильным заместителем (заряды на PhF_5 -лигандах вне зависимости от метода получения распределения ЭП варьируются в диапазоне $-0.44 - -0.61e$, тогда как заряд на 2- RuCH_2CH_2 -лиганде составляет $-0.24e$ при теоретическом и $-0.14 - +0.01e$ при экспериментально-теоретическом исследовании).

Энергия взаимодействий в координационной сфере атома германия, полученная в рамках чисто теоретического подхода систематически меньше, соответствующих значений, полученных с использованием кристаллических инвариомов. В целом, энергия всех четырех Ge-C-связей варьируется в диапазоне 40.9–59.9 ккал/моль (табл. 4). Вне зависимости от способа получения распределения ЭП, исследование ее топологии позволило обнаружить связевую критическую точку (3, –1), соответствующую Ge(1)-N(1) взаимодействию. Отметим, что в отличие от Ge-C связей, контакт Ge(1)-N(1) относится к типу взаимодействий закрытых оболочек ($\nabla^2\rho(\mathbf{r}) > 0$; $h_e(\mathbf{r}) > 0$), а его энергия существенно ниже и составляет 2.7–5.0 ккал/моль. Таким образом, *трис*(пентафторфенил)-2-пиридилэтилгерман следует рассматривать, как пятикоординационный комплекс германия. На основе значений τ_5 параметра (0.79–0.82) атом германия во всех независимых молекулах **Ia** и **Ib** принимает искаженную тригонально-бипирамидальную геометрию [44].

Кроме ожидаемых связевых путей был обнаружен ряд специфических внутримолекулярных невалентных F...F, H...F, C...F и N...F взаимодействий с участием атомов фтора, которые дополнительно стабилизируют молекулярное строение

Таблица 4. Основные топологические характеристики электронной плотности в критических точках (3, –1), соответствующих взаимодействиям в координационной сфере атома германия в комплексах **I**_{opt}, **Ia**_{inv} и **Ib**_{inv}

Связь	Молекула	$\rho(\mathbf{r})$, а.е.	$\nabla^2\rho(\mathbf{r})$, а.е.	$h_{\epsilon}(\mathbf{r})$, а.е.	E_{EML}^* , ккал/моль
Ge(1)-C(1)	I _{opt}	0.128	–0.017	–0.072	44.0
	Ia _{inv} (A)	0.126	0.073	–0.085	59.2
	Ia _{inv} (B)	0.127	0.078	–0.085	59.6
	Ib _{inv} (A)	0.126	0.073	–0.084	58.7
	Ib _{inv} (B)	0.127	0.068	–0.087	59.8
Ge(1)-C(8)	I _{opt}	0.121	0.051	–0.064	44.5
	Ia _{inv} (A)	0.119	0.142	–0.071	55.6
	Ia _{inv} (B)	0.120	0.135	–0.073	56.2
	Ib _{inv} (A)	0.117	0.110	–0.071	53.0
	Ib _{inv} (B)	0.118	0.114	–0.072	53.8
Ge(1)-C(14)	I _{opt}	0.121	0.051	–0.064	44.4
	Ia _{inv} (A)	0.120	0.130	–0.073	56.1
	Ia _{inv} (B)	0.121	0.130	–0.074	56.5
	Ib _{inv} (A)	0.120	0.117	–0.074	55.4
	Ib _{inv} (B)	0.120	0.122	–0.074	55.8
Ge(1)-C(20)	I _{opt}	0.114	0.053	–0.059	40.9
	Ia _{inv} (A)	0.113	0.107	–0.066	50.1
	Ia _{inv} (B)	0.112	0.107	–0.066	50.0
	Ib _{inv} (A)	0.111	0.098	–0.065	48.6
	Ib _{inv} (B)	0.109	0.100	–0.063	47.4
Ge(1)-N(1)	I _{opt}	0.015	0.044	0.001	2.7
	Ia _{inv} (A)	0.022	0.064	0.000	4.7
	Ia _{inv} (B)	0.023	0.065	0.000	5.0
	Ib _{inv} (A)	0.022	0.063	0.000	4.8
	Ib _{inv} (B)	0.023	0.065	0.000	5.0

* Энергия взаимодействий рассчитана согласно корреляции Эспинозы–Моллинса–Лекомта [43].

трис(пентафторфенил)-2-пиридилэтилгермана. Теоретическое исследование позволяет найти семь таких контактов, энергия которых варьируется от 0.8 до 1.8 ккал/моль. Суммарный вклад всех внутримолекулярных невалентных взаимодействий с участием атомов фтора составляет 9.5 ккал/моль. В свою очередь экспериментально-теоретическое исследование позволяет обнаружить три внутримолекулярных взаимодействия с участием атомов фтора (по одному F...F-, H...F- и C...F-контакту). Энергия их варьируется от 1.1 до 2.4 ккал/моль, а общий вклад в стабилизацию молекулярного строения составляет 5.5–6.0 ккал/моль. Очевидно, что такое различие связано с оптимизацией геометрии при теоретическом исследовании. Общие тенденции сохраняются вне зависимости от способа исследования распределения ЭП в *трис*(пентафторфенил)-2-пиридилэтилгермане.

В отличие от теоретического исследования подход с использованием кристаллического инварианма позволяет исследовать межмолекулярные взаимодействия в кристалле. Несмотря на схожесть упаковочных мотивов, наблюдается некоторое различие в межмолекулярных взаимодействиях в кристаллах **Ia** и **Ib** (табл. 5). Такое различие может приводить к некоторому перераспределению ЭП внутри молекул и объяснить наблюдаемое различие в атомных АИМ зарядах в комплексах **Ia**_{inv} и **Ib**_{inv}. Кроме того, наблюдается существенное различие в типе межмолекулярных взаимодействий, реализуемых независимыми молекулами A и B. Общее количество и общая энергия межмолекулярных взаимодействий для каждой независимой молекулы находится в хорошем согласии между собой. Однако вклад различных типов взаимодействий может существенно различаться. Например,

Таблица 5. Межмолекулярные невалентные взаимодействия в кристаллах **Ia_{inv}** и **Ib_{inv}**

Молекула	Контакт	Количество контактов, шт	Диапазон изменения энергии контактов, ккал/моль	Общая энергия контактов определенного типа, ккал/моль	Общее количество контактов, шт	Общая энергия контактов, ккал/моль
Ia_{inv} (A)	F...H	31	0.23–1.16	18.49	68	52.8
	F...F	17	0.19–1.55	15.22		
	F...C	15	0.45–2.14	15.40		
	C...C	2	1.21, 1.27	2.48		
	H...H	2	0.34, 0.34	0.68		
	C...H	1	0.49	0.49		
Ia_{inv} (B)	F...H	35	0.23–1.26	23.19	68	52.4
	F...F	15	0.19–1.73	11.58		
	F...C	13	0.45–2.14	13.73		
	C...C	2	1.21, 1.27	2.48		
	H...H	—	—	—		
	C...H	3	0.46–0.49	1.42		
Ib_{inv} (A)	F...H	31	0.20–1.11	17.23	65	46.9
	F...F	14	0.21–1.54	11.64		
	F...C	16	0.42–1.97	15.17		
	C...C	2	1.16, 1.16	2.32		
	H...H	2	0.26, 0.26	0.52		
	C...H	—	—	—		
Ib_{inv} (B)	F...H	33	0.20–1.20	21.72	68	51.4
	F...F	17	0.21–1.54	12.08		
	F...C	14	0.46–1.97	14.41		
	C...C	2	1.19, 1.19	2.38		
	H...H	—	—	—		
	C...H	2	0.42, 0.42	0.84		

энергия межмолекулярных F...H контактов в **Ia_{inv}** варьируется от 18.49 (молекула А) до 23.19 (молекула Б) ккал/моль (табл. 5). Такое различие в наборах межмолекулярных взаимодействий хорошо согласуется с небольшой разницей в геометрических характеристиках молекул **A** и **B** (RMSD = 0.123 и 0.118 Å для кристаллов **Ia** и **Ib**), которая приводит к наличию в кристаллической ячейке двух независимых молекул.

Как сообщалось ранее [45, 46], реализация взаимодействия между отрицательно заряженными атомами фтора возможна за счет соответствия области накопления деформационной электронной плотности (ДЭП) на одном из атомов области её разрежения на другом атоме (рис. 9). Общий вклад $F^{\delta-} \dots F^{\delta-}$ – взаимодействий в энергию кристаллической решетки составляет 25.5 и 24.1% в комплексах **Ia_{inv}** и **Ib_{inv}** соответственно.

Общая энергия всех межмолекулярных взаимодействий двух независимых молекул различается для триклинной (105.2 ккал/моль) и моноклинной (98.3 ккал/моль) полиморфных модификаций. Отсюда следует, триклинная модификация является более энергетически выгодной, по сравнению с моноклинной.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получено новое органическое соединение *трис*(пентафторфенил)-2-пиридилэтилгерман, которое идентифицировали методами ИК- и ЯМР-спектроскопии; используя ДСК и ТГА определена температура плавления (429.9 К) и температура разложения (466.3 К) полученного соединения. Обнаружены две полиморфные модификации *трис*(пентафторфенил)-2-пиридилэтилгермана. Используя топологию ЭП, обнаружено,

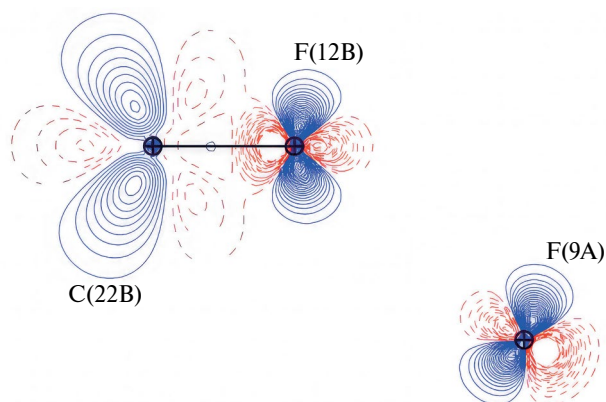


Рис. 9. Распределение ДЭП ($\pm 0.05 \text{ e}/\text{\AA}^{-3}$) в комплексе Ia_{inv} в плоскости межмолекулярного C(22B)–F(12B)–F(9A) взаимодействия. Сплошные линии соответствуют области концентрации ЭП, а пунктирные – области разрежения ЭП.

что триклинная модификация является более стабильной (105.2 ккал/моль), по сравнению с моноклинной (98.3 ккал/моль). Показано, что межмолекулярные $\text{F}^{\delta-} \dots \text{F}^{\delta-}$ -взаимодействия вносят заметный вклад в энергию кристаллической решетки и составляют 25.5 и 24.1% в комплексах Ia_{inv} и Ib_{inv} соответственно. На основе топологии электронной плотности обнаружен внутримолекулярный контакт Ge(1)–N(1) и оценена его энергия ($2.7 \div 5.0$ ккал/моль).

Теоретическое и экспериментально-теоретические исследования распределения ЭП выполнены при финансовой поддержке гранта РНФ (№ 21-13-00336) и стипендии Президента Российской Федерации для молодых ученых и аспирантов (СП-1369.2022.4).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ланге К.Р. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение. СПб.: Профессия, 2004. 240 с.
2. Chambers R.D. Fluorine in organic chemistry. New York: Wiley, 1973. 391 p.
3. Petrov V.A. Fluorinated Heterocyclic Compounds: Synthesis, Chemistry, and Applications. New York: Wiley, 2009. 432 p.
4. Song B., Yang S., Zhong H., et al. // J. Fluor. Chem. 2005. V. 126. P. 87.
5. Magueur G., Crousse B., Charneau S., et al. // J. Med. Chem. 2004. V. 47. P. 2694.
6. Gamage S.A., Spicer J.A., Rewcastle G.W., et al. // Ibid. 2002. V. 45. P. 740.
7. Abdou I.M., Saleh A.M., Zohdi H.F. // Molecules. 2004. V. 9. P. 109.
8. Filler R. Biochemistry involving carbon–fluorine bonds. Washington: American Chemical Society, 1976. 214 p.
9. Bhamaria R.P., Bellare R.A., Deliwala C.V. // Indian J. Exp. Biol. 1968. V. 6. P. 62.
10. Shestopalov A.M., Rodinovskaya L.A., Mortikov V.Y., et al. Synthesis of Fluorinated Pyridines. Amsterdam: Springer, 2014. 58 p.
11. Umemoto T., Yang Y., Hammond G.B. // Beilstein J. Org. Chem. 2021. V. 17. P. 1752.
12. Politanskaya L., Khasanov B., Potapov A. // J. Fluor. Chem. 2022. V. 264. Article 110063.
13. Zamyshlyayeva O.G., Markin A.V., Smirnova N.N., et al. // J. Therm. Anal. Calorim. 2019. V. 136. P. 1227.
14. Zamyshlyayeva O.G., Lapteva O.S., Blinova L.S., Fukin G.K. Tris-(pentafluorophenyl)-4-pyridylethylgermane and method for production thereof: Patent RU2591958 C1, 2016.
15. SAINT, Data Reduction and Correction Program; Bruker AXS: Madison, WI, 2014.
16. Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M., et al. // J. Appl. Crystallogr. 2015. V. 48. P. 3.
17. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr., A: Found. Adv. 2015. V. 71. P. 3.
18. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr., C: Structural Chem. 2015. V. 71. P. 3.
19. Gaussian 09, Revision D.01, Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., et al., Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.
20. Becke A.D. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 5648.
21. Lee C., Yang W., Parr R.G. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. P. 785.
22. Stephens P.J., Devlin F.J., Chabalowski C.F., et al. // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. P. 11623.
23. Pritchard B.P., Altarawy D., Didier B., et al. // J. Chem. Inf. Model. 2019. V. 59. P. 4814.
24. Camiletti G.G., Machado S.F., Jorge F.E. // J. Comput. Chem. 2008. V. 29. P. 2434.
25. Canal Neto A., Muniz E.P., Centoducatte R., et al. // J. Mol. Struct. (Theochem). 2005. V. 718. P. 219.
26. Bader R.F.W. Atoms in Molecules: A Quantum Theory. Oxford: Clarendon Press, 1990. 438 p.
27. Cortés-Guzmán F., Bader R.F.W. // Coord. Chem. Rev. 2005. V. 249. P. 633.
28. AIMAll (Version 17.11.14), Todd A. Keith, TK Gristmill Software, Overland Park KS, USA, 2017 (aim.tkgristmill.com).
29. Dovesi R., Erba A., Orlando R., et al. // Comp. Mol. Sci. 2018. V. 39. Article e1360.
30. Spek A.L. // Acta Cryst. 2009. V. D65. P. 148.
31. Jelsch C., Guillot B., Lagoutte A., et al. // J. Appl. Cryst. 2005. V. 38. P. 38.
32. Stash A.I., Tsirelson V.G. // Ibid. 2014. V. 47. P. 2086.

33. *Höhne G.W.H., Hemminger W.F., Flammersheim H.-J.* Differential Scanning Calorimetry. Springer-Verlag Berlin Heidelberg: Berlin, Germany, 2003. 310 p.
34. *Drebushchak V.A.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2005. V. 79. P. 213.
35. *Piskunov A.V., Aivaz'yan I.A., Poddel'sky A.I., et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2008. V. 8. P. 1435.
36. *Uhl W., Bohnemann J., Kappelt B., et al.* // Z. Naturforsch. 2014. V. 69b. P. 1333.
37. *Rohwer H., Dillen J.* // Inorg. Chem. 2002. V. 41. P. 4167.
38. *Cordero B., Gómez V., Platero-Prats A.E., et al.* // Dalton Trans. 2008. V. 21. P. 2832.
39. *Бацанов С.С.* // Неорган. материалы. 2001. Т. 37. № 9. С. 1031.
40. *Bruno I.J., Cole J.C., Edgington P.R., et al.* // Acta Cryst. 2002. V. 58. P. 389.
41. *Pochekutova T.S., Fukin G.K., Baranov E.V., et al.* // Inorg. Chimica Acta. 2022. V. 531. P. 120734.
42. *Zolotareva N., Sushev V., Panova Yu., et al.* // ChemPlusChem. 2023. V. 88. Article e202200438.
43. *Espinosa E., Molins E., Lecomte C.* // Chem. Phys. Lett. 1998. V. 285. P. 170.
44. *Addison A.W., Rao N.T., Reedijk J., et al.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1984. № 7. P. 1349.
45. *Румянцев Р.В., Фукин Г.К.* // Координац. химия. 2019. Т. 45. № 11. С. 663.
46. *Румянцев Р.В., Фукин Г.К., Баранов Е.В., и др.* // Там же. 2021. Т. 47. № 4. С. 199.

ФАЗООБРАЗОВАНИЕ, ПОЛИМОРФИЗМ, ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ПРОВОДИМОСТЬ СОЕДИНЕНИЙ И ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ Nd_2WO_6

© 2024 г. Е. Д. Балдин^{а, *}, Н. В. Лысков^{б, с}, В. А. Рассулов^д, А. В. Шляхтина^а

^аФедеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семёнова РАН, Москва, Россия

^бФедеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия

^сНациональный исследовательский университет “Высшая школа экономики”, Москва, Россия

^дФГБУ “ВИМС им. Н. М. Федоровского”, Москва, Россия

*e-mail: baldin.ed16@physics.msu.ru, baldin@chph.ras.ru

Поступила в редакцию 30.01.2024 г.

После доработки 19.03.2024 г.

Принята к публикации 21.03.2024 г.

Исследовано фазообразование вольфрамата неодима Nd_2WO_6 из механически активированных оксидов в широком температурном интервале: 25–1600°C. Определены условия образования различных полиморфных модификаций: низкотемпературных ромбических $\beta\text{-Nd}_2\text{WO}_6$ и $\delta\text{-Nd}_2\text{WO}_6$ ($P2_12_12_1$ (№ 19)); высокотемпературной моноклинной Nd_2WO_6 (пр. гр. $C12/c1$ (№ 15)). Оптические спектры поглощения исследованы для полиморфной керамики номинального состава Nd_2WO_6 . Обнаружены различия в спектрах $\delta\text{-Nd}_2\text{WO}_6$ и моноклинного Nd_2WO_6 . У обеих модификаций вольфрамата неодима $\delta\text{-Nd}_2\text{WO}_6$ и моноклинного Nd_2WO_6 наблюдалась протонная составляющая проводимости с энергией активацией 1.05 и 1.06 эВ соответственно. Однако, для Са-содержащего твердого раствора с моноклинной структурой $(\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{WO}_{6-\delta}$ ($x = 0.01$), у которого общая проводимость возрастает по сравнению с чистым моноклинным Nd_2WO_6 , преобладает дырочная проводимость на воздухе.

Ключевые слова: керамика, фазообразование, полиморфизм, механоактивация, проводимость, Nd_2WO_6

DOI: 10.31857/S0044453724110114, **EDN:** EZCOBN

ВВЕДЕНИЕ

Диаграммы состояния систем $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{—MO}_3$ ($M = \text{Mo}, \text{W}$) содержат значительное количество флюоритоподобных (CaF_2) и шеелитоподобных (CaWO_4) фаз. Наибольшее число разнообразных фаз (до 12) встречается в системах с оксидом лантана $\text{La}_2\text{O}_3\text{—MO}_3$ ($M = \text{Mo}, \text{W}$) [1], и по мере уменьшения ионного радиуса лантаноида количество фаз в системах сокращается [2, 3]. Флюоритоподобные кислород-дефицитные фазы с содержанием $\text{Ln}_2\text{O}_3 > 50$ мол. % являются в основном ионными (кислород-ионными или протонными), а иногда смешанными (электронно-ионными) проводниками, для которых наблюдается заметный электронный вклад проводимости на воздухе. Шеелитоподобные фазы, характерные для составов, обогащенных MO_3 ($M = \text{Mo}, \text{W}$), демонстрируют доминирующую электронную проводимость при высоких парциальных давлениях кислорода, и представляют интерес, прежде всего,

как люминесцентные и оптически активные материалы [1, 4, 5].

Синтез вольфраматов и молибдатов РЗЭ проблематичен, что связано с летучестью MoO_3 ($T_{\text{возгонки}} = 747^\circ\text{C}$) [6] и WO_3 ($T_{\text{возгонки}} = 800^\circ\text{C}$) [7], в том числе, и из их соединений. Так, например, известно, что при синтезе молибдатов РЗЭ состава $\text{Ln}_{10}\text{Mo}_2\text{O}_{21}$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}$) короткие отжиги при высокой температуре (1600°C, 3 ч) предпочтительнее длительных при более низкой температуре (1200°C, 40–160 ч), поскольку в последнем случае наблюдаются потери MoO_3 . Именно таким образом впервые стабильные, однофазные ромбические молибдаты номинального состава $\text{Ln}_{10}\text{Mo}_2\text{O}_{21}$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}$; $\text{Ln}/\text{Mo} = 5:1$) были синтезированы в работе [8]. Истинное же соотношение катионов в ромбических фазах, установленное методом масс-спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС), оказалось $\text{Ln}/\text{Mo} \sim 5.2:1\text{--}5.7:1$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}$). Высокотемпературный кратковременный отжиг при 1600°C, 3ч

приводил к синтезу флюоритов $\text{Ln}_{10}\text{Mo}_2\text{O}_{21}$, состав которых соответствовал исходному с соотношением $\text{Ln}/\text{Mo} = 5:1$ [8]. В то же время, для композитов $\text{La}_{10}\text{W}_2\text{O}_{21}/\gamma\text{-La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$, содержащих Nd, отжиг при температурах выше 1450°C приводил к потере WO_3 [9]. При синтезе твердых растворов $\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1.5x}[\text{V}_2\text{O}_7]_{2-1.5x}$ с высокой протонной проводимостью во избежание потерь WO_3 во время отжига при 1500°C использовали спекание в засыпке [7,10]. Следует отметить, что во избежание потерь WO_3 температура синтеза сложных оксидов $\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$ ($\text{Ln} = \text{La}-\text{Ho}$), не превышала 1150°C при выдержке 24 ч [4].

Как правило, соединения Ln_2WO_6 могут кристаллизироваться в нескольких модификациях. Так, например, низкотемпературная модификация $\beta\text{-La}_2\text{WO}_6$ принадлежит пространственной группе $P2_12_12_1$ (№ 19) и имеет ромбическую структуру [11]. Сообщалось также в более ранних работах о $\delta\text{-Ln}_2\text{WO}_6$, тоже ромбической, и принадлежащей пространственной группе $P2_12_12_1$ (№ 19) [12]. Ефремов с соавторами [12] вырастили монокристаллы $\delta\text{-Ln}_2\text{WO}_6$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$) при 850°C . Таким образом, согласно литературным данным, существуют две низкотемпературные ромбические модификации Ln_2WO_6 . Высокотемпературная модификация $\alpha\text{-La}_2\text{WO}_6$, кристаллизуется в пространственной группе $Pm2_1n$ (№ 31), также ромбической, близкой к шеелиту по структуре [13, 14]. Недавно при использовании (001)-ориентированной подложки из монокристалла SrTiO_3 , методом импульсного лазерного напыления получена тонкая пленка $\alpha\text{-Nd}_2\text{WO}_6$, которая имела ту же структуру, что и $\alpha\text{-La}_2\text{WO}_6$ ($Pm2_1n$ (№ 31)) [15]. Таким образом, обе высокотемпературные $\alpha\text{-Ln}_2\text{WO}_6$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$) фазы были стабилизированы в пленке. Широко известно о высокотемпературной модификации с моноклинной структурой (пр. гр. $C12/c1$ (№ 15)), которая реализуется для многих соединений Ln_2WO_6 ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Er}, \text{Yb}$) в керамике [16–19], и характерна для монокристаллов, выращенных из раствора в расплаве [20]. В более старой работе сообщается так же о существовании еще одной стабильной высокотемпературной модификации R_2WO_6 ($\text{R} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Dy}, \text{Y}$) с тетрагональной структурой [21]. Отметим, что информация о синтезе низкотемпературной керамики со структурой $\delta\text{-Nd}_2\text{WO}_6$, а также $\beta\text{-Nd}_2\text{WO}_6$ с пространственной группой $P2_12_12_1$ (№ 19) в литературе отсутствует.

Ранее в [22] предпринят поиск новых анодных материалов для ТОТЭ. В работе изучена проводимость моноклинного вольфрамата самария Sm_2WO_6 , легированного кальцием в подрешетку самария. Авторы обнаружили значительный рост проводимости на воздухе при 550°C : от 2.62×10^{-8} См/см для Sm_2WO_6 до 3.86×10^{-7} См/см для $\text{Sm}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{WO}_{6-\delta}$ и 1.20×10^{-4} См/см для

$\text{Sm}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{WO}_{6-\delta}$. При этом энергия активации проводимости снижалась от 1.4 до 0.6 эВ. Измерения во влажном водороде, показали, что наиболее высокой проводимостью обладал чистый вольфрамат самария (5.92×10^{-5} См/см при 550°C), а проводимость легированных кальцием твердых растворов в этих условиях была ниже. Таким образом, учитывая разницу в проводимости материала на воздухе и в водороде [22], очевидно, что на воздухе у $\text{Sm}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{WO}_{6-\delta}$ преобладает дырочная проводимость, а вклад ионной на полтора порядка ниже. Подчеркнем, что молибдаты лантаноидов Ln_2MoO_6 с моноклинной структурой, в том числе и молибдат самария Sm_2MoO_6 , также имели дырочную проводимость при высоких парциальных давлениях кислорода [23].

В системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{--WO}_3$ обе полиморфные модификации вольфрамата лантана $\beta\text{-La}_2\text{WO}_6$ и $\alpha\text{-La}_2\text{WO}_6$ продемонстрировали невысокую проводимость [11, 13].

В 2020 году найден новый класс кислород-ионных проводников $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ с псевдоромбическо-дрической структурой [24, 25]. Наиболее высокую кислород-ионную проводимость продемонстрировали соединения неодима и самария [25]. Соединения Ln_2WO_6 ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}$) по составу на диаграмме состояния $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{--WO}_3$ близки к соединениям $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ и содержат на 13.6 мол. % больше WO_3 [26]. Поэтому Ln_2WO_6 ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}$) могут быть потенциальным анодным материалом для электролитов ТОТЭ на основе $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$.

Проводимость различных полиморфных модификаций керамики Ln_2WO_6 ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Yb}$), кроме некоторых шеелитов [16], не была исследована ранее. В настоящей работе, учитывая предыдущий опыт с молибдатами РЗЭ [8], проведен поиск условий для синтеза различных полиморфных модификаций керамики Nd_2WO_6 , в том числе, с использованием длительных изотермических отжигов. Получены твердые растворы с моноклинной структурой на основе Nd_2WO_6 с кальцием, определена их область гомогенности. Исследована общая проводимость полученных полиморфных Nd_2WO_6 модификаций и твердых растворов в сухом и влажном воздухе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез керамических образцов вольфрамата неодима Nd_2WO_6 выполнялся из механически активированной (м/а) смеси оксидов Nd_2O_3 (99.9%, Ganzhou Wanfeng Advanced Materials Technology Co., Ltd.) + WO_3 (99.9% МРТУ 6-09-533-66, Россия). Оксид неодима известен своей гигроскопичностью, поэтому перед навеской реактив отжигался при температуре 950°C в течение 1.5 ч с целью удаления воды и углекислого газа. Помол смеси оксидов, взятых в молярном соотношении 1:1, проводился

в эксцентриковой вибромельнице конструкции Аронова или в шаровой мельнице SPEX8000M (США) в течение 60 мин. Затем м/а смесь прессовалась в диски толщиной 3–5 мм и диаметром 10 мм при давлении 300–680 МПа. Сырые прессовки без промежуточных отжигов подвергали изотермической выдержке при температурах в широком интервале 440–1600 °С. Скорость нагрева печи во всех случаях была одинаковой и составляла 5 °С/мин. Во избежание испарения и/или возгонки оксида вольфрама продолжительность изотермической выдержки варьировалась от 1 ч до 6 ч в зависимости от конечной температуры. При самых высоких температурах 1500 и 1600 °С продолжительность отжига составляла 1 ч, тогда как с уменьшением температуры продолжительность возрастала. Некоторые образцы подвергались дополнительному длительному отжигу в течение 40–200 ч с целью достижения равновесного состояния. Твердые растворы $(\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{WO}_6$ получали тем же способом из стехиометрических смесей оксидов CaO, Nd_2O_3 и WO_3 при температуре 1400 °С. При температуре выше 1400 °С образцы плавилась. Оксид кальция перед взвешиванием прокаливался при 950 °С, 1.5 ч.

Дифрактограммы для рентгенофазового анализа (РФА) были получены с использованием дифрактометра Rigaku Smartlab SE (Япония) в непрерывном режиме. Съемка выполнялась в интервале углов 10–70° с шагом 0.01°, скорость движения гониометра 5°/мин. Фазовый анализ, расчет параметров решетки и уточнение структуры по методу Ритвельда проводились с помощью программы Smartlab Studio II. Визуализация структур выполнялась в программном пакете VESTA 3 [27].

Чтобы установить, произошла ли потеря оксида вольфрама WO_3 , для определения соотношения Nd/W у вольфрамата неодима с различной предисторией, мы использовали метод масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) (Vista Pro, (ICP) атомно-эмиссионный спектрометр (Varian, Австралия)).

Спектры поглощения материалов рассчитывали по их спектрам диффузного отражения, измеренным на спектрофотометре TerraSpec 4 Hi-Res (Malvern Panalytical, Великобритания) в диапазоне длин волн от 350 до 2500 нм (от 28000 до 4000 cm^{-1}) при спектральном разрешении 3 нм. В диапазоне от 350 до 1000 нм и 6 нм в остальной части спектра. Функцию отклика спектрофотометра учитывали через регулярные промежутки времени с использованием сертифицированного в Labsphere (Labsphere, Inc., США) стандарта отражения из Spectralon. Полосы поглощения аппроксимировали набором гауссиан с использованием Origin версии 8 (OriginLab Corp., США).

Для измерения проводимости на цилиндрические керамические образцы наносились

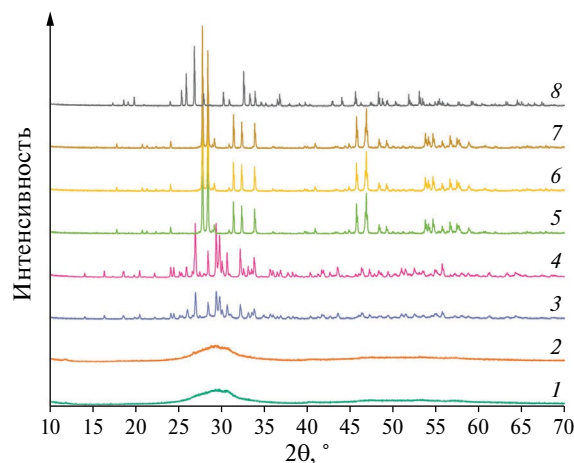


Рис. 1. Дифрактограммы керамик Nd_2WO_6 , полученных отжигом м/а смеси оксидов $\text{Nd}_2\text{O}_3 + \text{WO}_3$ (1) 440 °С, 6 ч, (2) 600 °С, 4 ч, (3) 700 °С, 4 ч, (4) 900 °С, 4 ч, (5) 1200 °С, 4 ч, (6) 1400 °С, 4 ч, (7) 1500 °С, 1 ч, (8) 1600 °С, 1 ч.

и вжигались при 1000 °С электроды из платиновой пасты ChemPur C3605. Измерения выполнялись методом импеданс-спектроскопии с использованием потенциостата/гальваностата Р-40Х (Россия) в сухой и влажной атмосфере. Диапазон частот составлял от 0.1 Гц до 500 кГц, интервал температур 500–900 °С, сухая атмосфера создавалась при прохождении воздушного потока через осушитель КОН ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 2.6 \times 10^{-6}$ атм.), а влажная – при прохождении воздушного потока через водяной сатуратор, выдерживаемый при 20 °С, что обеспечивало постоянную влажность 2.3% ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.023$ атм.). Измерения выполнялись при охлаждении, для достижения равновесия образец выдерживался при каждой температуре по меньшей мере 40 мин.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Фазообразование и полиморфизм Nd_2WO_6 и твердых растворов на его основе $(\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{WO}_6$ ($x = 0, 0.01, 0.025, 0.1$)

На рис. 1 представлены данные РФА керамик Nd_2WO_6 , полученных отжигом м/а смеси оксидов при различных температурах. Вольфрамат неодима, отожженный при температурах ≤ 600 °С (рис. 1, кривые 1 и 2), является рентгеноаморфным. При повышении температуры синтеза до 700–900 °С (рис. 1, кривые 3 и 4) образуется смесь двух кристаллических ромбических фаз пр. гр. $P2_12_12_1$ (№ 19): $\beta\text{-Nd}_2\text{WO}_6$ и $\delta\text{-Nd}_2\text{WO}_6$ [12]. Фаза $\beta\text{-Nd}_2\text{WO}_6$ изоструктурна $\beta\text{-La}_2\text{WO}_6$ и, насколько нам известно, ранее о ее существовании в этой системе в литературе не сообщалось. Использование при синтезе реагентов, подвергнутых

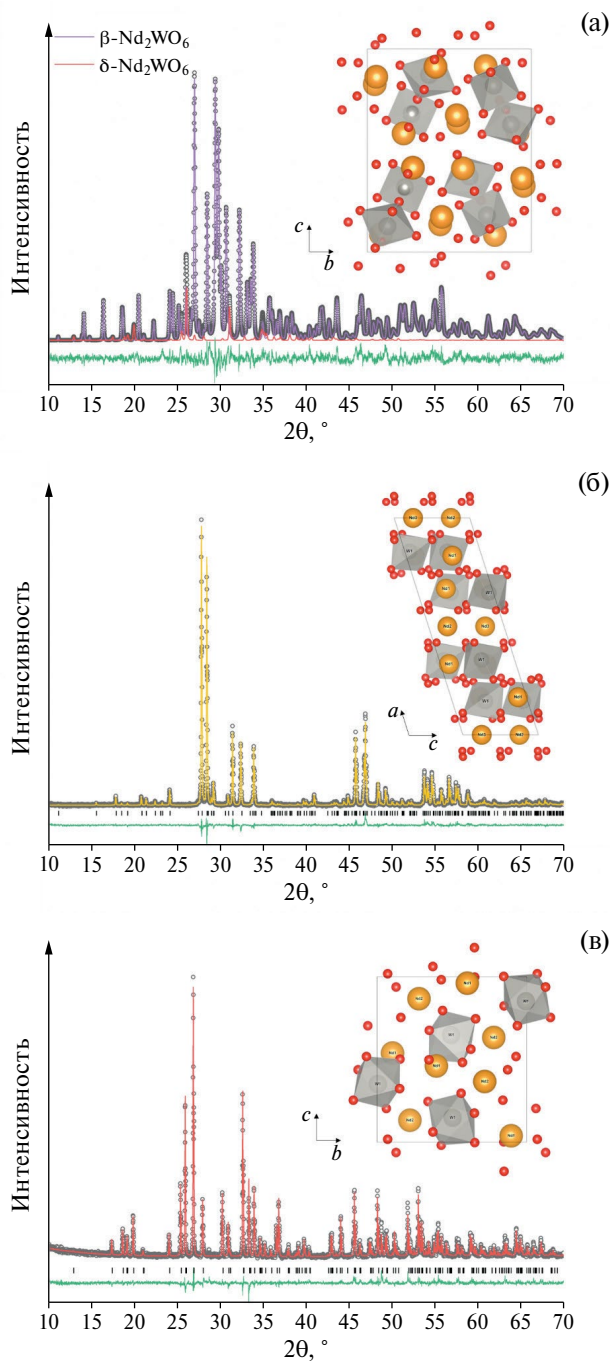


Рис. 2. Уточнение структуры исследуемых керамик по методу Ритвельда. а) Образец, полученный после отжига при 700°C, 4 ч, состоит из двух ромбических фаз пр. гр. $P2_12_12_1$ (19): β - Nd_2WO_6 и δ - Nd_2WO_6 . На вставке проекция структуры β - Nd_2WO_6 . б) Моноклинный Nd_2WO_6 , полученный после отжига при 1500°C, 1 ч. На вставке проекция структуры моноклинной модификации Nd_2WO_6 пр. гр. $C12/c1$ (15). в) Ромбический δ - Nd_2WO_6 , полученный после отжига при 1600°C, 1 ч. На вставке проекция структуры ромбической модификации δ - Nd_2WO_6 пр. гр. $P2_12_12_1$ (№ 19). Черточками отмечены позиции пиков, снизу приведена разность между экспериментальными и расчетными данными.

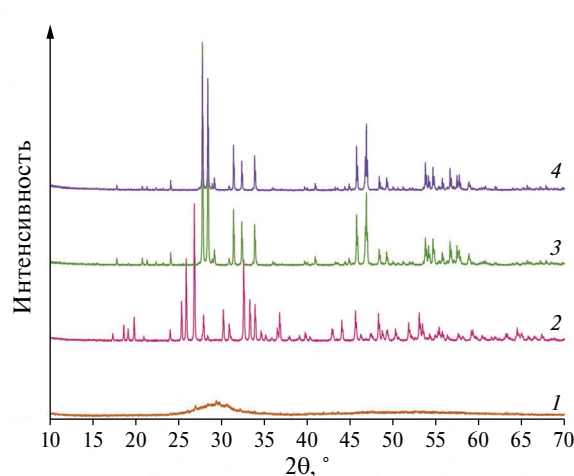


Рис. 3. Дифрактограммы керамик Nd_2WO_6 , полученных длительным отжигом: 600°C, 4+96 ч (1); 900°C, 4+96 ч (2); 1200°C, 80 ч (3) и керамики от 1600°C, 1 ч после повторного отжига при 1400°C, 1 ч (4).

предварительной м/а, часто позволяет понизить температуру синтеза или даже получить соединения, которые не синтезируются традиционными методами. Так, например, при исследовании синтеза из м/а смеси оксидов $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{MoO}_3$ впервые был получен гексагональный молибдат лантана $\text{La}_{15}\text{Mo}_{8.5}\text{O}_{48}$ в виде нанокерамики [28].

В области температур 1200–1500°C по данным РФА (рис. 1, кривые 5–7) формируется моноклинная модификация Nd_2WO_6 пр. гр. $C12/c1$ (№ 15) [16]. После короткого отжига при температуре 1600°C в течение 1 ч реализуется ромбическая модификация δ - Nd_2WO_6 пр. гр. $P2_12_12_1$ (№ 19). Примеры результатов уточнения кристаллических структур по методу Ритвельда для всех трех полученных модификаций Nd_2WO_6 представлены на рис. 2.

Интересный результат был получен при дополнительных отжигах керамик (рис. 3). В то время как отжиг моноклинной фазы Nd_2WO_6 в течение 40 и 80 ч при 1200°C не привел к какому-либо существенному изменению структуры (рис. 3, кривая 3), дополнительный отжиг керамики, полученной сначала при 900°C, 4 ч, в течение 96 ч при этой же температуре дал возможность получить чистую ромбическую модификацию δ - Nd_2WO_6 , не прибегая к высокотемпературному отжигу при 1600°C (рис. 3, кривая 2). δ - Nd_2WO_6 , получаемый при высоких температурах, согласно [15] является метастабильным. Его метастабильность подтвердил дополнительный отжиг образца δ - Nd_2WO_6 , полученного при 1600°C, 1 ч, при 1400°C в течение 1 ч. После такой процедуры δ - Nd_2WO_6 полностью перешел в моноклинную фазу (рис. 3, кривая 4). Образец, подвергнутый выдержке при 600°C

Таблица 1. Результаты уточнения параметров структуры образцов Nd_2WO_6 по методу Ритвельда

Пр. гр.		Условия получения		$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$V, \text{\AA}^3$	$\beta, ^\circ$	$R_{\text{wp}}, \%$
		$T, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{ч}$						
$P2_12_12_1$ (19) δ		1600	1	5.36845(6)	9.24840(10)	10.18863(11)	505.861	90	10.41
		900	4+96	5.36723(10)	9.24778(19)	10.1896(2)	506.948		9.90
$C12/c1$ (15)		1500	1	16.6248(2)	11.37052(14)	5.52467(7)	995.560	107.5814(5)	8.15
		1400	1	16.6258(2)	11.37039(15)	5.52460(7)	997.547	107.5830(6)	8.03
		1200	4	16.6268(2)	11.37132(16)	5.52406(7)	997.101	107.5853(7)	7.93
		1200	40	16.6282(3)	11.37167(19)	5.52486(9)	996.939	107.5802(8)	9.87
		1200	80	16.6265(3)	11.37086(17)	5.52426(9)	996.484	107.5836(8)	9.13
$P2_12_12_1$ (19)	$\beta \approx 90\%$	900	4	7.36629(11)	10.25876(16)	12.5250(2)	946.501	90	6.42
	$\delta \approx 10\%$			5.3662(2)	9.2461(4)	10.1926(4)	505.727		
	$\beta \approx 75\%$	700	4	7.3715(4)	10.2660(6)	12.5339(7)	948.513		7.90
	$\delta \approx 25\%$			5.3142(18)	9.261(3)	10.143(3)	499.195		

Таблица 2. ИСП-МС данные микроанализа полиморфов номинального состава Nd_2WO_6

Номинальный состав	Структура	Условия синтеза		Номинальное соотношение Nd/W	Измеренное соотношение Nd/W
		$T, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{ч}$		
Nd_2WO_6	$\delta\text{-Nd}_2\text{WO}_6$	900	4+96	2	2.17 ± 0.03
	Nd_2WO_6	1400	4		2.17 ± 0.03
	моноклинный $\delta\text{-Nd}_2\text{WO}_6$	1600	1		2.18 ± 0.03

в течение 100 ч, остался преимущественно рентгеноаморфным (рис. 3, кривая 1). На его дифрактограмме слегка проявились основные линии фазы $\beta\text{-Nd}_2\text{WO}_6$.

В табл. 1 представлены результаты расчетов параметров элементарных ячеек моноклинных и ромбических вольфраматов неодима. Объем элементарной ячейки ромбического $\delta\text{-Nd}_2\text{WO}_6$, полученного при 900°C , больше, чем у образца, полученного при 1600°C . Среди моноклинных вольфраматов наибольший объем элементарной ячейки имеет образец, полученный отжигом при 1400°C в течение 1 ч. Таким образом, увеличение температуры синтеза и/или времени отжига приводит к уменьшению объема элементарных ячеек обеих модификаций вольфрамата неодима.

Известно, что при высокотемпературных отжигах WO_3 способен испаряться из его соединений. Ранее мы наблюдали это для композитов

$\text{La}_{10}\text{W}_2\text{O}_{21}/\gamma\text{-La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$, содержащих Nd [9]. Учитывая этот факт и уменьшение объема элементарной ячейки вольфраматов неодима при длительных и/или высокотемпературных отжигах, было выдвинуто предположение о том, что ромбическая фаза $\delta\text{-Nd}_2\text{WO}_6$ образуется в результате испарения WO_3 и, как следствие, нарушения стехиометрии. Для проверки этого предположения проводилось измерение соотношения катионов Nd/W методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Оказалось, что стехиометрия действительно сдвинута в сторону, обедненную W, однако соотношение катионов в ромбических и моноклинном образцах практически не отличается (табл. 2). Соотношение катионов практически одинаково и составило $\text{Nd}/\text{W} = 2.17:1$ после отжига в интервале $900\text{--}1400^\circ\text{C}$ и $2.18:1$ после отжига при 1600°C , 1 ч. Исходя из этого, можно утверждать, что $\delta\text{-Nd}_2\text{WO}_6$ действительно является полиморфной модификацией Nd_2WO_6 . Следует упомянуть,

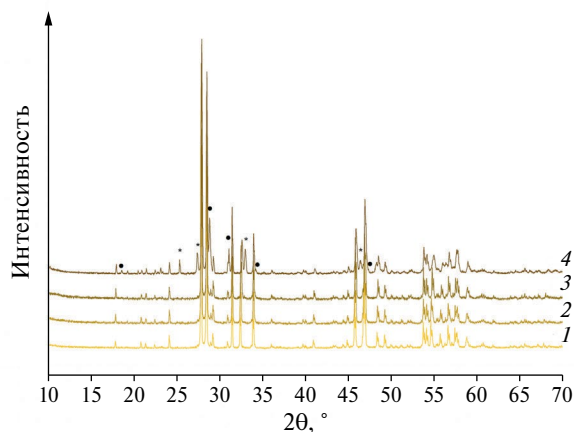
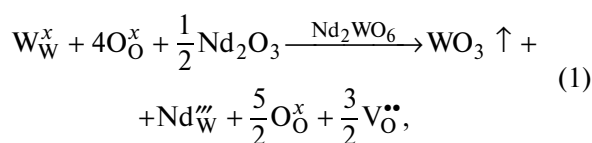


Рис. 4. Дифрактограммы моноклинных твердых растворов $(\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{WO}_6$, $x = 0$ (1), 0.01 (2), 0.025 (3), 0.1 (4). Символами обозначены пики примесных фаз * – CaCO_3 , • – CaWO_4 .

что при исследовании методом ИСП-МС молибдатов РЗЭ $\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Gd}$) с номинальным соотношением катионов $\text{Ln}/\text{Mo} = 1:1.5$, они также имели отклонения по составу. Для $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3$ соотношение $\text{La}/\text{Mo} = 1:1.39$, для других молибдатов: $\text{Nd}/\text{Mo}=1:1.4$, $\text{Eu}/\text{Mo}=1.41$, $\text{Gd}/\text{Mo}=1.43$ [4]. Молибдаты $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3$ принадлежат области фазовой диаграммы $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{—MoO}_3$, обогащенной оксидом молибдена. Таким образом, при исследовании как молибдатов, так и вольфраматов РЗЭ, летучесть этих оксидов из их соединений при $T \geq 900^\circ\text{C}$ приводит к смещению номинального состава в сторону меньшего содержания этих оксидов.

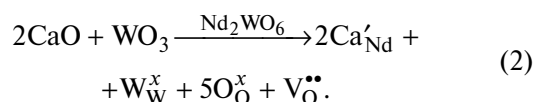
Таким образом, в ходе синтеза из м/а смеси WO_3 частично испаряется и образуется соединение, обедненное вольфрамом $\text{Nd}_{2.17}\text{WO}_{6+y}$, в котором часть позиций W занято Nd. Этот процесс может быть описан следующим квазихимическим уравнением:



и приводит к образованию дополнительных кислородных вакансий в структуре. Поскольку в монокристаллах Nd_2WO_6 соотношение катионов равно 2, а керамики при таком методе синтеза образуются со сдвинутым составом $\text{Nd}_{2.17}\text{WO}_{6+y}$, можно утверждать, что вольфрамат неодима Nd_2WO_6 обладает областью гомогенности 48–50 мол. % WO_3 в системе $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{—WO}_3$.

На рис. 4 представлены дифрактограммы твердых растворов Ca, полученных на основе

моноклинной модификации Nd_2WO_6 при 1400°C . Образцы, содержащие 1 и 2.5% кальция, оказались изоструктурными нелегированному Nd_2WO_6 пр. гр. $C12/c1$ (15)). Легирование 10% Ca в неодимовую подрешетку привело к образованию примесных фаз CaCO_3 и CaWO_4 . При увеличении содержания Ca в системе объем элементарной ячейки уменьшается (табл. 3). Все три позиции неодима в моноклинном Nd_2WO_6 окружены восьмью кислородами, а ионный радиус $r_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{VIII}} = 1.12 \text{ \AA}$ в этом окружении слегка больше $r_{\text{Nd}^{3+}}^{\text{VIII}} = 1.109 \text{ \AA}$ [29], можно предположить, что уменьшение объема элементарной ячейки свидетельствует об образовании кислородной вакансии и уменьшении окружения Ca^{2+} до 7 ($r_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{VII}} = 1.06 \text{ \AA}$). Образование кислородной вакансии при легировании Ca может быть описано следующим квазихимическим уравнением:



Подобная зависимость параметров элементарной ячейки от концентрации Ca наблюдалась ранее для пироксенов $\text{Nd}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Zr}_2\text{O}_{7-\delta}$ [30, 31].

Оптические свойства керамик ромбического $\delta\text{-Nd}_2\text{WO}_6$ и моноклинного Nd_2WO_6

На рис. 5 приведены спектры поглощения, зарегистрированные в диапазоне длин волн 350–2500 нм. Отмеченные на рис. 5 характерные полосы поглощения связаны с $4f\text{--}4f$ -переходами из основного состояния $^4I_{9/2}$ на возбужденные уровни иона Nd^{3+} и представлены в табл. 4. Измеренные при комнатной температуре спектры поглощения характеризуются большой шириной линий, что связано со значительной неупорядоченностью структуры представленных керамик. В результате этого ионы Nd^{3+} оказываются распределенными по большому числу разнообразных центров, симметрия кристаллических полей которых незначительно отличается друг от друга. При этом происходит неоднородное уширение полос поглощения, а также сдвиг положения их максимумов. Наибольшее уширение наблюдается для ромбической $\delta\text{-Nd}_2\text{WO}_6$, синтезированной при 1600°C , 1 ч, (рис. 5, кривая 2) а наиболее упорядочена моноклинная фаза Nd_2WO_6 (рис. 5, кривая 1).

Следует отметить, что очевидные различия в спектрах поглощения ромбических фаз, полученных при 900 и 1600°C ($\delta\text{-Nd}_2\text{WO}_6$), и моноклинной Nd_2WO_6 наблюдаются в области 9 (1519–1785 нм) и 10 (2288–2474) (рис. 5, табл. 4).

Проводимость полиморфных модификаций Nd_2WO_6 и твердых растворов $(\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{WO}_{6-\delta}$ с моноклинной структурой

Таблица 3. Результаты уточнения параметров структуры твердых растворов $(\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{WO}_6$ по методу Ритвельда

Номинальный состав	Условия получения		Доля Ca, %	a , Å	b , Å	c , Å	V , Å ³	β , град	R_{wp} , %
	T , °C	τ , ч							
Nd_2WO_6	1400	1	0	16.6258(2)	11.37039(15)	5.52460(7)	997.547	107.5830(6)	8.03
$(\text{Nd}_{0.99}\text{Ca}_{0.01})_2\text{WO}_{6-\delta}$	1400	4	1	16.6171(2)	11.36954(16)	5.51982(7)	994.443	107.5655(7)	8.79
$(\text{Nd}_{0.975}\text{Ca}_{0.025})_2\text{WO}_{6-\delta}$	1400	4	2.5	16.6104(3)	11.37340(19)	5.50938(9)	993.765	107.5617(8)	10.32
$(\text{Nd}_{0.9}\text{Ca}_{0.1})_2\text{WO}_{6-\delta}^*$	1400	4	10	16.6030(4)	11.3712(3)	5.49513(15)	988.855	107.5760(16)	11.94

* Образец содержит примесные фазы и не является твердым раствором в полном смысле.

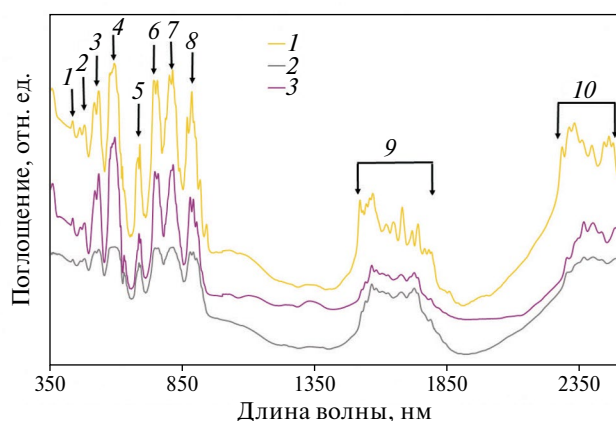


Рис. 5. Спектры поглощения Nd^{3+} в моноклинном Nd_2WO_6 (1) и ромбических $\delta\text{-Nd}_2\text{WO}_6$, полученных при 1600 (2) и 900°C (3).

На рис. 6 представлены температурные зависимости проводимости исследуемых вольфраматов. У $\delta\text{-Nd}_2\text{WO}_6$ и моноклинного Nd_2WO_6 зависимость проводимости (рис. 6, кривые 1, 2) отличается от проводимости моноклинного Sm_2WO_6 и твердых растворов на его основе [22]. Здесь возможен протонный вклад в общую проводимость, поскольку наблюдается превышение проводимости во влажном воздухе по сравнению с сухим. Энергии активации в сухом и влажном воздухе типичны для кислород-ионных и протонных проводников (табл. 5). Энергия активации проводимости в сухом воздухе для моноклинного Nd_2WO_6 и ромбического $\delta\text{-Nd}_2\text{WO}_6$ составили 1.05 и 1.06 эВ, соответственно. Отметим, что энергия активации во влажном воздухе ниже, чем в сухом — 1.03 и 0.95 эВ (табл. 5), что позволяет предположить у них протонный вклад проводимости.

Таблица 4. Длины волн (λ) переходов из основного состояния $4I_{9/2}$ на возбужденные уровни иона Nd^{3+} в моноклинном Nd_2WO_6 и ромбическом $\delta\text{-Nd}_2\text{WO}_6$

№	λ , нм	Переходы
1	434	$^2P_{1/2} + ^2D_{5/2}$
2	463–475	$^2K_{15/2} + ^2G_{9/2} + ^2D_{3/2} + ^4G_{11/2}$
3	518–529	$^4G_{9/2} + ^2K_{13/2} + ^4G_{7/2}$
4	560–613	$^4G_{5/2} + ^2G_{7/2}$
5	683–688	$^4F_{9/2}$
6	740–752	$^4F_{7/2} + ^4S_{3/2}$
7	784–823	$^4F_{5/2} + ^2H_{9/2}$
8	879–940	$^4F_{3/2}$
9	1519–1785	$^4I_{15/2}$
10	2288–2474	$^4I_{13/2}$

Проводимость $\delta\text{-Nd}_2\text{WO}_6$ ниже проводимости моноклинного вольфрамата. В работе [23] оценивались геометрические размеры пустот и каналов для ионного транспорта молибдатов РЗЭ с разными пространственными группами. Авторы отмечают, что в молибдатах, принадлежащих к пространственной группой $C2/c$ (№ 15), т.е. такой же, как у моноклинного вольфрамата Nd_2WO_6 , размер каналов больше, чем у принадлежащих к пространственной группе $P2_12_12_1$ (№ 19). Можно предположить, что зависимость размера каналов в вольфраматах такая же как молибдатах Ln_2MoO_6 ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}$), и этим объясняется повышенная проводимость в моноклинном Nd_2WO_6 по сравнению с $\delta\text{-Nd}_2\text{WO}_6$.

При легировании кальцием неодимовой подсетки моноклинного Nd_2WO_6 наблюдался рост проводимости на полпорядка; при этом у твердого

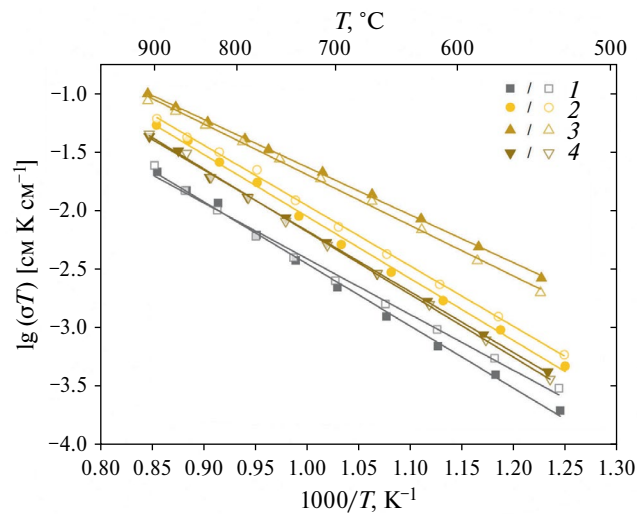
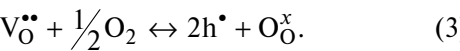


Рис. 6. Аррениусовские зависимости общей проводимости $\delta\text{-Nd}_2\text{WO}_6$ (1) и моноклинных твердых растворов $(\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{WO}_{6-\delta}$, $x = 0$ (2), 0.01 (3), 0.025 (4). Полыми значками отмечены значения проводимости во влажном воздухе.

раствора $(\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{WO}_{6-\delta}$ ($x = 0.01$) характер проводимости изменился, и она стала преимущественно дырочной, так как во влажном воздухе она ниже проводимости в сухом [32]. Отметим, что введение вакансий кислорода при легировании неодимовой позиции кальцием, описываемое уравнением (2), хотя и привело к росту общей проводимости, однако, проводимость при этом имеет дырочный характер на воздухе, как и в случае $\text{Sm}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{WO}_{6-\delta}$ [22]. Это может быть обусловлено конкурирующим процессом инкорпорирования кислорода из газовой фазы с образованием дырочных носителей заряда:



Известно, что дырочная проводимость флюоритоподобных протоников на основе вольфрамата празеодима $\text{Pr}_{6-x}\text{WO}_{12-1.5x}$ ($x = 0.5, 0.75, 1, 1.25$) также возрастала при введении дополнительных вакансий в структуру [32].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано фазообразование вольфрамата неодима из механически активированных оксидов в широком температурном интервале 25–1600 °С. Определены условия образования различных полиморфных модификаций: низкотемпературных ромбических ($\beta\text{-Nd}_2\text{WO}_6$ и $\delta\text{-Nd}_2\text{WO}_6$ ($P2_12_12_1$ (№ 19))) и высокотемпературной моноклинной Nd_2WO_6 (пр. гр. $C12/c1$ (15)). Хотя впервые стабилизированные в керамике $\beta\text{-Nd}_2\text{WO}_6$ и $\delta\text{-Nd}_2\text{WO}_6$

Таблица 5. Величины энергий активации общей проводимости $\delta\text{-Nd}_2\text{WO}_6$ и моноклинных твердых растворов $(\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{WO}_{6-\delta}$ ($x = 0, 0.01, 0.025$) в температурном интервале 500–900 °С

Номинальный состав и условия получения	Атмосфера	$E_a (\pm 0.01)$, эВ
$\delta\text{-Nd}_2\text{WO}_6$, 1600 °С, 1 ч	Сухой воздух	1.06
	Влажный воздух	0.95
Nd_2WO_6 моноклинный, 440 °С, 6 ч + 1500 °С, 1 ч	Сухой воздух	1.05
	Влажный воздух	1.03
$\text{Nd}_{1.98}\text{Ca}_{0.02}\text{WO}_{6-\delta}$, 1400 °С, 4 ч	Сухой воздух	0.81
	Влажный воздух	0.86
$\text{Nd}_{1.95}\text{Ca}_{0.05}\text{WO}_{6-\delta}$, 1350 °С, 4 ч	Сухой воздух	1.04
	Влажный воздух	1.07

относятся к одной и той же пространственной группе ($P2_12_12_1$ (№ 19), их структуры и соответственно дифрактограммы, различны. Стабилизировать $\delta\text{-Nd}_2\text{WO}_6$ в чистом виде удалось, используя длительный изотермический отжиг до 100 ч при 900 °С. Кроме того, благодаря механической активации удалось получить этот же полиморф кратким отжигом при 1600 °С, 1ч.

Изучены оптические спектры для исследуемых керамик, которые продемонстрировали различие $\delta\text{-Nd}_2\text{WO}_6$ и моноклинного Nd_2WO_6 в ближней ИК-области.

У обеих модификаций вольфрамата неодима $\delta\text{-Nd}_2\text{WO}_6$ и моноклинного Nd_2WO_6 возможна протонная проводимость с более низкой энергией активацией 1.05 и 1.06 эВ. Однако для кальцийсодержащего твердого раствора $(\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{WO}_{6-\delta}$ ($x = 0.01$), у которого общая проводимость возрастает по сравнению с недопированным моноклинным Nd_2WO_6 , преобладает дырочная проводимость на воздухе.

Работа поддержана субсидией Минобрнауки, выделенной ФИЦ ХФ РАН на выполнение государственного задания по теме “Наноструктурированные системы нового поколения с уникальными функциональными свойствами” (регистрационный номер № 122040500071-0). Измерения проводимости образцов выполнены в рамках темы государственного задания ФИЦ ПХФ и МХ РАН (номер государственной регистрации № 124013000692-4).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pautonnier A., Coste S., Barré M., Lacorre P. // Progress in Solid State Chemistry. 2023. V. 69. P. 100382. <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2022.100382>
2. Chang L.L.Y., Phillips B. // Inorg. Chem. 1964. V. 3. P. 1792.
3. Chang L.L.Y., Scroger M.G., Phillips B. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1966. V. 28. P. 1179. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(66\)80443-8](https://doi.org/10.1016/0022-1902(66)80443-8)
4. Popov V.V., Menushenkov A.P., Yastrebtsev A.A. et al. // Solid State Sciences 2021. V. 112. P. 106518. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2020.106518>
5. Morozov V.A., Raskina M.V., Lazoryak B.I. et al. // Chem. Mater. 2014 V. 26 (24). P. 7124–7136. <https://doi.org/10.1021/cm503720s>.
6. Wu C., Ma L., Zhu, Y. et al. // Catalysts. 2022. V. 12. P. 926 [doi:10.3390/catal12080926](https://doi.org/10.3390/catal12080926).
7. Партин Г.С. Электропроводность флюоритоподобных сложных оксидов в системе $\text{La}_6\text{WO}_{12}$ – $\text{La}_{10}\text{W}_2\text{O}_{21}$ и $\text{Pr}_6\text{WO}_{12}$ – $\text{Pr}_{10}\text{W}_2\text{O}_{21}$. Магистерская диссертация. Екатеринбург 2015.
8. Shlyakhtina A.V., Avdeev M., Lyskov N.V. et al. // Dalton Trans. 2020. V. 49. P. 2833. DOI <https://doi.org/10.1039/C9DT04724G>
9. Shlyakhtina A.V., Baldin E.D., Vorobieva G.A. et al. // International J. of Hydrogen Energy. 2023. V. 48 (59). P. 22671. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.03.259>
10. Partin G.S., Korona D.V., Neiman A. Ya., Belova K.G. // Russ. J. Electrochem 2015. V. 51. P. 381. <https://doi.org/10.1134/S1023193515050092>
11. Chambrier M.-H., Kodjikian S., Ibberson R.M., Goutenoire, F. // J. of Solid State Chemistry 2009. V. 182. P. 209. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2008.09.010>
12. Efremov V.A., Tyulin A.V., Trunov V.K. // Soviet Physics Crystallography (translated from Kristallografiya) 1984. V. 29. P. 398.
13. Allix M., Chambrier M.-H., Véron, E. et al. // Cryst. Growth Des. 2011. V. 11. P. 5105. <https://doi.org/10.1021/cg201010y>
14. Carlier T., Chambrier M.-H., Anthony Ferri A. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces 2015. V.7 (44). P. 24409. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b01776>
15. Carlier T., Chambrier M.-H., Da Costa A. et al. // Chem. Mater. 2020 V. 32. P. 7188. <https://dx.doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c01405>
16. Yanovskii V.K., Voronkova V.I. // Solid State Physics. 1977. V. 19. P. 3318.
17. Jayalekshmy N.L., Thomas J.K., Solomon S. // Bull. Mater. Sci. 2019. V. 42:178. <https://doi.org/10.1007/s12034-019-1887-0>
18. Chen Y.-C., Weng M.-Z. // J. of the Ceramic Society of Japan. 2016. V. 124(1). P. 98. <http://dx.doi.org/10.2109/jcersj2.15155>
19. Kaczmarek S.M., Tomaszewicz E., Moszyński D. et al. // Materials Chemistry and Physics 2010. V. 124. P. 646. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.07.028>
20. Yanovskii V.K., Voronkova V.I. // Inorganic Materials (translated from Neorganicheskie Materialy) 1975. V. 11. P. 73.
21. Yoshimura M., Sibieude F., Rouanet A., Foex M. // Rev Int Hautes Temp Refract. 1975. V. 12(3). P. 215.
22. Li Q., Thangadurai V. // J. of Power Sources 2011. V. 196. P. 169. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.06.055>
23. Morkhova Y.A., Orlova E.I., Kabanov A.A. et al. // Solid State Ionics. 2023. V. 400. P. 116337. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2023.116337>
24. Shlyakhtina A., Lyskov N., Chernyak S. et al. // IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectric, ISAF 2021, International Symposium on Integrated Functionalities, ISIF 2021 and Piezo-response Force Microscopy Workshop, PFM 2021 – Proceedings 9477315. <https://ieeexplore.ieee.org/document/9477315>
25. Shlyakhtina A.V., Lyskov N.V., Baldin, E. D et al. // Ceramics International. 2023. V. 50. P. 704. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.10.149>
26. Yoshimura M., Rouanet A // Mat. Res. Bull. 1976. V. 11. P. 151. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(76\)90070-2](https://doi.org/10.1016/0025-5408(76)90070-2)
27. Momma K., Izumi F. // J. Appl. Crystallogr. 2011. V. 44. P. 1272. <http://dx.doi.org/10.1107/S0021889811038970>
28. Baldin E.D., Gorshkov N.V., Vorobieva, G.A. et al. // Energies. 2023. V. 16(15). P. 5637. <https://doi.org/10.3390/en16155637>
29. Shannon R.D. // Acta Crystallographica. 1976. V. A32. P. 155.
30. Shehu A. Structural analysis and its implications for oxide ion conductivity of lanthanide zirconate pyrochlores. PhD thesis. School of Biological and Chemical Sciences Queen Mary University of London. 2018
31. Shlyakhtina A.V., Lyskov N.V., Konysheva E. Yu. et al. // J. Solid State Electrochem. 2020. V 24 (7). P. 1475. <https://doi.org/10.1007/s10008-020-04574-6>
32. Korona D.V., Partin G.S., Neiman A.Y. // Russ. J. Electrochem. 2015. V. 51. P. 925. <https://doi.org/10.1134/S1023193515100067>

СИНТЕЗ, МИКРОСТРУКТУРА И СВОЙСТВА КЕРАМИКИ $\text{NaNbO}_3\text{--LiNbO}_3$, ДОПИРОВАННОЙ ФТОРИДОМ ЛИТИЯ

© 2024 г. Г. М. Калева^{а, *}, Е. Д. Политова^а, С. А. Иванов^б, А. В. Мосунов^б, С. Ю. Стефанович^б, Н. В. Садовская^с

^аФедеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова РАН, Москва, 119991 Россия

^бМосковский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва, 119991 Россия

^сФедеральное государственное бюджетное учреждение “Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, 119333 Россия

*e-mail: kaleva@nifhi.ru

Поступила в редакцию 09.01.2024 г.

После доработки 09.01.2024 г.

Принята к публикации 08.05.2024 г.

Методом твердофазного синтеза получены однофазные керамические образцы новых составов $(1-x)\text{NaNbO}_3 - x\text{LiNbO}_3$ ($x = 0, 0.05, 0.10, 0.15$), модифицированные добавкой фторида лития, и изучены их кристаллическая структура, микроструктура, диэлектрические и нелинейные оптические свойства. Выявлено уменьшение среднего размера кристаллитов (областей когерентного рассеяния) от 108.1 нм до 42.8 нм, рассчитанного с использованием взвешенной по объему функции распределения кристаллитов по размерам. Установлено повышение температуры фазового перехода и ослабление нелинейных оптических свойств по мере роста содержания катионов лития в образцах.

Ключевые слова: керамика, структура перовскита, микроструктура, рентгенофазовый анализ, диэлектрические свойства

DOI: 10.31857/S0044453724110122, **EDN:** EYRRVC

ВВЕДЕНИЕ

Применение диэлектрических и пьезоэлектрических керамических материалов в современном мире охватывает значительную часть отраслей, включая авиа- и космическую технику, атомную и автомобильную промышленности, приборостроение, металлургию, медицину и информационную сферу деятельности. Однако на протяжении нескольких десятилетий основную часть таких материалов до сих пор составляют свинецсодержащие составы на основе цирконата-титаната свинца $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (ЦТС), представляющие угрозу окружающей среде ввиду высокой токсичности свинца.

В свете новых требований экологической безопасности к применяемым технологиям и материалам Евросоюзом в 2003 году на законодательном уровне приняты директивы “Об ограничении использования ряда опасных веществ в электрическом и электронном оборудовании”, в которых свинец, ртуть, кадмий, шестивалентный хром, ряд органических соединений определены как основные носители угрозы экологической безопасности при переработке, утилизации и неправильном использовании электронного оборудования [1].

Серьезные экологические проблемы и принятые Евросоюзом директивы инициировали поиск и создание альтернативных экологически безопасных не содержащих свинец пьезоэлектриков с функциональными параметрами, сравнимыми с характеристиками применяемых свинецсодержащих материалов. Пьезоэлектрики нового поколения, способные во всех технологических применениях заменить свинецсодержащие составы ЦТС должны характеризоваться высокими значениями температуры Кюри ($T_C > 650$ К), остаточной поляризации и пьезоэлектрических характеристик, а также высокой стабильностью функциональных параметров [2–5].

Целый ряд бессвинцовых керамических систем рассматривается в настоящее время в качестве потенциальных кандидатов для замены свинецсодержащей керамики в широком спектре ее применений. К ним относятся составы на основе титаната натрия-висмута $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$, ниобата калия-натрия $(\text{K}, \text{Na})\text{NbO}_3$, ниобата стронция-бария $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$, титаната бария BaTiO_3 , ниобата натрия NaNbO_3 , феррита висмута BiFeO_3 и другие [6–10].

Одним из наиболее перспективных кандидатов, способных заменить свинецсодержащую пьезоэлектрическую керамику, является ниобат натрия NaNbO_3 — антисегнетоэлектрик с температурой Кюри 360°C , характеризующийся ромбической структурой типа перовскита. Ниобат натрия отличается рядом преимуществ. Он не содержит токсичных и летучих элементов в составе, что делает его безопасным и сравнительно легким в получении. К существенным преимуществам ниобата натрия также относятся низкая стоимость и низкое значение рентгеновской плотности (4.55 г/см^3), что является важным в свете практического применения, в частности, обеспечения снижения материальных затрат и веса устройств на его основе. NaNbO_3 претерпевает шесть фазовых переходов различной природы, пять из которых наблюдаются в высокотемпературной области [10–12].

Среди различных твердых растворов на основе NaNbO_3 система $\text{NaNbO}_3 - \text{LiNbO}_3$ (NN-LN) вызывает значительный интерес ввиду того, что соединение LiNbO_3 является сегнетоэлектриком, характеризующимся ромбоэдрической структурой, проявляющим отличные электрооптические свойства. LiNbO_3 претерпевает фазовый переход 2-го рода из сегнетоэлектрической в параэлектрическую фазу с температурой Кюри $\sim 1200^\circ\text{C}$ [13].

Следует отметить, что система NN-LN характеризуется уникальным сочетанием свойств, таких как низкая плотность ($\sim 4.5 \text{ г/см}^3$), высокие значения пьезоэлектрических характеристик, высокая акустическая скорость ($\sim 6 \text{ км/с}$), низкие значения диэлектрической проницаемости при комнатной температуре (~ 100), широкий диапазон добротности (от десятков до сотен) [14].

В этой связи твердые растворы NN-LN представляются перспективными как в плане фундаментальных исследований, учитывая температурно-зависимый характер фазовой диаграммы простого перовскита с одной стороны и ильменита с другой, так и для пьезоэлектрических применений, принимая во внимание сегнетоэлектрическое, пьезоэлектрическое, пироэлектрическое и электрооптическое поведение твердых растворов NN-LN.

Влияние концентрации катионов Li на структурные, диэлектрические пьезоэлектрические свойства твердых растворов NN-LN изучали в ряде работ [13–16]. Установлено, что их диэлектрическое и пьезоэлектрическое поведение определяется главным образом содержанием катионов Li в образцах. Однако значения температуры Кюри и других характеристик различаются в литературных данных, по-видимому, вследствие различий в условиях синтеза керамических образцов.

Возможность улучшения пьезоэлектрических свойств бессвинцовых твердых растворов

обусловлена наличием морфотропных фазовых границ (МФГ) ввиду того, что превосходные пьезоэлектрические свойства, выражающиеся в наиболее высоких значениях пьезоэлектрического коэффициента d_{33} и коэффициента электромеханической связи k , присущи составам из области МФГ. В результате исследований системы NN-LN установлено, что существуют две МФГ: при $x=0.01$ и при $x=0.11\text{--}0.125$ [13]. Составы из области второй МФГ наиболее перспективны в плане технологических применений, поскольку в них потенциально возможна реализация наиболее высоких пьезоэлектрических параметров.

Целесообразно отметить, что введение легкоплавких добавок в небольшом количестве сверх стехиометрии, является одним из наиболее эффективных подходов к оптимизации функциональных свойств оксидных материалов, в частности, обеспечивает интенсификацию процесса фазообразования, снижение температуры спекания, сохранение стехиометрии состава, формирование оптимальной микроструктуры и улучшение свойств керамики [17, 18]. Одной из таких добавок является фторид лития, температура плавления которого составляет $848,2^\circ\text{C}$. Указанная добавка многократно использовалась нами при синтезе самых различных керамических материалов: как высокотемпературных сверхпроводников, ионных проводников, так и диэлектриков. В наших работах по синтезу керамики с использованием добавки фторида лития был отмечен положительный эффект, выражающийся в улучшении свойств, в сравнении с недопированными составами.

Целью данной работы являлось получение методом твердофазного синтеза керамических образцов новых перспективных составов $(1-x)\text{NaNbO}_3 - x\text{LiNbO}_3$ ($x = 0; 0.05; 0.10; 0.15$) (NN-LN), модифицированных добавкой фторида лития, и изучение их кристаллической структуры, микроструктуры, диэлектрических и нелинейных оптических свойств.

Достижение поставленной цели предусматривало решение следующих задач:

- определение оптимального режима получения керамических образцов указанных составов методом твердофазного синтеза путем варьирования температуры и длительности высокотемпературного отжига;
- рентгенофазовый анализ образцов, определение симметрии основной фазы;
- изучение микроструктуры и тонкой структуры синтезированных керамик, определение среднего размера кристаллитов;
- проведение диэлектрических измерений и измерений генерации второй гармоники лазерного излучения (ГВГ);

— установление корреляций: химический состав — условия получения — фазовый состав — микроструктура — диэлектрические и нелинейные оптические свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Керамические образцы в системе $(1-x)\text{NaNbO}_3 - x\text{LiNbO}_3$ ($x = 0, 0.05, 0.10, 0.15$), модифицированные добавкой фторида лития LiF, получены методом твердофазного синтеза двукратным отжигом. В качестве исходных реактивов использовали карбонаты натрия Na_2CO_3 (“ч.д.а.”) и лития Li_2CO_3 (“ч.д.а.”) и оксид ниобия Nb_2O_5 (“ос.ч.”). Гомогенизированные стехиометрические смеси прессовали и отжигали в интервале температур 1073–1373 К с промежуточными перетираниями в среде этилового спирта. Образцы базового состава $(1-x)\text{NaNbO}_3 - x\text{LiNbO}_3$ ($x = 0, 0.05, 0.10, 0.15$) синтезировали при $T_1 = 1073$ К (12 ч). После первого отжига в шихту вводили сверхстехиометрическую добавку фторида лития LiF (“ос.ч.”) в количестве 2 мас. %, перетирали и прессовали в диски диаметром 10 мм и толщиной 1–1.5 мм. Температура и длительность спекания на воздухе образцов составляли $T_2 = 1373$ К, $t = 1$ ч.

Фазовый состав и структуру керамик изучали при комнатной температуре методом рентгенофазового анализа (Rigaku Smartlab SE, CuK_α -излучение, режимы съемки дифрактограмм: шаг 0.02–0.05 град, накопление 1–10 с в интервале углов 5–80 град) Инструментальные поправки были сделаны с помощью корундового стандарта (NIST Al_2O_3).

Поскольку рентгендифракционный метод оказывается весьма чувствительным к размерам областей когерентного рассеяния (ОКР) (кристаллитам), для описания тонкой структуры исследуемых керамик необходим тщательный анализ данных порошковой дифракции. В данной работе их средние размеры обсуждаются с помощью использования взвешенной по объему функции распределения кристаллитов по размерам $G(L)$ [19–21], которая может быть интерпретирована как плотность вероятности нахождения кристаллита предполагаемого размера в анализируемом образце, взятого с весом, пропорциональным его объему.

Интенсивность отражения измеряли методом пошагового сканирования с переменным шагом (в зависимости от интенсивности отражений) для всех протестированных образцов; измерения проводились в интервале углов до -2.5 и $+2.5$ град от максимального значения интенсивности пика.

Экспериментальные интенсивности были скорректированы с учетом коэффициента поляризации Лоренца, а фон удален с предполагаемым его линейным изменением. Поправки для

инструментального и спектрального расширения были сделаны с помощью корундового стандарта (Al_2O_3). Исправленные дифракционные линии были получены с использованием метода деконволюции LWL (Луэра–Вейгеля–Лабутена) [19–21]. Метод был реализован в компьютерной программе профильного анализа PROFIT [22]. Из сопоставления измеренных данных интенсивности для образца и стандарта с помощью функции псевдо-Фойгта был извлечен соответствующий правильный профиль линии $f(x)$.

Из сопоставления измеренных наборов интенсивностей для образца и эталона с помощью функции псевдо-Фойгта был извлечен соответствующий правильный профиль линии с введенной поправкой на инструментальное уширение. Функции распределения по размерам $G(L)$ были восстановлены из правильного профиля, следуя процедуре, предложенной в [19–21] и подробно описанной в [23, 24].

Метод генерации второй гармоники (ГВГ) лазерного излучения применяли для констатации нецентросимметричности строения получаемой при синтезе керамики, а также для обнаружения возможных переходов из нецентросимметричного состояния в центросимметричное, где сигнал второй гармоники либо отсутствует, либо значительно ослаблен. Исследования ГВГ проводили по классическому “порошковому” методу Курца и Перри [25], в котором, однако, регистрация излучения второй гармоники осуществлялась не по схеме на “просвет” как в [25], а “на отражение”. Эта схема имеет преимущество, так как позволяет исследовать непрозрачные керамические образцы, а в случае порошкообразных объектов устраняет зависимость сигнала от толщины образца, который здесь считается полубесконечным [26]. В качестве источника излучения использовался ИАГ: Nd-лазер Minilite-1 с длиной волны $\lambda_{\omega} = 1.064$ мкм, работающий в режиме модуляции добротности с частотой повторения 10 Гц, мощностью импульса около 0.1 МВт и длительностью около 3 нс. Оксидный состав образцов и отсутствие в нем переходных элементов обеспечили бесцветность керамики и исключили необходимость вводить поправку на поглощение света на длине волны излучения второй гармоники, $\lambda_{\omega} = 0.53$ мкм. Микронный размер зерен керамики делал целесообразным использовать в качестве эталона сравнения порошок α -кварца с дисперсностью 3–5 мкм. В работе проведена оценка величины спонтанной поляризации P_s образцов представленным методом генерации второй гармоники лазерного излучения, измеряемый сигнал которого $q = I_{2\omega}/I_{\omega}(\text{SiO}_2)$ ($I_{\omega}(\text{SiO}_2)$ — интенсивность второй гармоники лазерного излучения мелкого порошка кварца α - SiO_2 , используемого в качестве репера при измерениях второй гармоники на порошках), пропорционален величине спонтанной поляризации P_s : $q \sim P_s^2$ [25].

Диэлектрические свойства керамик изучали методом диэлектрической спектроскопии (мост переменного тока LCR-meter Agilent 4284 A (Япония), 1 В) в атмосфере воздуха в интервале температур 300–1000 К на переменном токе в диапазоне частот 100 Гц – 1 МГц. В качестве электродов на образцы керамик толщиной 1–1.4 мм и диаметром 8–9 мм наносили содержащую серебро пасту Leitsilber 200 (Hans Wolbring GmbH).

Микроструктуру контролировали методом растровой электронной микроскопии высокого разрешения с использованием микрорентгеноспектрального анализатора (JEOL JSM-7401F, Analysis Station JED-2300, Япония).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Согласно данным рентгенофазового анализа, в изученных образцах при отжиге при температуре $T_1 = 1073$ К (12 ч) наблюдается формирование основной фазы со структурой перовскита. В результате спекания образцов при температуре $T_2 = 1373$ К (1 ч), получены однофазные образцы (рис. 1). Дифрактограммы образцов с $x = 0.10, 0.15$ подобны представленной на рис. 1б дифрактограмме. Образцы характеризуются ромбической кристаллической структурой. Кроме того, полученные однофазные образцы с $x = 0.05, 0.10, 0.15$ характеризуются наличием текстуры типа 00/ на поверхности керамики, что выражается в усилении дифракционных пиков с hkl , соответствующими 00/ (рис. 1б). Уже на этапе синтеза следует отметить положительный эффект допирования керамики фторидом лития, заключающийся в значительном снижении температуры спекания (на 150 К) в сравнении с таковой в случае недопированных образцов того же состава, что существенно в технологическом плане при рассмотрении перспектив применения такой керамики.

Чтобы оценить распределение кристаллитов по размерам для полученных керамических образцов был выполнен анализ профиля линии выбранных пиков в низкоугловой области дифрактограммы. Из-за отсутствия в протестированных образцах удобных одиночных отражений высших порядков дифракции от одного и того же набора кристаллических плоскостей, не представлялось возможным разделить вклад в расширение линий от влияния размерного эффекта и искажений, связанных с микронапряжениями. Однако отсутствие асимметрии профиля со стороны малых углов позволили высказать предположение об отсутствии последнего эффекта.

Следует отметить, что оценка геометрической формы кристаллитов вдоль основных кристаллографических направлений не была проведена из-за отсутствия требуемого набора отражений ($h00$), ($0k0$) и ($00l$).

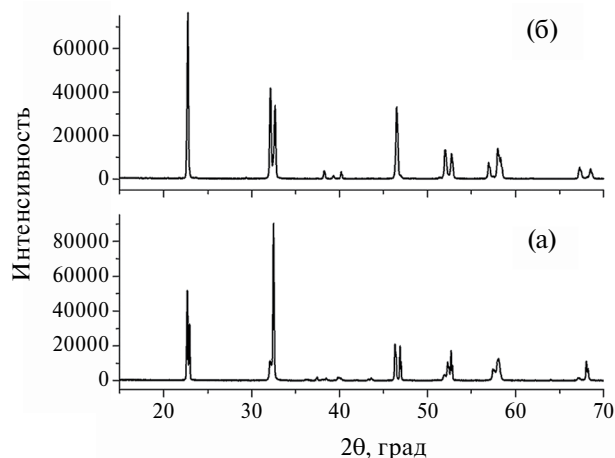


Рис. 1. Дифрактограммы образцов NN-LN, допированных LiF, с $x = 0$ (а), 0.05 (б).

Взвешенные по объему функции распределения кристаллитов по размерам $G(L)$ вдоль [110] приведены для сравнения на рис. 2. Характерной особенностью всех полученных распределений по размерам является их унимодальность. В большинстве случаев такое распределение можно объяснить сходным механизмом образования частиц в процессе твердофазного синтеза. Установлено, что рассчитанный с использованием взвешенной по объему функции распределения кристаллитов по размерам средний размер кристаллитов, рассчитанный по отражению (110) ($2\theta = 22.5$ град), уменьшается от 1081(30) Å (а) до 693(30) Å (б), 625(30) Å (в) и 428(30) Å (г) в допированных образцах с $x = 0, 0.05, 0.10, 0.15$ соответственно. Приведенные значения (в пределах стандартного отклонения в 30 Å) получены и при альтернативных вычислениях с использованием рефлексов (020) и (200), что может свидетельствовать о форме кристаллитов, близкой к сферической.

Следует заметить, что наличие структурного фазового перехода в системе NN-LN с увеличением x сопровождается уменьшением размера областей когерентного рассеяния с сохранением их сферической формы.

В результате изучения микроструктуры образцов методом растровой электронной микроскопии высокого разрешения выявлено, что образцы керамик исходного состава NN-LN состоят преимущественно из зерен октаэдрической формы, размеры которых варьируются от 2–3 мкм до 8–10 мкм (рис. 3а, б), в то время как в допированных фторидом лития образцах наблюдается значительный рост зерен, увеличивающийся по мере повышения содержания катионов лития в образцах. Кроме того, в образцах исходного состава с $x = 0$ и $x = 0.05$ границы зерен четкие (рис. 3а, б),

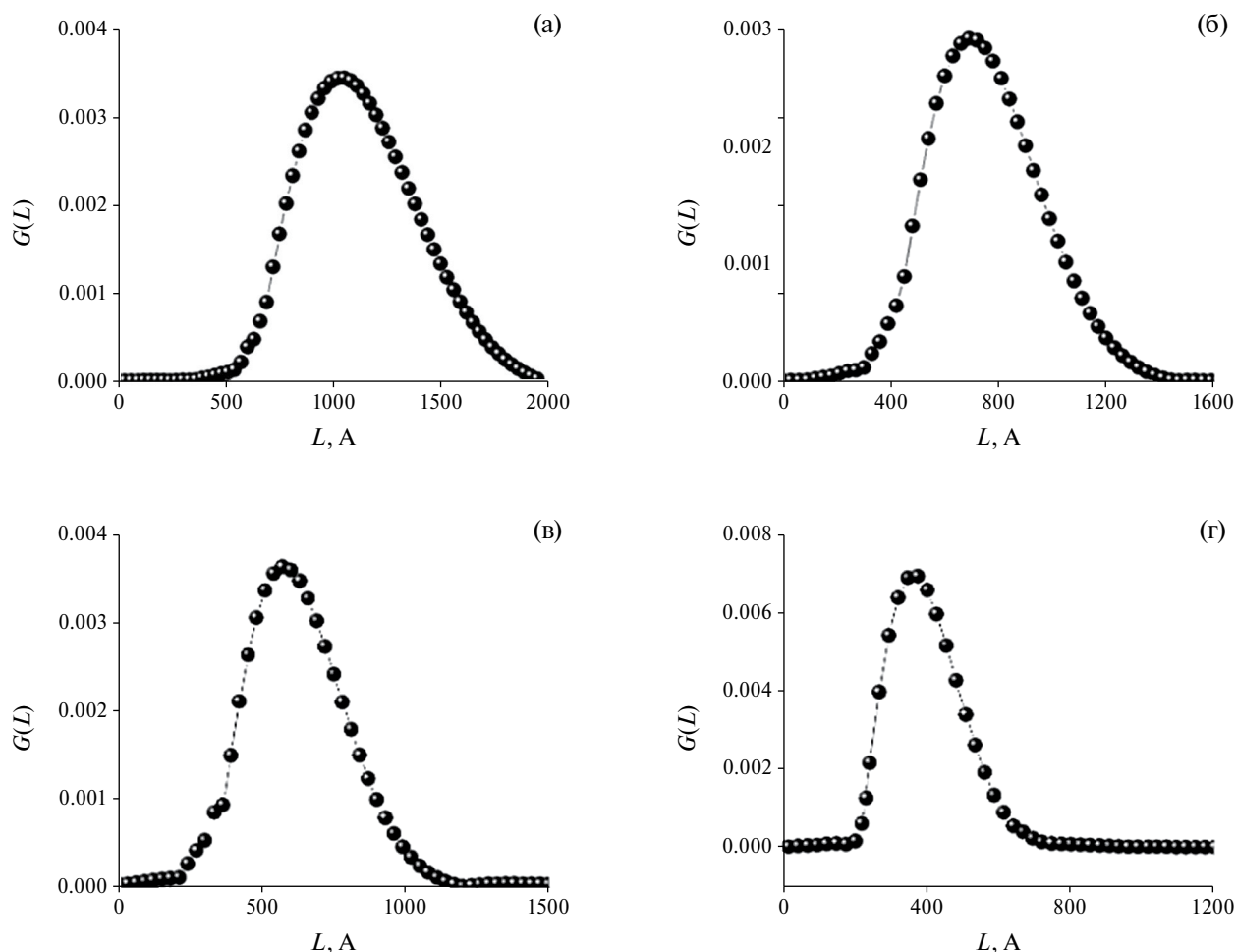


Рис. 2. Кривые распределения областей когерентного рассеяния для твердых растворов NN-LN, допированных LiF, с $x = 0$ (а), 0.05 (б), 0.10 (в), 0.15 (г). Рассчитанный средний размер кристаллитов изменяется от 1081 Å (а) до 693 Å (б), 625 Å (в) и 428 Å (г).

а в модифицированных образцах границы зерен округляются, что свидетельствует о возможном подплавлении кристаллитов в результате жидкофазного механизма спекания в присутствии легкоплавкой добавки (рис. 3в, г). Модифицирование керамики добавкой фторида лития приводит к увеличению среднего размера зерен до значений ~ 10 – 15 мкм в образцах с $x = 0$ и $x = 0.05$ и ~ 20 – 25 мкм в образцах с $x = 0.10$ и $x = 0.15$ (рис. 3в, г). Модифицированные образцы характеризуются плотной упаковкой зерен, что подтверждается высокими значениями плотности керамик ($\sim 95\%$).

Нелинейные оптические свойства образцов были измерены методом генерации второй гармоники лазерного излучения. Как и предполагалось, установлено, что все синтезированные образцы принадлежат к полярному классу веществ. Изученные образцы характеризуются наличием сигнала ГВГ лазерного излучения, пропорционального

величине спонтанной поляризации, в широком температурном интервале, при этом интенсивность сигнала ГВГ $q = I_{2\omega}/I_{2\omega}(\text{SiO}_2)$ допированных образцов керамики с $x = 0$ ($q = 5200$) многократно превышает значение q недопированных образцов того же состава ($q = 40$), что обусловлено увеличением размеров зерен керамики, учитывая тот факт, что, как показано в [25], интенсивность в порошках ГВГ квадратично растет с размером образующих их частиц. По мере замещения катионов натрия катионами лития наблюдается монотонное снижение интенсивности сигнала ГВГ и составляет $q = 4800$, 3800 и 2000 для образцов с $x = 0.05$, 0.10 и 0.15 соответственно. Регистрируемое уменьшение интенсивности сигнала ГВГ в синтезированных керамиках, по-видимому, связано с ухудшением условий эффекта ГВГ в допированных образцах, принимая во внимание влияние на ГВГ таких факторов, как изменение спонтанной поляризации, прямо связанной

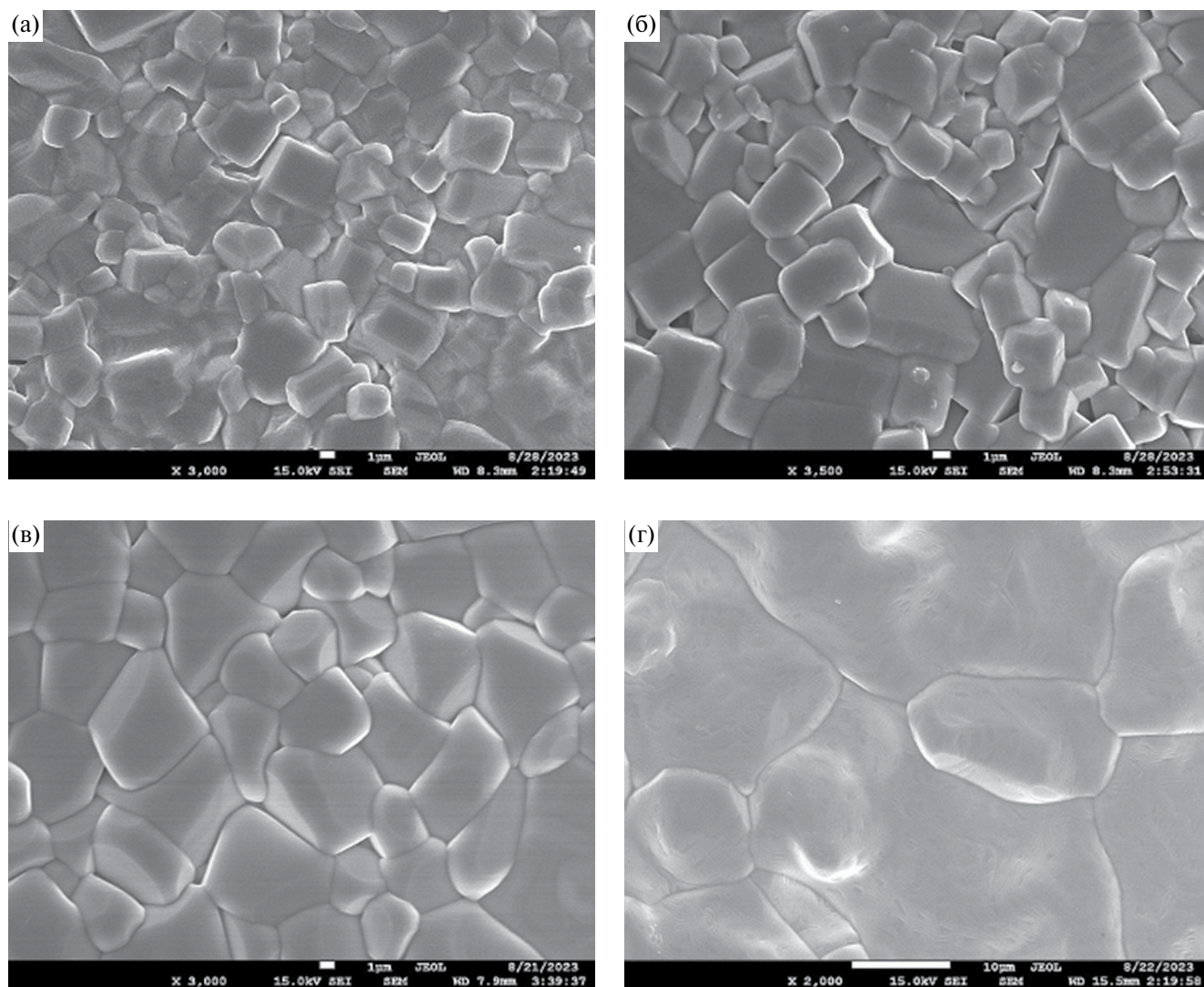


Рис. 3. Микроструктура образцов NN-LN с $x = 0$ (а), 0.05 (б) и образцов NN-LN, допированных LiF, с $x = 0.05$ (в), 0.15 (г). Масштабные полоски – 1 мкм (а– в) и 10 мкм (г).

в сегнетоэлектриках с оптической нелинейностью второго порядка [27].

В результате диэлектрических измерений выявлены характерные для систем на основе ниобата натрия фазовые сегнетоэлектрические переходы, проявляющиеся как пики при $T_C \sim 600\text{--}710$ K (температура Кюри T_C) (рис. 4). При этом наблюдается тенденция повышения температуры Кюри по мере увеличения содержания катионов лития в образцах, что представляется существенным в плане перспектив применения керамики, так как повышение значения T_C материалов расширяет их рабочий интервал. Следует отметить, что в образцах с $x = 0.10$ и $x = 0.15$ помимо описанных выраженных максимумов диэлектрической проницаемости наблюдаются дополнительные максимумы в области 590–600 K. Описанное диэлектрическое

поведение согласуется с литературными данными [13–15].

В допированных фторидом лития образцах установлено повышение значений диэлектрической проницаемости ϵ при комнатной температуре по мере увеличения содержания катионов лития в образцах. Значения ϵ_{RT} составляют 50, 75, 100 и 210 для образцов с $x = 0$; 0.05; 0.10; 0.15 соответственно. Следует отметить, что повышение значений диэлектрической проницаемости при комнатной температуре может свидетельствовать о положительном эффекте осуществленного в данной работе модифицирования состава на пьезоэлектрические свойства керамики ниобата натрия, принимая во внимание существующую известную корреляцию величин диэлектрической проницаемости при комнатной температуре ϵ_{RT} и пьезоэлектрического коэффициента d_{33} [28].

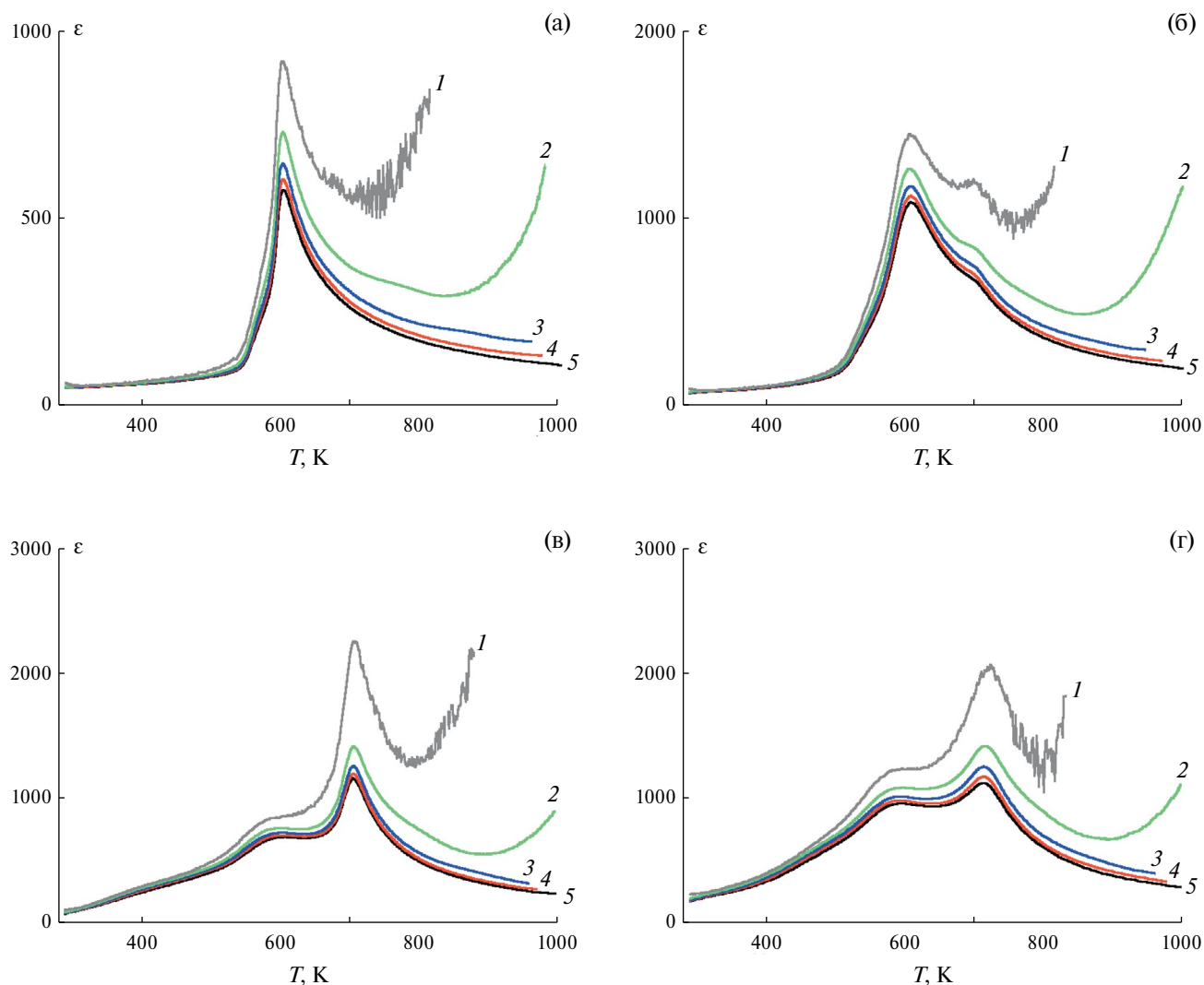


Рис. 4. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости образцов NN-LN, допированных LiF, с $x = 0$ (а), 0.05 (б), 0.10 (в), 0.15 (г), измеренные на частотах 1 (1), 10 (2), 100 (3), 300 кГц (4), 1 МГц (5)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы однофазные керамические образцы новых составов $(1-x)\text{NaNbO}_3 - x\text{LiNbO}_3$ ($x = 0, 0.05, 0.10, 0.15$), модифицированные добавкой фторида лития, со структурой перовскита, и изучены их кристаллическая структура, микроструктура, диэлектрические и нелинейные оптические свойства. Установлено уменьшение среднего размера кристаллитов от 108.1 нм до 42.8 нм, рассчитанного с использованием взвешенной по объему функции распределения кристаллитов по размерам. По мере увеличения содержания катионов лития в образцах наблюдается повышение температуры фазового перехода, а также — ослабление нелинейных оптических свойств. Выявлено, что введение сверхстехиометрической добавки фторида лития приводит к снижению температуры

спекания керамики, интенсифицирует процесс фазообразования и способствует уплотнению керамики.

Полученные результаты в сочетании с повышением значений диэлектрической проницаемости керамики новых составов подтверждают перспективы использования таких модифицированных материалов на основе ниобата натрия для разработки новых эффективных бессвинцовых материалов с пьезоэлектрическими свойствами.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (Проект № 21-53-12005), за счет субсидии Минобрнауки, выделенной ФИЦ ХФ РАН на выполнение

государственного задания по теме “Наноструктурированные системы нового поколения с уникальными функциональными свойствами” (регистрационный номер № 122040500071-0) и в рамках государственного задания НИЦ “Курчатовский институт”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment // Official Journal of the European Union L 37. 2003. V. 46. P. 19. <http://data.europa.eu/eli/dir/2002/95/oj>
2. Zheng T., Wu J., Xiao D., Zhu J. // Prog. Mat. Sci. 2018. V. 98. P. 552. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2018.06.002>
3. Wang G., Lu Z., Li Y. et al. // Chem. Rev. 2021. V. 121. P. 6124. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c01264>
4. Li D., Zeng X., Li Z. et al. // J. Adv. Ceram. 2021. V. 10. № 4. P. 675. <https://doi.org/10.1007/s40145-021-0500-3>
5. García J.E. // Materials. 2015. V. 8. P. 7821. <https://doi.org/10.3390/ma8115426>
6. Yang Z., Du H., Jin L. and Poelman D. // J. Mater. Chem. A. 2021. V. 9. P. 18026. <https://doi.org/10.1039/d1ta04504k>
7. Wu J. // J. Appl. Phys. 2020. V. 127 Art. № 190901. <https://doi.org/10.1063/5.0006261>
8. Panda P., and B. Sahoo B. // Ferroelectrics. 2015. V. 474. P. 128. <https://doi.org/10.1080/00150193.2015.997146>
9. Panda P. // J. Mater. Sci. 2009. V. 44. P. 5049. <https://doi.org/10.1007/s10853-009-3643-0>
10. Ye J., Wang G., Zhou M. et al. // J. Mater. Chem. C. 2019. V. 12. Art. № 4. <https://doi.org/10.1039/C9TC01414D>
11. Koruza J., Tellier J., Malič B. et al. // J. Appl. Phys. 2010. V. 108. Art. № 113509. <https://doi.org/10.1063/1.3512980>
12. Zhang M.-H., Zhao C., Fulanović L. et al. // Appl. Phys. Lett. 2021. V. 118. Art. № 132903. <https://doi.org/10.1063/5.0043050>
13. Konieczny K., Czaja P. // Arch. Metall. Mater. 2017. V. 62. № 2. P. 539. <https://doi.org/10.1515/amm-2017-0079>
14. Chaker C., Gharbi W.E., Abdelmoula N. et al. // J. Phys. and Chem. Solids. 2011. V. 72. P. 1140. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2011.07.002>
15. Aoyagi R., Iwata M. and Maeda M. // Key Eng. Mater. 2009. V. 388. P. 233. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.388.233>
16. Smiga W., Garbarz-Glos B., Suchanicz J. et al. // Ferroelectrics. 2006. V. 345. P. 39. <https://doi.org/10.1080/00150190601020925>
17. Politova E.D., Golubko N.V., Kaleva G.M. et al. // J. Adv. Dielect. 2018. V. 8. P. 1850004. <https://doi.org/10.1142/S2010135X18500042>
18. Politova E.D., Golubko N.V., Kaleva G.M. et al. // Ferroelectrics. 2019. V. 538. P. 45. <https://doi.org/10.1080/00150193.2019.1569984>
19. Louër D., Weigel D., Louboutin R. // Acta Crystallogr. Sect. A. 1969. V. 25. P. 335. <https://doi.org/10.1107/s0567739469000556>
20. Louboutin R., Louër D. // Ibid. 1972. V. 28. P. 396. <https://doi.org/10.1107/S056773947200107X>
21. Le Bail A., Louër D. // J. Appl. Crystallogr. 1978. V. 11. P. 50. <https://doi.org/10.1107/S0021889878012662>
22. Zhurov V.V., Ivanov S.A. // Crystallogr. Rep. 1997. V. 42. P. 202.
23. Maltoni P., Sarkar T., Varvaro G. et al. // J. Phys. D. Appl. Phys. 2021. V. 54. P. 124004.
24. Maltoni P., Ivanov S.A., Barucca G. et al. // Sci. Rep. 2021. V. 11. P. 23307. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-02782-2>
25. Kurtz S.K., Perry T.T. // J. Appl. Phys. 1968. V. 39. P. 3798. <https://doi.org/10.1063/1.1656857>
26. Stefanovich S. Yu. // Europ. Conf. on Lasers and Electro-Optics (CLEO-Europe'94). Amsterdam. 1994. Abstracts. P. 249.
27. Jerphagnon J. // Phys. Rev. B. 1970. V. B2. № 4. P. 1091. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.2.1091>
28. Lee H.J, Zhang S.H. Lead-Free Piezoelectrics. N.Y.: Springer, 2012.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ,
СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 544.353.2; 544.353.3

ФИЗИКОХИМИЯ ПРОЦЕССОВ СОЛЬВАТАЦИИ/АССОЦИИИ
В СИСТЕМЕ ВОДОРΟΣЛЕВАЯ ЦЕЛЛЮЛОЗА/
НАНОЦЕЛЛЮЛОЗА–ДМАА/LICL

© 2024 г. К. Г. Боголицын^{a, b, *}, А. Э. Паршина^a, Д. А. Поломарчук^a

^aСеверный (Арктический) федеральный университет им. М. В. Ломоносова, Архангельск, Россия

^bФедеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики им. Н. П. Лаверова УрО РАН,
Архангельск, Россия

*e-mail: k.bogolitsin@narfu.ru

Поступила в редакцию 26.01.2024 г.

После доработки 28.02.2024 г.

Принята к публикации 01.03.2024 г.

В данной работе проведено реологическое исследование процесса сольватации водорослевой целлюлозы и наноцеллюлозы в среде диметилацетамида с добавкой хлорида лития как одного из приоритетных прямых растворителей. Установлено, что водорослевая целлюлоза в растворе способна образовывать пространственные структуры — катионные комплексы с диметилацетамидом, стабилизированные анионами хлора. Энергия активации данного процесса составляет 29.4–42.8 кДж/моль. Зависимости вязкости от концентрации указывают на наличие ассоциационных взаимодействий, наиболее интенсивно проявляющихся при концентрации целлюлозы/наноцеллюлозы в растворе >1.5%. Методом ротационной вискозиметрии определено, что растворы водорослевой целлюлозы/наноцеллюлозы с концентрацией 2.0% обладают псевдопластичными свойствами. Реология полученных растворов делает их перспективным исходным сырьем для создания нетканых материалов, гидро/аэрогелей биомедицинского назначения.

Ключевые слова: бурые водоросли, целлюлоза, реология, вискозиметрия, сольватация

DOI: 10.31857/S0044453724110138, **EDN:** EYQFLZ

В современном мире растет спрос на полифункциональные материалы с широким спектром применения, среди которых особенно выделяется целлюлоза — самый распространенный биополимер на планете. Являясь основным структурным компонентом клеточной стенки каждого растения, она обеспечивает механическую прочность и эластичность растительным тканям. Помимо лигноуглеводных наземных объектов, целлюлоза содержится в клеточных стенках морских растений, в том числе макроводорослей [1–5], которые являются перспективным альтернативным источником целлюлозных материалов, учитывая особенности их роста и воспроизводства сырьевой базы. Существенным преимуществом морских макрофитов является отсутствие лигнина, что позволяет в процессе выделения использовать более мягкие окислители и получить конечные продукты высокой чистоты [6]. Как и в наземных растениях, целлюлоза является ключевым структурообразующим компонентом клеточной стенки водорослей [7], которая может быть представлена в виде целлюлозного каркаса, помещенного в аморфную матрицу,

состоящую из альгинатов и фукоиданов [8]. С химической точки зрения целлюлоза представляет собой нерастворимый в воде гомополимер из звеньев глюкопиранозы, соединенных ацетальными связями β -1–4 [7,9]. Целлюлоза обладает ярко выраженной гидрофильной и гидрофобной природой из-за присутствия как экваториальных гидроксильных групп, так и аксиальных атомов водорода, что придает ей стабильность благодаря компланарной ориентации отдельных глюкопиранозных колец [10,11].

Биосинтез целлюлозы осуществляется терминальными мембранными комплексами целлюлозосинтазы [12]. Размер и форма микрофибрилл, кристалличность и внутримикрофибриллярные ассоциации напрямую связаны с особенностями организации терминальных комплексов. Их типичная геометрия у высших растений соответствует гексагональной структуре, обычно известной как структура розеток. Для водорослей характерны более разнообразные варианты организации терминальных комплексов: розеточное, одно- и многорядное [13–15]. После биосинтеза полимерные цепочки целлюлозы агрегируют в полукристаллические

микрофибриллы благодаря меж- и внутримолекулярным водородным связям и силам Ван-дер-Ваальса. Микрофибриллы состоят из 24–36 цепочек целлюлозы, в зависимости от количества каталитически активных ферментов целлюлозосинтазы [9].

Волокна целлюлозы характеризуются наличием кристаллических (ориентированных, упорядоченных) и аморфных областей [7]. Для целлюлозы, как кристаллизующегося полимера, характерно явление полиморфизма, то есть способности образовывать кристаллиты с различными параметрами элементарной ячейки. Согласно принятым представлениям, нативная целлюлоза относится к структурной модификации “целлюлоза I” [16], в которой выделяют две кристаллические фазы: α и β . В целлюлозах, полученных из примитивных организмов (бактерии, водоросли), преобладает низкосимметричная фаза I α , тогда как в целлюлозах, полученных из высших растений — фаза I β . Однако, здесь нет строгой дифференциации — все целлюлозы в разных пропорциях содержат обе модификации [17]. Сосуществование двух полиморфов с различной стабильностью будет влиять на реакционную способность нативной целлюлозы. Так как I α фаза метастабильна, ее реакционная способность выше, чем у I β . Следовательно, участки цепей с I α кристаллитами будут областями первичной реакции [16].

Благодаря нетоксичности, биосовместимости, высокой прочности и жесткости, способности к биodeградации и легкой обрабатываемости, формируется высокий рыночный спрос на целлюлозу и материалы на ее основе. Растворы целлюлозы имеют важное практическое значение при получении различных изделий, таких как искусственные волокна, пленки, клеи, лаки и другие материалы. С исследовательской точки зрения растворы целлюлозы позволяют охарактеризовать такие фундаментальные свойства, как молекулярная масса, полидисперсность, физическая структура макромолекул (форма, гибкость), надмолекулярная структура и др. Среди относительно большого числа растворителей целлюлозы можно выделить систему N, N-диметилацетамида (ДМАА) с добавлением LiCl — удобный прямой растворитель, позволяющий получать стабильные растворы [18]. Целью исследования является физикохимическая характеристика процессов сольватации/ассоциации в системе водорослевая целлюлоза-ДМАА/LiCl для создания научных основ новых способов получения полифункциональных материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Характеристика объектов исследования. Водорослевая целлюлоза (ВЦ) и наноцеллюлоза (ВНЦ) выделены из арктических бурых водорослей вида *Saccharina latissima*, отобранных в акватории

о. Большой Соловецкий (Белое море) по разработанной авторами схеме (рис. 1). Характеристики полученных целлюлозных материалов приведены в табл. 1.

Растворение водорослевой целлюлозы и наноцеллюлозы. Полученную целлюлозу (наноцеллюлозу) растворяли горячим способом с использованием системы ДМАА/LiCl с содержанием LiCl 8%. В кипящий ДМАА вносили навеску целлюлозы (наноцеллюлозы) и выдерживали 30 минут при периодическом перемешивании. После стадии набухания и активации целлюлозной матрицы убрали нагрев и вносили LiCl. Колбу со смесью помещали на перемешивающее устройство без нагрева и выдерживали до полного растворения при комнатной температуре (~6–12 ч). Готовые растворы содержали 0.1, 0.2, 0.7, 1.0, 1.5, 2.0, 3.0% целлюлозы/наноцеллюлозы.

Определение плотности растворов водорослевой целлюлозы и наноцеллюлозы. Плотность определяли пикнометрическим способом. В предварительно взвешенный пикнометр загружали раствор, термостатировали его при 25° в течение 30 мин и затем взвешивали. Плотность (г/см³) рассчитывали по формуле:

$$\rho = \frac{(m_2 - m_1)}{V},$$

где m_1 — масса пустого пикнометра, г, m_2 — масса пикнометра с пробой, г, V — объем пикнометра, мл.

Определение вязкости растворов. Капиллярная вискозиметрия. Вязкость растворов целлюлозы (наноцеллюлозы) определяли вискозиметрически в термостате при температурах 25, 30, 40, 50, 60°. Для анализа использовали капиллярные вискозиметры типа ВПЖ-2 с диаметрами капилляра 0.49–3.35 мм. Кинематическую вязкость (ν , мм²/с) рассчитывали по формуле:

$$\nu = kt,$$

где k — константа вискозиметра, t — время истечения, с.

Динамическую вязкость (η , мПа с) рассчитывали по формуле:

$$\eta = \Omega\rho,$$

где ρ — плотность, г/см³.

Ротационная вискозиметрия. Исследования изменения вязкостного показателя (напряжение сдвига) при варьировании нагрузки (скорость сдвига) проводили с использованием ротационного вискозиметра Fungilab Premium (Fungilab, Испания) с набором коаксиальных шпинделей TL 5–7. Для выполнения измерения вязкости задавали

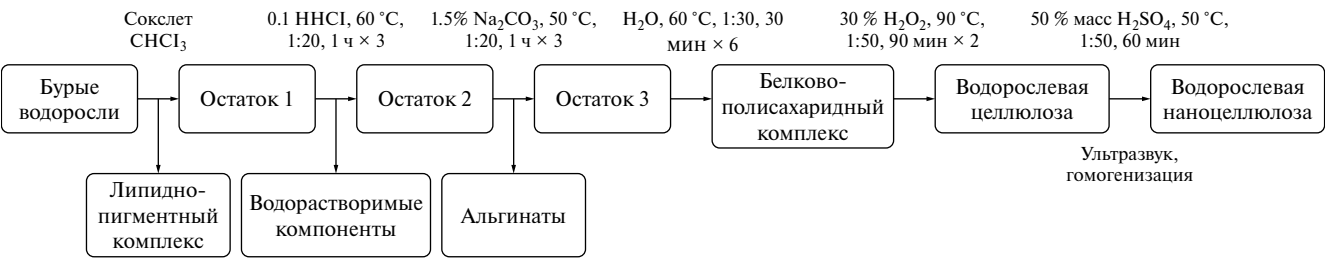


Рис. 1. Схема получения водорослевой целлюлозы и наноцеллюлозы.

Таблица 1. Общая характеристика объектов исследования

Показатель	Водорослевая целлюлоза	Водорослевая наноцеллюлоза
Степень полимеризации, ед	555	200
Степень кристалличности, %	56	69
I α /I β , %/%	99.3/0.7	96.8/3.19
Размер частиц (длина), мкм	365	0.394
Удельная площадь поверхности, м ² /г	6.87	7.08
Объем пор, см ³ /г	0.022	0.023
Средний диаметр пор, нм	9.09	13.18

скорость вращения на панели прибора для попадания значений момента в диапазон 10–90%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сольватационные взаимодействия в системе целлюлоза-ДМАА/LiCl. Растворитель целлюлозы может выступать в качестве донора электронов при взаимодействии с водородом гидроксильных групп целлюлозы, а также как акцептора в связях с атомами кислорода. Как следствие, эффективный растворитель (растворяющая система) должен сочетать и донорные, и акцепторные свойства, а во избежание стерических затруднений его молекулы должны иметь оптимальные размеры [19]. Ключевой фактор растворения – преодоление энергии когезии полимера, то есть сил взаимодействия между макромолекулами. Для полного растворения должно соблюдаться основное правило – сродство растворителя к полимеру. Большое значение при растворении полимеров имеет энергетический фактор взаимодействия с растворителем. Так, полярные кристаллические полимеры растворяются только в средах, энергия взаимодействия с которыми больше, чем энергия меж- и внутримолекулярных взаимодействий.

Растворению полимера всегда предшествует набухание. Сначала молекулы растворителя проникают в межмолекулярные пространства, затем они нарушают межмолекулярные связи, раздвигают

цепи полимера, изменяют его структуру, увеличивая объем системы. При этом растворитель энергетически взаимодействует с полимером, т.е. происходит процесс сольватации, а затем сольватированные макромолекулы отрываются от массы полимера и переходят в раствор. Целлюлоза, как полярный аморфно-кристаллический полимер, растворяется только в высокополярных растворителях, причем иногда вступает с ними в химическое взаимодействие. В целом, данный биополимер растворяется с трудом и в очень ограниченном числе растворителей, что объясняется сильным межмолекулярным взаимодействием (высокой энергией когезии) и высокой степенью кристалличности [20].

Основными растворителями, используемыми в настоящее время, служат комплексные соединения металлов, которые, по мнению большинства исследователей, вступают с целлюлозой в химическое взаимодействие, в результате которого образуется комплексный катион (поликатион). В такой системе происходит возникновение водородных связей между -ОН группами целлюлозы и гидроксилами комплексного основания с частичным выделением аммиака. N, N-диметилацетамид (ДМАА) с добавкой LiCl является классической системой прямого растворения целлюлозы и играет важную роль в истории науки и технологии целлюлозы, широко применяется для ее анализа, гомогенной модификации и производства

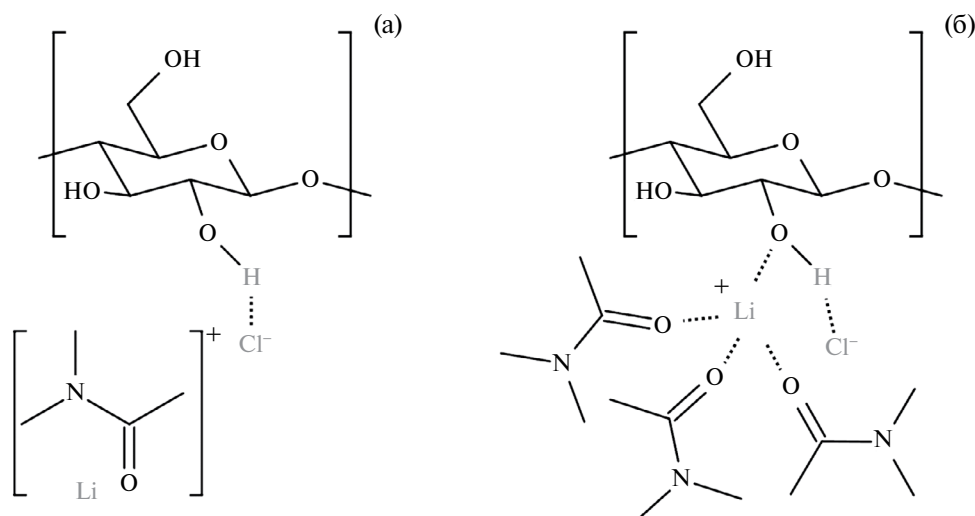


Рис. 2. Механизм растворения целлюлозы в ДМАА/LiCl, предложенный а) МакКормиком и др. [32] N-dimethylacetamide (DMAc, б) Моргенштерном и др. [33].

целлюлозных материалов [18,21–26]. В работах [27–29] показано, что в системе ДМАА/LiCl соль находится в ионизированном состоянии в форме ионной пары $\text{Li}^+ \text{--} \text{Cl}^-$. Ключевую роль здесь играют анионы хлора, которые разрушают систему водородных связей целлюлозы, формируя новые $\text{O} \cdots \text{Cl}^-$ [30]. Катионы лития в свою очередь тесно ассоциированы с карбонильным кислородом молекул диметилацетамида, образуя катионный комплекс $\text{Li}^+(\text{DMAA})_x$. Предложены два механизма растворения целлюлозы в ДМАА/LiCl, и оба предполагают существование катионов Li^+ в растворах целлюлоза-ДМАА/LiCl (рис. 2) [31].

МакКормик и соавторы [32] выдвинули гипотезу, что макрокатионный комплекс $\text{Li}^+(\text{DMAA})_x$ ассоциируется с Cl^- , а между атомами Li^+ и кислорода целлюлозы нет прямого взаимодействия. Скорость, с которой целлюлоза растворяется, по-видимому, сильно зависит от количества межмолекулярных водородных связей, присутствующих в исходном образце. Разрушение водородных связей, чему способствует предварительное набухание и/или нагревание, резко увеличивает скорость растворения. Моргенштерн и соавторы [33] также взяли за основу формирование макрокатиона $\text{Li}^+(\text{DMAA})_x$, но в котором одна молекула ДМАА во внутренней координационной сфере Li^+ заменяется одной гидроксильной группой целлюлозы при растворении целлюлозы. Образование макрокатиона $\text{Li}^+(\text{DMAA})_x$ подтверждается данными термодинамических исследований, ЯМР¹³C, кристаллографии [27, 29, 30, 32]. С другими катионами диметилацетамид не образует подобных ассоциатов. Так, например, методом ядерного магнитного резонанса установлено, что добавка ZnCl_2 не

вызывает химического сдвига карбонильного углерода ДМАА, который наблюдается только в присутствии LiCl. Неспособность других солей лития, таких как LiBr и LiI, вызывать растворение целлюлозы в ДМАА, по-видимому, указывает на важную связующую роль, которую играет хлорид-анион, и, вероятно, исключает предположение о связывании катиона с гидроксильным кислородом (рис. 2б) [32].

Таким образом, комплексный сольвент на основе диметилацетамида с добавкой хлорида лития является прямым растворителем целлюлозы, в котором она способна сохранять свои структурно-функциональные особенности. Приготовленные образцы растворов остаются стабильными в течение длительного времени хранения. Совокупность этих факторов обуславливает приоритетность используемого растворителя для детальной характеристики системы меж- и внутримолекулярных связей водорослевой целлюлозы и наноцеллюлозы, формирующих структуру раствора и определяющих взаимодействия в системе целлюлоза–полярный растворитель.

Вязкость полимерных целлюлозных систем. Одним из универсальных методов исследования структурных особенностей полимерных систем в жидком состоянии является вискозиметрия. Природа вязкости обусловлена наличием взаимодействий молекул полимера между собой, а также с растворителем. На показатель вязкости будет оказывать влияние целый ряд внешних факторов, среди которых ключевыми будут концентрация и температура. Концентрация определяет интенсивность межмолекулярных взаимодействий в растворе, а температура является наиболее простым и эффективным

Таблица 2. Динамическая вязкость (мПа с) и плотность (г/мл) растворов водорослевой целлюлозы (ВЦ) и наноцеллюлозы (ВНЦ) разной концентрации

C, %	Температура, °C					ρ, г/мл
	25	30	40	50	60	
Водорослевая целлюлоза						
0.1	7.6	6.4	4.7	3.7	3.0	0.9995
0.2	15.2	13.5	9.6	7.2	5.6	1.0038
0.7	27.3	22.4	15.8	9.6	8.8	1.0047
1.0	70.7	58.0	38.2	26.4	19.0	1.0076
1.5	145.9	119.1	77.8	53.2	38.2	1.0188
2.0	400.0	320.0	201.2	130.8	89.4	1.0167
3.0	4672.9	3625.6	2090.3	1238.8	771.8	1.0129
Водорослевая наноцеллюлоза						
0.1	7.2	5.9	4.4	3.4	2.8	0.9876
0.2	8.4	7.4	6.0	4.2	3.4	1.0115
0.7	17.6	15.3	10.8	8.1	6.2	1.0106
1.0	27.2	23.5	16.4	16.1	9.1	1.0122
1.5	54.0	45.0	30.5	21.6	15.6	1.0135
2.0	93.6	71.0	47.8	33.3	24.4	1.0142
3.0	458.8	364.4	224.3	145.2	94.1	1.0142

способом сообщения системе энергии для исследования структурных перегруппировок. Таким образом, оценка вязкостных свойств растворов разной концентрации в температурном диапазоне позволит дать комплексную характеристику взаимодействиям в системах целлюлоза–целлюлоза и целлюлоза–растворитель.

В данной статье приведены результаты исследования реологии растворов целлюлозы и наноцеллюлозы в диапазоне концентраций 0.1–3.0% в ДМАА/LiCl с использованием капиллярного вискозиметра Оствальда при температуре раствора от 25 до 60°C. Изотермы динамической вязкости растворов целлюлозы и наноцеллюлозы (табл. 2) имеют нелинейный вид с резким экспоненциальным возрастанием вязкости при концентрации целлюлозы и наноцеллюлозы >1.5%. Данное значение отделяет область разбавленных растворов, для которых характерно изменение вязкости в диапазоне от 3 до 71 мПа·с. Выше указанного концентрационного предела макромолекулы перестают быть “изолированными”, все более интенсивно вступают в межмолекулярные контакты, тем самым образуя ассоциаты разной степени устойчивости.

Подобное поведение растворов с ростом концентрации может быть обусловлено физическими взаимодействиями между макромолекулами, сольватацией молекул или изменением их формы

[34]. Совокупность этих факторов указывает на то, что в области концентрированных растворов наблюдается активное формирование структуры между макромолекулами целлюлозы, в том числе с растворителем. Подобные флуктуационные ассоциаты, обычно, отличаются малой устойчивостью [35] и должны разрушаться под влиянием внешней энергии. Однако, как видно из результатов, с ростом температуры раствора продолжает сохраняться тенденция экспоненциального роста вязкости в концентрированных растворах. Это, по всей вероятности, должно указывать на формирование относительно устойчивых структур-ассоциатов водорослевой целлюлозы и наноцеллюлозы, стабилизированных водородными связями.

Разбавленные растворы ВЦ и ВНЦ обладают схожими показателями вязкости. Значительные различия начинают проявляться при концентрации выше 1.0%. Для концентрированных систем водорослевой целлюлозы наблюдается до 10 раз более высокие показатели вязкости, чем для растворов ВНЦ. Данный факт обусловлен, прежде всего, длиной макромолекулярной цепи полимера, или его степенью полимеризации. В результате кислотного гидролиза произошло удаление аморфных “связок” между кристаллитами, в результате чего длины макромолекул сократились практически в 3 раза (табл. 1). Короткие целлюлозные цепи ВНЦ в меньшей степени будут участвовать

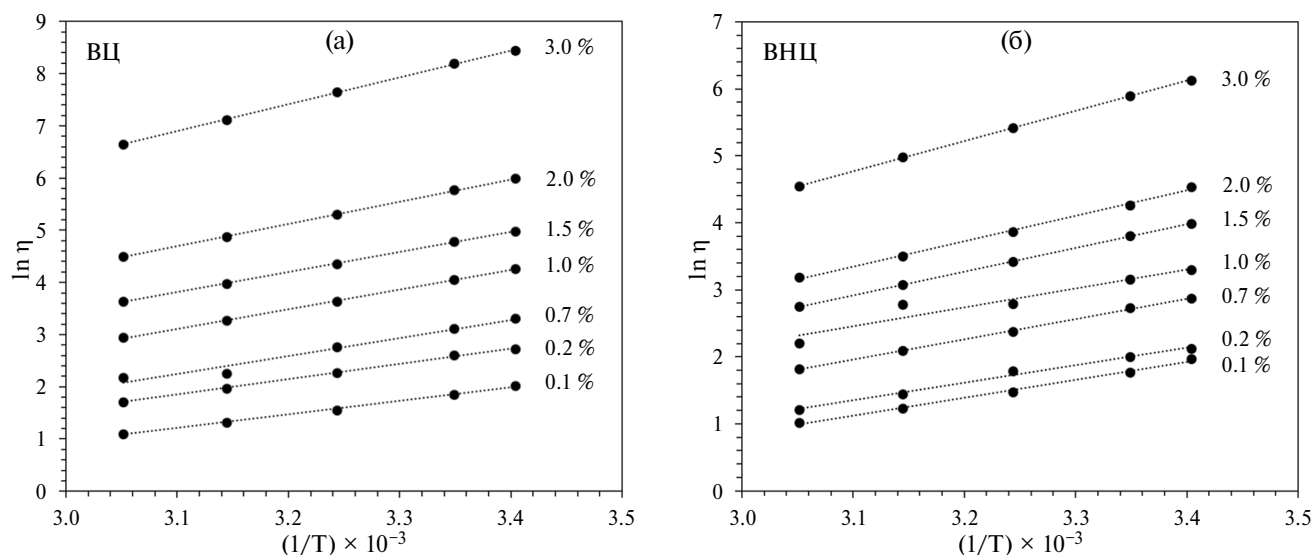


Рис. 3. Логарифмическая зависимость динамической вязкости растворов водорослевой целлюлозы (ВЦ, слева) и наноцеллюлозы (ВНЦ, справа) от обратной температуры.

в формировании ассоциатов при равных с ВЦ концентрациях в растворе.

Растворы полимеров с более высокими молекулярными массами будут обладать более высокой вязкостью, так как даже для ламинарного потока разбавленных растворов, отдельные участки макромолекул будут находиться в слоях, движущихся с разными скоростями. В результате, молекулярные клубки испытывают действие момента сил, который заставляет их вращаться в потоке, что приводит к дополнительной затрате энергии и росту вязкости. Отдельные макромолекулы и их сегменты подвержены броуновскому движению, что в итоге придает высокомолекулярным соединениям вид сферических глобул, при столкновении которых (в особенности в концентрированных растворах) возникают молекулярные зацепления, образуются ассоциаты макромолекул,двигающиеся некоторое время как единое целое.

В растворах молекулы находятся в подвижном состоянии, совершая колебательные движения около некоторого равновесного положения. Если в результате флуктуации произойдет столкновение с другими молекулами, или же система получит энергию извне, то она перейдет в активное движение. Для этого необходимо, чтобы были разрушены связи с окружающими ее молекулами или образовались связи с новыми. Для разрыва межмолекулярных связей требуется энергия E_a (энергия активации), выделяемая при образовании новых связей. Для определения энергетических параметров структурирования раствора целлюлозы в системе ДМАА/LiCl проведен расчет энергии активации течения (табл. 3) согласно уравнению:

Таблица 3. Энергия активации течения E_a растворов водорослевой целлюлозы (ВЦ) и наноцеллюлозы (ВНЦ), кДж/моль

Концентрация раствора, %	ВЦ	ВНЦ
0.1	21.6±1.5	22.2±1.3
0.2	24.3±1.9	21.8±1.7
0.7	28.4±3.4	24.9±1.5
1.0	31.3±2.8	23.5±2.8
1.5	31.9±4.5	29.4±3.2
2.0	35.6±5.0	31.4±1.9
3.0	42.8±3.0	37.4±3.4

$$\ln \eta = \ln A' + \frac{E_a}{RT},$$

где A' — константа, E_a — энергия активации течения, R — универсальная газовая постоянная, T — температура.

Для вычисления E_a строили линеаризованные графики зависимости логарифма вязкости от обратной температуры (рис. 3).

Значения энергии активации течения (21.6–42.8 и 22.2–37.4 кДж/моль для ВЦ и ВНЦ соответственно) свидетельствуют о том, что образование внутренней структуры в растворах как целлюлозы, так и наноцеллюлозы идет за счет формирования системы водородных связей, так как значения E_a не превышают 60 кДж/моль. Данные результаты подтверждают выдвинутое предположение об образовании прочных ассоциатов в концентрированных

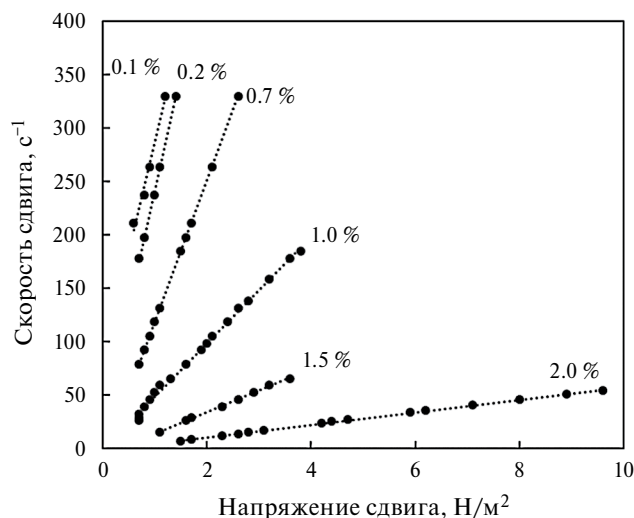


Рис. 4. Кривые течения растворов водорослевой целлюлозы.

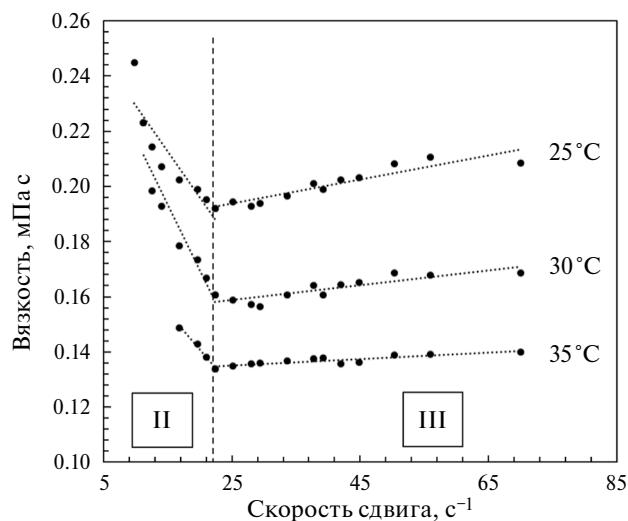


Рис. 5. Графики зависимости кажущейся вязкости раствора водорослевой целлюлозы с концентрацией 2.0% от скорости сдвига при разных температурах.

растворах водорослевой целлюлозы и наноцеллюлозы посредством формирования системы водородных связей.

Ротационная вискозиметрия. Результаты реологических исследований (скорость и напряжение сдвига) приведены на рис. 4, который представляет собой совокупность кривых течения растворов водорослевой целлюлозы в диапазоне концентраций от 0.1 до 2.0%. Раствор концентрации 3.0% по данным капиллярной вискозиметрии отличается избыточной вязкостью, что является ограничивающим условием для дальнейшего практического использования. Это определило сужение диапазона исследуемых концентраций растворов.

Все графики характеризуются линейной зависимостью между параметрами напряжения и скорости сдвига, что указывает на ньютоновскую природу течения исследуемых растворов водорослевой целлюлозы в ДМАА/LiCl с концентрациями 0.1–2.0%, что согласуется с данными по микрокристаллической целлюлозе [36]. Отсутствие перегибов (линейность) на кривой течения может указывать на высокое сродство растворителя к полимеру, на его хорошую растворяющую способность. В таком случае макромолекулы целлюлозы находятся в хорошо диспергированном состоянии без присутствия первичных надмолекулярных структур [37]. В то же время необходимо отметить, что проведенные измерения параметров сдвига и вязкости не охватывают область воздействий малой интенсивности, которая является важной для более четкой классификации раствора как ньютоновской/неньютоновской жидкости. Внести ясность в категоризацию исследуемых растворов можно путем

построения зависимостей вязкости от скорости сдвига (рис. 5).

Наиболее широкая выборка данных по зависимости скорость–напряжение сдвига получена для раствора с концентрацией 2.0% — предельная концентрация, оптимальная для последующего практического применения. Этот раствор был использован для оценки влияния температурного фактора на вязкость системы целлюлоза–ДМАА/LiCl. На полученных кривых наблюдаются две области: падения вязкости с ростом скорости до $\sim 20 \text{ с}^{-1}$ с последующим выходом на плато относительного постоянства показателя вязкости. Данная зависимость не является типичной для ньютоновских жидкостей. Исходя из общей классификации, раствор водорослевой целлюлозы с концентрацией 2.0% можно считать псевдопластичной жидкостью, для которой характерны три области на кривых вязкости и течения, соответствующие различному поведению системы [38]. В первой области (I) система ведет себя как ньютоновская — ее вязкость (наибольшая ньютоновская вязкость η_0) остается постоянной при изменении скорости сдвига. Затем, по мере роста оказываемого воздействия, система переходит в ориентированное состояние (область II), для которого характерно резкое снижение вязкости до значения оптимума ориентирования, ниже которого падение уже невозможно при дальнейшем росте скорости сдвига (область III). Конечная вязкость такой системы называется наименьшей ньютоновской вязкостью η_∞ [35].

В исследуемом случае наблюдается присутствие областей II и III (рис. 5), и отсутствие

области I, что может указывать на быстрый переход к ориентированному состоянию раствора целлюлозы при внешнем воздействии, что наиболее характерно для неоднородных неньютоновских жидкостей, состоящих из крупных молекул со сложными пространственными структурами, вязкость которых будет зависеть от градиента скорости [39, 40]. Также необходимо отметить, что исследования не выполнялись при малых скоростях сдвига, что не дает возможности оценить значение наибольшей ньютоновской вязкости [35]. С ростом температуры (рис. 5) можно отметить уменьшение высоты перегиба (область II), что также должно быть связано с положительным влиянием температуры на установление режима ньютоновского течения, ориентирования молекул целлюлозы в растворе, обладающих наименьшей ньютоновской вязкостью: 0.200 ± 0.006 , 0.163 ± 0.004 и 0.137 ± 0.002 мПа с для температур 25, 30 и 35 °C соответственно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Анализ механизма и термодинамики сольватационно/ассоциационных процессов в системе “водорослевая целлюлоза (наноцеллюлоза) — ДМАА/LiCl” показал, что исследуемые природные полимеры образуют в растворах пространственную структуру за счет меж- и внутримолекулярных связей, а также взаимодействий с растворителем. Механизм сольватации включает образование катионного комплекса $Li^+(DMAA)_x$, ассоциированного с анионами Cl^- , посредством которого происходит связывание с функциональными группами целлюлозы.

2. Энергия активации образования ассоциатов целлюлозы посредством формирования водородных связей находится в диапазоне 29.4–42.8 кДж/моль, что делает их растворы соответствующими требованиям для дальнейшего формирования материалов на основе регенерированной целлюлозы: гелей, пленок, волокон.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования, проект № FSRU-2023-004.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Siddhanta A.K., Prasad, K., Meena, R. et al.* // *Bioresour. Technol.* 2009. V. 100. № 24. P. 6669. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.07.047>.
2. *Siddhanta A.K., Chhatbar M.U., Mehta G.K., et al.* // *J. Appl. Phycol.* 2011. V. 23. № 5. P. 919. <https://doi.org/10.1007/s10811-010-9599-2>.
3. *Koyama M., Sugiyama J., Itoh T.* // *Cellulose*. 1997. V. 4. № 2. P. 147. <https://doi.org/10.1023/A:1018427604670>.
4. *Chen Y.W., Lee H.V., Juan J.C., Phang S.-M.* // *Carbohydr. Polym.* 2016. V. 151. P. 1210. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.06.083>.
5. *Mihiranyan A.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2011. V. 119, № 4. P. 2499. <https://doi.org/10.1002/app.32959>.
6. *Halib N., Perrone F., M. Čemažar M., et al.* // *Materials (Basel)*. 2017. V. 10. № 8. P. 1. <https://doi.org/10.3390/ma10080977>.
7. *Zanchetta E., Damergi E., Patel B., et al.* // *Algal Res.* 2021. V. 56. P. 102288. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2021.102288>.
8. *The Physiology of Microalgae* / Ed. Borowitzka M.A., Beardall J., Raven J.A. Cham: Springer International Publishing, 2016. P. 47.
9. *Li S., Bashline L., Lei L., et al.* // *Arab. B.* 2014. V. 12. article e0169. <https://doi.org/10.1199/tab.0169>.
10. *McNamara J.T., Morgan J.L.W., Zimmer J.* // *Annu. Rev. Biochem.* 2015. V. 84. P. 895. <https://doi.org/10.1146/annurev-biochem-060614-033930>.
11. *Gardner K.H., Blackwell J.* // *Biopolymers*. 1974. V. 13, № 10. P. 1975. <https://doi.org/10.1002/bip.1974.360131005>.
12. *Tsekos I.* // *J. Phycol.* 1999. V. 35. № 4. P. 635. <https://doi.org/10.1046/j.1529-8817.1999.3540635.x>.
13. *Roberts A.W., Roberts E.M., Delmer D.P.* // *Eukaryot. Cell*. 2002. V. 1. № 6. P. 847. <https://doi.org/10.1128/EC.1.6.847-855.2002>.
14. *Chan W.S., Kwok A.C.M., Wong J.T.Y.* // *Front. Microbiol.* 2019. V. 10. P. 1. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2019.00546>.
15. *Roberts A.W., Roberts E.* *Cellulose: Molecular and Structural Biology*. Springer, 2007. P. 17.
16. *Алешина Л.А. и др.* Структура и физико-химические свойства целлюлоз и нанокомпозитов на их основе. Петрозаводск: Изд-во ПетрГУ, 2014. 240 с.
17. *Bogolitsyn K.G., Ovchinnikov D.V., Kaplitsin P.A. et al.* // *Chem. Nat. Compd.* 2017. V. 53. № 3. P. 533. <https://doi.org/10.1007/s10600-017-2039-7>.
18. *Henniges U., Kostic M., Borgards A. et al.* // *Biomacromolecules*. 2011. V. 12. № 4. P. 871. <https://doi.org/10.1021/bm101555q>.
19. *Азаров В.И., Буров А.В., Оболенская А.В.* Химия древесины и синтетических полимеров. Санкт-Петербург: СПбЛТА, 1999. 628 с.
20. *Терентьева Э.П., Удовенко Н.К., Павлова Е.А.* Химия древесины, целлюлозы и синтетических полимеров. Санкт-Петербург: СПбГТУРП, 2014. 53 с.
21. *Henniges U., Schiehsler S., Rosenau T., Potthast A.* // *ACS Symp. Ser.* 2010. V. 1033. P. 165. <https://doi.org/10.1021/bk-2010-1033.ch009>.

22. *Hasani M., Henniges U., Idström A. et al.* // Carbohydr. Polym. 2013. V. 98, № 2. P. 1565.
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.07.001>.
23. *Aulin C., Ahola S., Josefsson P., et al.* // Langmuir. 2009. V. 25. № 13. P. 7675.
<https://doi.org/10.1021/la900323n>.
24. *Gindl W., Emsenhuber G., Maier G., Keckes J.* // Biomacromolecules. 2009. V. 10. № 5. P. 1315.
<https://doi.org/10.1021/bm801508e>.
25. *Hassan M.L., Moorefield C.N., Kishore Kotta, Newkome G.R.* // Polymer. 2005. V. 46. № 21. P. 8947.
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.06.028>.
26. *Ramos L.A., Morgado D.L., El Seoud O.A., et al.* // Cellulose. 2011. V. 18. № 2. P. 385.
<https://doi.org/10.1007/s10570-011-9496-0>.
27. *Rao C.P., Balaram P., Rao C.N.P.* // J. Chem. Soc. Trans. 1980. V. 76. P. 1008.
28. *Waghorne W.E., Ward A.J. I., Clune T.G., Cox B.G.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases. 1980. V. 76. P. 1131.
<https://doi.org/10.1039/f19807601131>.
29. *Bello J., Haas D., Bello H.R.* // Biochemistry. 1966. V. 5. № 8. P. 2539.
<https://doi.org/10.1021/bi00872a008>.
30. *Balasubramanian D., Shaikh R.* // Biopolymers. 1973. V. 12. № 7. P. 1639.
<https://doi.org/10.1002/bip.1973.360120715>.
31. *Zhang C., Liu R., Xiang J. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2014. V. 118. № 31. P. 9507.
<https://doi.org/10.1021/jp506013c>.
32. *McCormick C.L., Callais P.A., Hutchinson B.H.* // Macromolecules. 1985. V. 18. № 12. P. 2394.
<https://doi.org/10.1021/ma00154a010>.
33. *Morgenstern B., Kammer H.W., Berger B., et al.* // Acta Polym. 1992. V. 43. № 6. P. 356.
<https://doi.org/10.1002/actp.1992.010430612>.
34. *Yadav S., Shire S.J., Kalonia D.S.* // J. Pharm. Sci. 2010. V. 99. № 12. P. 4812.
<https://doi.org/10.1002/jps>.
35. *Тагер А.А.* Физико-химия полимеров. 4е изд. М.: Научный мир, 2007. 576 с.
36. *El Hamdaoui L., El Bouchti M., El Moussaouiti M.* // Polym. Bull. 2018. V. 75. № 2. P. 769.
<https://doi.org/10.1007/s00289-017-2066-3>.
37. *Тагер А.А.* Физико-химия полимеров. М.: Химия, 1968. 536 с.
38. *Шрамм Г.* Основы практической реологии и реометрии. Пер. с англ. М.: Колосс, 2003. 312 с.
39. *Уилкинсон У.Л.* Неньютоновские жидкости. Гидромеханика, перемешивание и теплообмен. М.: Мир, 1964. 216 с.
40. *Астарита Д.* Основы гидромеханики неньютоновских жидкостей. М.: Мир, 1978. 309 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ,
СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 544.015.4; 536.4.032.2

ТЕМПЕРАТУРА И ЭНТАЛЬПИЯ ПЛАВЛЕНИЯ НАНООКСИДОВ
UO₂ И ThO₂ РАЗЛИЧНОЙ МОРФОЛОГИИ

© 2024 г. А. П. Чернышев^{a, b, *}

^aИнститут химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

^bНовосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия

*e-mail: alfred.chernyshev@solid.nsc.ru

Поступила в редакцию 03.01.2024 г.

После доработки 12.05.2024 г.

Принята к публикации 14.05.2024 г.

В настоящей статье термодинамическим методом изучена зависимость температуры плавления и энтальпии плавления от характерного размера и морфологии нанообъектов, состоящих из UO₂ и ThO₂. Показано, что влияние характерного размера и морфологии на энтальпию и температуру плавления нанообъектов UO₂ и ThO₂ становится заметным, когда их характерный размер составляет менее 20 нм. Резкое снижение температуры плавления происходит, когда характерный размер наночастиц, нанопроволок и тонких пленок UO₂ и ThO₂ составляет менее 5, 4 и 3 нм соответственно. Во всех случаях размерный эффект уменьшается в последовательности сферические наночастицы – нанопроволоки – тонкие пленки. Установлено, что при объединении отдельно стоящих наночастиц UO₂ и ThO₂ в наноструктурированные нанообъекты размерный эффект также уменьшается. Результаты расчетов, полученные в настоящей работе, хорошо согласуются с результатами расчетов, полученных методом молекулярной динамики и экспериментальными данными, доступными в литературе.

Ключевые слова: диоксиды актинидов, наночастицы, нанопроволоки, тонкие пленки, влияние размера на температуру плавления и энтальпию плавления, нанокристаллические UO₂ и ThO₂

DOI: 10.31857/S0044453724110147, EDN: EYPXYN

ВВЕДЕНИЕ

Нанообъекты (наночастицы, нанопроволоки, тонкие пленки и т.д.) обладают физическими свойствами, которые могут сильно отличаться от физических свойств аналогичных макроскопических веществ. Исследования диоксидов актинидов (AnO₂) в виде нанообъектов необходимы для разработки новых технологических подходов и новых материалов в ядерной энергетике, в катализе, при хранении и утилизации ядерных отходов [1–3]. Наноструктурированные AnO₂ являются перспективным ядерным топливом для атомных электростанций и силовых установок космических аппаратов, в том числе в условиях его глубокого выгорания. Следовательно, необходимо знать, как зависят термодинамические свойства AnO₂ от их морфологии и характерных размеров.

В настоящее время проводятся исследования возможности использования соединений актинидов в качестве катализаторов. В гетерогенном катализе предпочтительно использовать нанообъекты из-за их очень большого отношения поверхности к объему, что приводит к их высокой удельной

каталитической активности. Установлено, что материалы с элементами 5f могут стать основой для замены многокомпонентных катализаторов на однокомпонентные катализаторы для упрощения каталитических процессов некоторых сложных химических реакций. Также было показано, что соединения актинидов при использовании в катализаторах обладают рядом преимуществ перед соединениями лантанидов и переходных металлов [3].

Большинство экспериментальных исследований и расчетов методами теории функционала плотности (ТФП) и молекулярной динамики (МД) посвящены структурным, электронным и оптическим свойствам нанооксидов актинидов (например, [4–7]). Тем не менее, плавление нанообъектов имеет большое фундаментальное и прикладное значение [8–10]. Поэтому для изучения плавления кубических наночастиц UO₂ в работах [11–13] было проведено несколько расчетов методом МД. Было показано, что температура плавления и энтальпия плавления снижаются с уменьшением характерного размера этих наночастиц. Плавление нанокристаллических ThO₂ и UO₂ с характерным размером кристаллитов (4 ± 1) нм и (30 ± 20) нм соответственн

Таблица 1. Физические параметры, используемые для расчета температуры плавления и энтальпии плавления нанобъектов

AnO ₂	$T_m(\infty)$ [17, 19]	$H_m(\infty)$ [19]	$S_m(\infty)$ (13)	$S_{vib}(\infty)$	a [17]	h (5)
	К	кДж/моль	Дж/моль·К	Дж/атом·К	нм	нм
ThO ₂	3651±17	88±6	24.1	8.0±0.6	0.55971	0.2424
UO ₂	3120±20	75±3	24.0	8.0±0.3	0.5471 [23]	0.2369

было исследовано в работах [14] и [15] экспериментально. Было обнаружено, что нанокристаллический ThO₂ плавится при температурах на 400...600 К ниже температуры плавления макроскопического ThO₂ [14]. Измеренная температура плавления нанокристаллического UO₂ была на 300 К меньше температуры плавления макроскопического UO₂. Было высказано предположение, что большая часть снижения температуры плавления наночастиц UO₂ обусловлена значительным увеличением молярного отношения кислорода к металлу [15], т.е. нестехиометрии образцов.

Снижение температуры плавления с уменьшением характерного размера нанобъектов широко известно и описано в других источниках (например, в работах [8–10, 16]). Систематические экспериментальные исследования зависимости температуры плавления и энтальпии плавления от размера и морфологии нанобъектов, изготовленных из AnO₂, в литературе отсутствуют. Это не позволяет нам оценить достоверность результатов МД-моделирования, которое было выполнено для кубических наночастиц UO₂ в работах [11–13]. Плавление кубических наночастиц UO₂, находящихся в вакууме, было изучено методом МД-моделирования с использованием аппроксимации парных потенциалов и точечных ионов. Межатомное взаимодействие определялось десятью наборами парных потенциалов (НПП) [11, 12]. Два из них, НПП Yakub 09 и MOX 07, воспроизводят макроскопическое значение температуры плавления лучше, чем другие используемые НПП [11]. Например, при использовании НПП Yakub-09 и MOX-07 экстраполяция рассчитанных температур плавления наночастиц UO₂ в область макроскопических характерных размеров дает температуры плавления ($T_m(\infty)$) 3105 К и 3291 К соответственно, которые близки к эталонному значению (см. табл. 1). Здесь и ниже знак ∞ указывает на то, что рассматриваемый термодинамический параметр относится к макроскопическому твердому веществу. Тем не менее, аналогичная экстраполяция энтальпии плавления, дает сильно заниженные значения $H_m(\infty)$ [11, 12]. Межатомный потенциал Борна–Майера (Б–М) был использован в работе [13] для получения температуры плавления кубических наночастиц UO₂, находящихся в вакууме. Значение температуры плавления 3262 ± 280 К, полученное этим методом

для соответствующего макроскопического кристалла, хорошо согласуется с его эталонным значением (табл. 1). Тем не менее, этот метод МД-моделирования также дает заниженное значение $H_m(\infty)$.

Термодинамический метод обладает рядом преимуществ по сравнению с другими методами моделирования. К его преимуществам относится возможность изучать термодинамические свойства целых классов соединений с учетом характерных размеров и морфологии нанобъектов. Поэтому в настоящей статье исследование влияния размера и морфологии нанооксидов UO₂ и ThO₂ на их температуру плавления и энтальпию плавления было проведено в рамках термодинамического подхода, который иногда называют методом среднеквадратичного смещения (МСС) (см. [8–10]). Этот метод использует кристаллографические и макроскопические термодинамические свойства веществ и не использует подгоночные параметры. Температура плавления макроскопического диоксида урана зависит от различных факторов, таких как степень отклонения от стехиометрического состава, наличие примесей и дефектов в кристаллической структуре. Стехиометрический UO₂ плавится конгруэнтно, а нестехиометрический UO₂ образует линии солидуса и ликвидуса. Стехиометрия также влияет на температуру плавления других диоксидов актинидов (см. например, работы [17] и [18]). В настоящем исследовании рассматриваются только стехиометрические UO₂ и ThO₂. Все диоксиды актинидов имеют структуру флюорита с близкими параметрами решетки (табл. 1).

Было показано в работах [5–7], что структура наночастиц некоторых диоксидов актинидов отличается от структуры соответствующих массивных образцов только вблизи поверхности наночастиц из-за локального разупорядочения. Термодинамические свойства макроскопических UO₂ и ThO₂ были взяты из работ [17, 19, 20] (представлены в табл. 1). Цель этой статьи – описать зависимость температуры и энтальпии плавления нанобъектов UO₂ и ThO₂ от их характерного размера и морфологии.

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Отдельно стоящие нанобъекты – это нанобъекты, которые не взаимодействуют друг с другом.

Если они находятся на подложке, то взаимодействие между подложкой и нанобъектами осуществляется силами Ван-дер-Ваальса, в то время как взаимодействия между атомами внутри самих нанобъектов представляют собой прочные химические связи. В МСС для определения температуры плавления используется критерий Линдемманна (Lindemann) [21]. Согласно этому критерию, записанному в виде соотношения, предложенного впервые Гилвари (Gilvarry) [21, 22], плавление происходит при выполнении неравенства

$$\sqrt{\langle \sigma^2 \rangle} \geq \xi h, \quad (1)$$

где $\sqrt{\langle \sigma^2 \rangle}$ — обозначает среднеквадратичное смещение атомов от их положения равновесия, обусловленное тепловыми колебаниями, h — высота поверхностного слоя атомов (является параметром материала). Принято, что в первом приближении в качестве h можно взять межатомное расстояние [8, 9]. ξ — определенная доля h , при которой происходит плавление [9]. Зависимость квадрата среднеквадратичного смещения атомов $\langle \sigma^2 \rangle$ от характерного размера и морфологии нанобъектов описывается следующим феноменологическим уравнением [8]:

$$\begin{aligned} \langle \sigma^2(\chi + d\chi, T) \rangle - \langle \sigma^2(\chi, T) \rangle = \\ = (\alpha - 1) \langle \sigma^2(\chi, T) \rangle d\chi. \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь $\chi = n_s/n_v$, n_s и n_v — количество поверхностных атомов и количество атомов, расположенных внутри нанобъекта, соответственно; T — абсолютная температура. В этом уравнении α является материальной константой, которая определяется соотношением [9]

$$\alpha = \sigma_s^2 / \sigma_v^2 = 2S_{vib}(\infty) / (3R) + 1, \quad (3)$$

где индексы s и v показывают, что рассматриваемое физическое свойство относится к поверхностным и внутренним атомам соответственно; $S_{vib}(\infty)$ — колебательная составляющая энтропии плавления, отнесенная к одному грамм-атому, R — универсальная газовая постоянная. Параметр χ сферических и кубических наночастиц, нанопроволок и тонких пленок имеет простейшую форму [9], которая справедлива при условии, что $D > D_0$:

$$\chi = \frac{n_s}{n_v} = (D/D_0 - 1)^{-1}, \quad (4)$$

здесь D — характерный размер нанобъектов (например, диаметр сферических наночастиц и нанопроволок, толщина тонких пленок и длина ребра куба для кубических наночастиц); $D_0 = 2(3 - d)h$; $d = 0, 1$ и 2 для сферических (или кубических)

наночастиц, нанопроволок и тонких пленок соответственно. Для структуры флюорита параметр h был определен в [10] как

$$h = \sqrt{3}a/4, \quad (5)$$

где a — параметр решетки (табл. 1). Решение (2) дает зависимость $\langle \sigma^2 \rangle$ от χ :

$$\langle \sigma^2(\chi) \rangle = \langle \sigma^2(\infty) \rangle \exp[(\alpha - 1)\chi]. \quad (6)$$

Поскольку температура плавления нанобъектов обычно выше их температуры Дебая, используется высокотемпературное приближение [8]:

$$\langle \sigma^2(\chi, T) \rangle = \phi(\chi) \cdot T, \quad (7)$$

где $\phi(\chi)$ — не зависящая от температуры функция от χ . Подстановка (7) в (6) дает следующее уравнение:

$$\phi(\chi) = \phi(\infty) \exp[(\alpha - 1)\chi]. \quad (8)$$

Уравнения (7) и (1) после несложных преобразований дают для нанобъектов и для макроскопических тел равенства $\phi(\chi) = (\xi \cdot h)^2 / T_m(\chi)$ и $\phi(\infty) = (\xi \cdot h)^2 / T_m(\infty)$ соответственно. Здесь $T_m(\chi)$ — температура плавления нанобъектов. Подстановка этих двух уравнений в (8) приводит к следующему соотношению между $T_m(\chi)$ и $T_m(\infty)$ [8, 9]:

$$T_m(\chi) = T_m(\infty) \exp[-(\alpha - 1)\chi]. \quad (9)$$

Энтропию плавления можно представить в виде суммы трех составляющих [9]:

$$S_m(\infty) = S_{vib}(\infty) + S_{conf}(\infty) + S_{el}(\infty), \quad (10)$$

где $S_{conf}(\infty)$ и $S_{el}(\infty)$ — это конфигурационный и электронный компоненты энтропии плавления $S_m(\infty)$ соответственно. Для диоксидов актиноидов, вклад $S_{el}(\infty)$ в $S_m(\infty)$ пренебрежимо мал по сравнению с вкладами $S_{vib}(\infty)$ и $S_{conf}(\infty)$, поэтому им можно пренебречь. Значение $S_{conf}(\infty)$ может быть получено по формуле [9]

$$S_{conf}(\infty) = -R(x \ln x + (1 - x) \ln(1 - x)), \quad (11)$$

где $x = 1/(1 + \Delta V/V)$, ΔV — изменение объема вещества после плавления, а V — его объем до плавления. Использование (11) подразумевает, что расплав является однородным. Плотности твердого и жидкого UO_2 при температуре плавления составляют 9555 и 8860 кг/м³ [20]. Уравнение (11) дает, что $S_{conf}(\infty) = 2.167 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ или $0.722 \text{ Дж} \cdot \text{г} \cdot \text{атом}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$. Таким образом имеем из (10), что $S_{vib}(\infty) = S_m(\infty) - S_{conf}(\infty) \approx 7.29 \text{ Дж} \cdot \text{г} \cdot \text{атом}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$. Не удалось найти в литературе плотности ThO_2 в жидком и твердом состоянии при температуре плавления, что не позволило рассчитать конфигу-

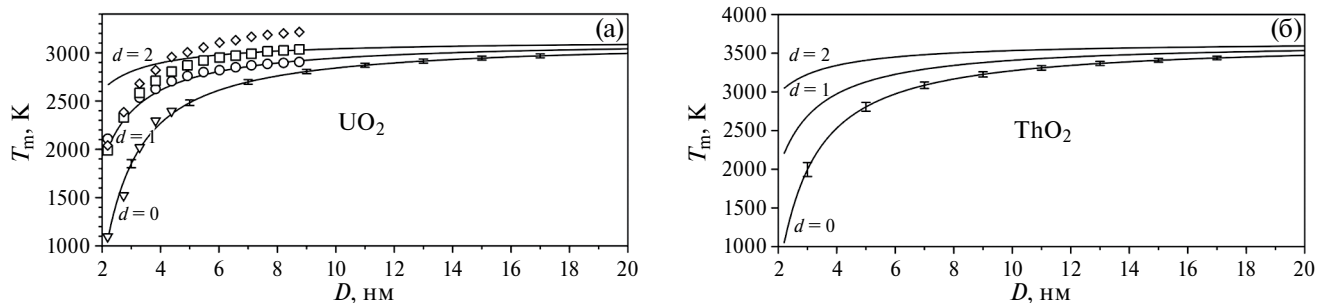


Рис. 1. Зависимости температуры плавления от характерного размера (D) нанобъектов, состоящих из UO_2 (а) и ThO_2 (б). Нанобъекты трех типов: наночастицы ($d = 0$), нанопроволоки (нановолокна) ($d = 1$), тонкие пленки ($d = 2$). Результаты расчетов методом молекулярной динамики: MOX-07 (∇), Goel-08 ($\diamond$), Yakub-09 ($\circ$) [11] и Б-М ($\square$) [13].

рационную энтропию этого диоксида. $S_{conf}(\infty)$ для UO_2 близка к погрешности измерения $S_m(\infty)$ (см. табл. 1), поэтому мы будем игнорировать параметр $S_{conf}(\infty)$ для ThO_2 . Для него мы будем использовать соотношение $S_{vib}(\infty) = S_m(\infty)/n = H_m(\infty)/(nT_m(\infty))$, где n — количество атомов в молекуле. Единицей измерения $S_{vib}(\infty)$, рассчитанной по этой формуле, является Дж·г·атом $^{-1}$ ·К $^{-1}$ [9].

Энтальпия плавления зависит от размера и подчиняется уравнению [9]:

$$H_m(\chi) = H_m(\infty)(1 - \chi)\exp[-(\alpha - 1)\chi]. \quad (12)$$

Это уравнение, конечно, можно переписать в виде произведения

$$H_m(\chi) = T_m(\chi)S_m(\chi), \quad (13)$$

где $S_m(\chi) = S_m(\infty)(1 - \chi)$ и $S_m(\infty) = H_m(\infty)/T_m(\infty)$.

В нанокристаллическом AnO_2 величина квадрата среднеквадратичного смещения атомов, лежащих внутри границ зерен, $\langle \sigma_{gb}^2 \rangle$ меньше, чем на поверхности отдельно стоящих наночастиц. Согласно уравнениям (3), (9) и (12), это дает, соответственно, более слабый размерный эффект для диоксидов актинидов с нанокристаллической структурой. Было показано в работах [23–25], что для учета наличия границ зерен уравнение (3) следует заменить следующим уравнением:

$$\alpha_{nc} = \langle \sigma_{gb}^2 \rangle / \langle \sigma_v^2 \rangle = \delta(\alpha - 1) + 1, \quad (14)$$

где δ имеет следующий вид:

$$\delta = \left[1 + \left(\frac{\gamma_{sv}(\infty)}{\gamma_{gb}(\infty)} - 1 \right) \alpha \right]^{-1}. \quad (15)$$

Здесь $\gamma_{sv}(\infty)$ и $\gamma_{gb}(\infty)$ обозначают энергию границы раздела твердое вещество–пар и энергию

границы зерен соответственно. Таким образом, зависимость T_m и H_m от характерного размера нанокристаллических диоксидов актинидов может быть получена с использованием уравнений (9) и (12) после замены в них α на α_{nc} .

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Расчеты проводились по формулам (4), (9), (12) и (18), в которых использовались табличные данные о макроскопических термодинамических параметрах из табл. 1. Температура плавления и энтальпия плавления нанобъектов с одинаковым характерным размером увеличиваются в серии наночастицы–нанопроволоки–тонкие пленки (рис. 1 и 2). Значения $T_m(D)$, полученные с помощью МД-моделирования в [12], совпадают со значениями, полученными методом МСС (см. рис. 1а).

Макроскопические значения $T_m(\infty)$, взятые из литературы (табл. 1), имеют относительную погрешность измерения менее 0.02. Таким образом, для диоксидов актинидов разумно предположить, что влияние характерного размера нанобъектов на температуру их плавления становится заметным, если относительное уменьшение $\Delta T_{mr}(D) = (T_m(\infty) - T_m(D))/T_m(\infty)$ составляет около 0.04 или выше. Анализ полученных результатов (см. рис. 1) показывает, что если характерный размер нанобъектов составляет около 20 нм, то этому условию удовлетворяют только сферические и кубические наночастицы. Размерный эффект становится значительным для тонких пленок, если их толщина составляет около 5 нм. $\Delta T_{mr}(D)$ для сферических и кубических наночастиц, нанопроволок и тонких пленок с $D = 5$ нм составляет около 0.2, 0.15 и 0.06 соответственно. Резкое снижение температуры плавления нанобъектов, состоящих из UO_2 и ThO_2 , происходит, когда их характерные размеры составляют (приблизительно) менее 5, 4 и 3 нм для наночастиц, нанопроволок и тонких пленок соответственно (рис. 1). Соответствующие

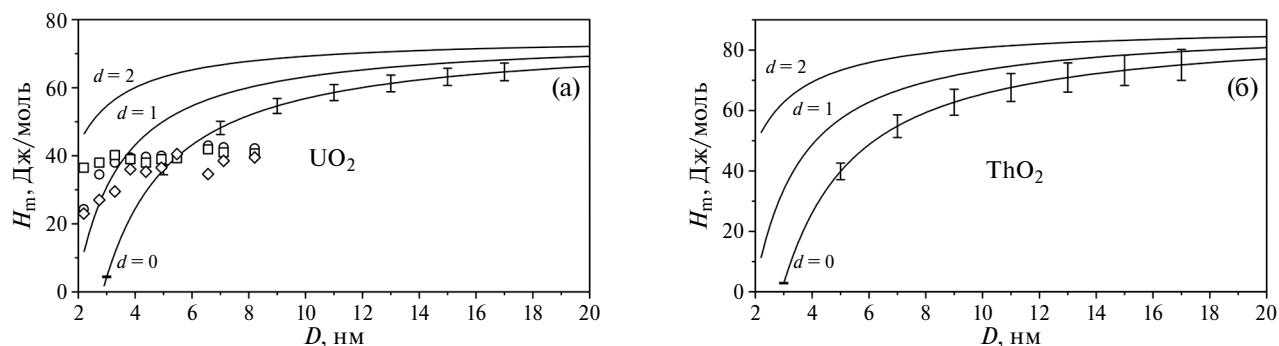


Рис. 2. Зависимости энтальпии плавления от характерного размера (D) нанобъектов, состоящих из UO_2 (а) и ThO_2 (б). Нанобъекты трех типов: наночастицы ($d = 0$), нанопроволоки (нановолокна) ($d = 1$), тонкие пленки ($d = 2$). Результаты расчетов методом молекулярной динамики: MOX-07 (∇), Goel-08 ($\diamond$), Yakub-09 ($\circ$) [11].

значения ΔT_{mr} составляют около 0.4, 0.25 и 0.1 соответственно.

Относительная погрешность измерения $H_m(\infty)$ составляет около 0.07, что больше, чем у $T_m(\infty)$ (табл. 1). Давайте предположим, что размерный эффект становится заметным, если он вызывает относительное снижение энтальпии плавления, $\Delta H_{mr}(D) = (H_m(\infty) - H_m(D))/H_m(\infty)$, что составляет не менее 0.10. Среди нанобъектов с характерным размером 20 нм только сферические и кубические наночастицы преодолевают этот порог (рис. 2). Как следует из полученных результатов, когда характерный размер сферических и кубических наночастиц, нанопроволок и тонких пленок составляет менее 10, 7 и 5 нм соответственно, последующее уменьшение характерного размера наночастиц и нанопроволок приводит к резкому снижению их энтальпии плавления и, соответственно, ΔH_{mr} резко возрастает с уменьшением характерного размера. Например, наночастицы, нанопроволоки и тонкие пленки с характерным размером 3 нм имеют значения ΔH_{mr} около 0.95, 0.59 и 0.27 соответственно.

Экспериментальные исследования температуры плавления нанокристаллических ThO_2 и UO_2 доступны в литературе [14, 15]. Было обнаружено, что нанокристаллический UO_2 с размером зерен (30 ± 20) нм имеет измеренную температуру плавления на 300 К ниже его значения для макроскопических частиц UO_2 [15]. Как показано выше и подтверждено расчетами (см. рис. 3), нанокристаллическая структура должна иметь температуру плавления выше, чем соответствующие отдельно стоящие наночастицы. Зависимости $T_m = T_m(D)$ и $H_m = H_m(D)$ для нанокристаллических диоксидов актинидов могут быть получены с использованием уравнений (9) и (12) после замены в них α на α_{nc} . Для этой цели необходимо знать значение отношения $\gamma_{gb}(\infty)/\gamma_{sv}(\infty)$ в уравнении (14). Это значение для UO_2 доступно в литературе [20, 26] и равно

0.58 ± 0.05 . Предполагается, что это соотношение является правильным во всем диапазоне температур твердого UO_2 [20]. В настоящее время нам неизвестно о каких-либо экспериментальных данных по энергии границ зерен или энергии адгезии зерен для поликристаллического ThO_2 , поэтому значение этого отношения для UO_2 также используется ниже для нанокристаллического ThO_2 в качестве оценки. Результаты расчетов, приведенные на рис. 3 и 4, показывают, что нанокристаллические диоксиды актинидов обладают более слабым размерным эффектом по сравнению с отдельно стоящими наночастицами диоксидов актинидов с таким же характерным размером. В работе [15] было проведено определение температуры плавления нанокристаллического UO_2 , имевшего наименьший размер зерен около 10 нм. Расчеты с использованием уравнений (9), (14) и (15) показывают, что нанокристаллический UO_2 с размером зерен 10 нм имеет температуру плавления на 138 К ниже, чем температура плавления макроскопического образца (рис. 3).

Как показано в работе [14], нанокристаллический ThO_2 с размером зерен (4 ± 1) нм плавится при температуре на 400–600 К ниже температуры макроскопического образца (рис. 3). Отдельно стоящие наночастицы ThO_2 с $D = 4$ нм плавятся при температуре 2507 К, что на 1144 К ниже температуры плавления соответствующих макроскопических частиц (см. рис. 1 б). Расчет методом МСС также показывает, что нанокристаллический ThO_2 с размером зерен 4 нм плавится при температуре 3087 К (рис. 3), что на 564 К ниже температуры плавления макроскопического образца и хорошо согласуется с упомянутым выше экспериментальным результатом. Плавление нанокристаллического UO_2 с размерами зерен в диапазоне (30 ± 20) нм было исследовано в работе [15]. Нанокристаллический UO_2 подвергся быстрому окислению из-за высокой удельной поверхности, поэтому измеренное

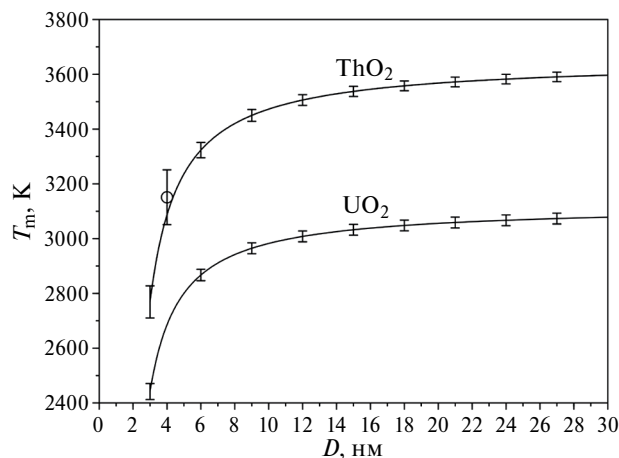


Рис. 3. Зависимости температуры плавления от характерного размера зерен наноструктурированных оксидов ThO₂ и UO₂. Экспериментальное значение из работы [14] обозначено как (о).

в работе снижение температуры плавления более чем на 300 К ниже 3120 К (температуры плавления частиц UO₂ микрометрового размера) было в основном связано с существенным увеличением молярного отношения кислорода к урану и лишь в гораздо меньшей степени с влиянием размера зерен. Это не позволило сопоставить полученную в [15] температуру плавления нанокристаллического UO₂ с результатами расчетов зависимости $T_m = T_m(D)$ методом МСС (рис. 3).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Впервые поведение оксидов актинидов при плавлении было изучено на наноуровне с использованием строгого термодинамического подхода и в широком диапазоне их характерных размеров с учетом их морфологии. Расчеты были выполнены в соответствии с формулами (9) и (12), в которых используются табличные данные о макроскопических параметрах $T_m(\infty)$ и $H_m(\infty)$. Таким образом, точность расчетов имеет тот же порядок величины, что и используемые табличные данные (табл. 1).

В литературе имеется очень мало результатов исследований плавления нанооксидов актинидов [11–15]. Результаты МД-моделирования, доступные в литературе, посвящены исследованию плавления кубических наночастиц UO₂ размером в области от 2.2 до 8.8 нм [11–13]. Они сильно зависят от НПП, используемых для МД-моделирования, и не учитывают влияние морфологии на плавление нанообъектов. Наилучшее соответствие температуре плавления, рассчитанной методом МСС, было получено в работе [13] для отдельно стоящих кубических наночастиц UO₂ (рис. 1а). Значительно

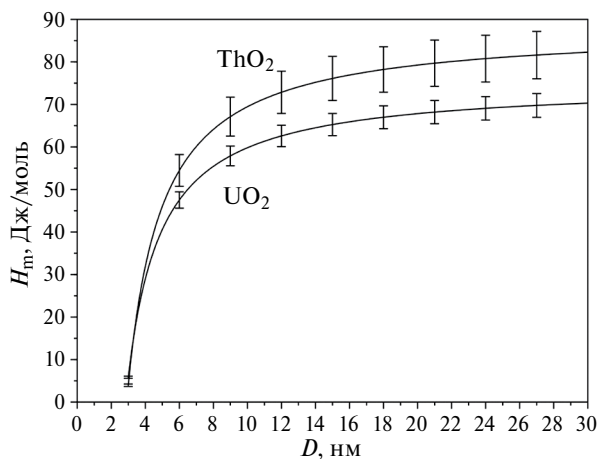


Рис. 4. Зависимости энтальпии плавления от характерного размера зерен наноструктурированных оксидов ThO₂ и UO₂.

более высокие значения температуры плавления наночастиц UO₂ были получены с использованием НПП, названных Goel-08, Yakub-09 и MOX-07 (рис. 1 а). Эта разница в результатах МД-моделирования вызвана выбором НПП [12, 27]. Некоторые модели влияния размера на температуру плавления предполагают, что существует линейная зависимость температуры плавления от обратного характерного размера нанообъектов (например, см. обзоры [9, 10, 16]):

$$T_m(D) = T_m(\infty) - \frac{C}{D}, \quad (16)$$

здесь C — константа, зависящая от структуры и состава вещества. Ранее было показано [9, 10], что (20) является хорошим приближением (9) при $\chi \ll 1$, т.е. для большого значения отношения D/D_0 . МД-моделирование, выполненное в работах [11, 12], также показало, что зависимость температуры плавления наночастиц UO₂ от обратного размера нелинейная в области размеров от 2.2 до 8.8 нм.

Определение зависимости $H_m = H_m(D)$ методом МД было выполнено для кубических наночастиц UO₂ в работах [11, 12]. Результаты МД-моделирования сильно зависят от выбора НПП (см. рис. 2 а). Например, НПП MOX-07, Goel-08 и Walker-81 дают ΔH_{mr} около 0.09, 0.43 и 0.90, соответственно, для кубических наночастиц UO₂ с размером ребра куба 2.74 нм. ΔH_{mr} , равное 0.94, было получено методом МСС для кубических и сферических наночастиц размером 3 нм (см. рис. 2). Таким образом, результаты расчетов, полученные с использованием метода МСС, не противоречат результатам моделирования МД, выполненного в [11, 12]. С другой стороны, можно констатировать, что

зависимости $T_m = T_m(D)$ и $H_m = H_m(D)$, полученные методом МСС, являются более адекватными, чем полученные в настоящее время с помощью МД-моделирования.

Сопоставление результатов расчетов $T_m(D)$ и $H_m(D)$ для отдельно стоящих наночастиц (рис. 1 и 2) и наночастиц в виде зерен нанокристаллических диоксидов UO_2 и ThO_2 (рис. 3 и 4) показывает, что размерный эффект существенно меньше в нанокристаллических диоксидах актинидов, чем в отдельно стоящих наночастицах. Это связано с тем, что из-за наличия межзеренных границ среднеквадратичное смещение атомов от их положения равновесия, обусловленное тепловыми колебаниями, у поверхностных атомов зерен меньше, чем у поверхностных атомов отдельно стоящих наночастиц такого же характерного размера. Следовательно, в соответствии с критерием плавления Линдемана (1) плавление нанокристаллических структур происходит при более высоких температурах, чем плавление соответствующих отдельно стоящих наночастиц.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые было адекватно изучено поведение при плавлении нанодиоксидов UO_2 и ThO_2 . Исследование было проведено в диапазоне характерных размеров от 2 до 20 нм методом МСС, который не использует параметры подгонки. Было показано, что характерные размеры и морфология нанообъектов диоксидов актинидов существенно влияют на их температуру плавления и энтальпию плавления. Температура плавления и энтальпия плавления увеличиваются в последовательности наночастицы—нанопроволоки—тонкие пленки. Если характерный размер нанообъекта составляет 20 нм, то только наночастицы дают заметное относительное снижение температуры плавления и энтальпии плавления примерно на 5 и 12 процентов соответственно. Резкое относительное снижение температуры плавления нанообъектов UO_2 и ThO_2 происходит, когда их характерный размер составляет менее 5, 4 и 3 нм соответственно. При характерном размере 5 нм температура плавления наночастиц, нанопроволок и тонких пленок составляет около 78, 87 и 94 процентов от температуры плавления частиц UO_2 и ThO_2 с макроскопическим характерным размером соответственно. Когда характерный размер наночастиц, нанопроволок и тонких пленок диоксидов актинидов составляет менее 10, 7 и 5 нм соответственно, энтальпия плавления начинает резко снижаться с уменьшением характерного размера. Если характерный размер отдельно стоящих наночастиц и зерен нанокристаллических оксидов актинидов одинаков, то последние испытывают гораздо более слабое влияние характерного размера и морфологии на температуру и энтальпию плавления.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Spino J., Santa Cruz H., Jovani-Abril R. et al.* // J. Nucl. Mater. 2012. V. 422. P. 27.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.11.056>
2. *Khanal L.R., Sundararajan J.A., Qiang Y.* // Energy Technol. 2020. V. 8. P. 1901070.
<https://doi.org/10.1002/ente.201901070>
3. *Leduc J., Frank M., Jürgensen L. et al.* // ACS Catal. 2019. V. 9. P. 4719.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.8b04924>
4. *Amidani L., Plakhova T.V., Romanchuk A. Yu. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2019. V. 21. P. 10635.
<https://doi.org/10.1039/C9CP01283D>
5. *Gerber E., Romanchuk A. Yu., Pidchenko I., et al.* // Nanoscale. 2020. V. 12. P. 18039.
<https://doi.org/10.1039/D0NR03767B>
6. *Bonato L., Virot M., Dumas T.A. et al.* // Nanoscale Adv. 2020. V. 2. № 1. P. 214.
<https://doi.org/10.1039/C9NA00662A>
7. *Moreau L.M., Herve A., Straub M.D. et al.* // Chem. Sci. 2020. V. 11. P. 4648.
<https://doi.org/10.1039/C9SC06117G>
8. *Shi F.G.* // J. Mater. Res. 1994. V. 9. P. 1307.
<https://doi.org/10.1557/JMR.1994.1307>
9. *Jiang Q., Wen Z.* Thermodynamics of Materials. Berlin Heidelberg Higher Education Press, Beijing and Springer-Verlag, 2011, 298 p.
10. *Yang C.C., Mai Y.-W.* // Materials Science and Engineering R: Reports. 2014. V. 79. P. 1.
11. *Боярченков А.С., Поташников С.И., Некрасов К.А., Купряжкин А.Я.* // Расплавы. 2012. № 2. С. 32.
Boyarchenkov A.S., Potashnikov S.I., Nekrasov K.A., Kupryazhkin A. Ya. // Russian Metallurgy (Metally). 2012. V. 8. № 8. P. 676.
<https://doi.org/10.1134/S0036029512080034>
12. *Boyarchenkov A.S., Potashnikov S.I., Nekrasov K.A., Kupryazhkin A. Ya.* // J. Nucl. Mater. 2012. V. 427. P. 311.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2012.05.023>
13. *Махмуд-Ахунوف Р.Ю., Тихончев М.Ю., Светухин В.В.* // Журн. Техн. физики. 2013. Т. 83. № 8. С. 8.
Makhmud-Akhunov R. Yu., Tikhonchev M. Yu., Svetukhin V.V. // Technical Physics. 2013. V. 58. № 8. P. 1094.
<https://doi.org/10.1134/S1063784213080197>
14. *Cappia F., Hudry D., Courtois E. et al.* // Mater. Res. Express. 2014. V. 1. P. 025034.
DOI 10.1088/2053-1591/1/2/025034
15. *Cappia F., Jovani-Abril R., Spino J. et al.* // Prog. Nucl. Energy. 2014. V. 72. P. 11.
<https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2013.10.018>
16. *Wilde G.* // Advanced Engineering Materials. 2021. V. 23. P. 2001387.
<https://doi.org/10.1002/adem.202001387>

17. Guéneau C., Chartier A., Fossati P., et al. Comprehensive Nuclear Materials. V. 7. Amsterdam: Elsevier, 2020. P. 111–154.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.11786-2>
18. Manara D., Ronchi C., Sheindlin M. et al. // J. Nucl. Mater. 2005. V. 342. P. 148.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2005.04.002>
19. Konings R.J.M., Beneš O., Kovács A. et al. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2014. V. 43. P. 013101.
<https://doi.org/10.1063/1.4825256>
20. International Atomic Energy Agency. Thermophysical properties database of materials for light water reactors and heavy water reactors. Final report of a coordinated research project 1999–2005, Non-serial Publications / Ed. by Cognet G., Efanov A., Fortov V. et al. Vienna, IAEA-TECDOC-1496, IAEA, 2006. 397 p.
21. Gilvarry J.J. // Phys. Rev. 1956. V. 102. № 2. P. 308.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.102.308>
22. Бацанов С.С. // Журн. физ. химии. 2012. Т. 86. № 11. С. 1890.
Batsanov S.S. // Russ. J. Phys. Chem. V. 86. P. 1759.
<https://doi.org/10.1134/S0036024412110052>
23. Leinders G., Cardinaels T., Binnemans K., Verwerft M. // J. Nucl. Mater. 2015. V. 459. P. 135.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.01.029>
24. Zhu Y.F., Lian J.S., Jiang Q. // J. Phys. Chem. C. 2009. V. 113. P. 16896.
<https://doi.org/10.1021/jp902097f>
25. Zhu Y.-F., Zhao N., Jin B. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2017. V. 19. P. 9253.
<https://doi.org/10.1039/C6CP08061H>
26. Hall R.O.A., Mortimer M.J. // J. Nucl. Mater. 1987. V. 148. P. 237.
[https://doi.org/10.1016/0022-3115\(87\)90017-1](https://doi.org/10.1016/0022-3115(87)90017-1)
27. Jin M., Khafizov M., Jiang C. et al. // J. Phys. Condens. Matter. 2021. V. 33. P. 275402.
<https://doi.org/10.1088/1361-648X/abdc8f>

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ДИПОЛЬНОГО МОМЕНТА ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ В ХРОМОФОРЕ ЗЕЛЕННОГО ФЛЮОРЕСЦЕНТНОГО БЕЛКА ИЗ ТРАЕКТОРИЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ С ПОТЕНЦИАЛАМИ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ/МОЛЕКУЛЯРНОЙ МЕХАНИКИ МЕТОДАМИ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ

© 2024 г. Т. М. Захарова^a, А. М. Кулакова^a, М. А. Криницкий^{b, c, d}, М. И. Варенцов^b, М. Г. Хренова^{a, e, *}

^aХимический факультет МГУ имени М. В. Ломоносова, Москва, Россия

^bНаучно-исследовательский вычислительный центр МГУ имени М. В. Ломоносова, Москва, Россия

^cМосковский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия

^dИнститут океанологии им. П. П. Ширшова РАН, Москва, Россия

^eФИЦ Биотехнологии РАН, Москва, Россия

*e-mail khrenovamg@my.msu.ru

Поступила в редакцию 17.11.2023 г.

После доработки 17.11.2023 г.

Принята к публикации 15.01.2024 г.

Проведены расчеты молекулярно-динамических траекторий с потенциалами квантовой механики / молекулярной механики (КМ/ММ) для белка EYFP семейства зеленого флуоресцентного белка с последующим построением моделей машинного обучения для установления взаимосвязи между геометрическими параметрами хромофора в кадрах траектории и свойствами его электронного возбуждения. Показано, что недостаточно использовать в качестве геометрического параметра только мостиковые связи между фенильным и имидазolidоновым фрагментами хромофора, а необходимо добавлять в модель еще, по крайней мере, две соседние связи. Предложенные модели позволяют определять величину изменения дипольного момента при возбуждении со средней ошибкой 0.11 а.е.

Ключевые слова: флуоресцентные белки, машинное обучение, молекулярное моделирование, КМ/ММ

DOI: 10.31857/S0044453724110152, **EDN:** EYLEJK

Зеленый флуоресцентный белок и его аналоги являются наиболее популярным средством визуализации в живых системах [1]. Они широко применяются для селективного окрашивания клеток и тканей, для мониторинга клеточных процессов [2, 3], спектроскопии сверхвысокого разрешения [4, 5] и в качестве сенсоров [6–8]. Эти белки представляют собой бочонки, состоящие из β -листов (рис. 1); внутри каждого такого бочонка расположен хромофор, который формируется автокаталитически из трех аминокислотных остатков, входящих в полипептидную цепь белка [9]. Изменение спектральных свойств флуоресцентных белков осуществляется как за счет изменения размера сопряженной π -системы хромофора, так и за счет его окружения [10]. Белки с одинаковым хромофором и разным аминокислотным окружением могут иметь спектры поглощения, различающиеся положениями максимумов на 30–40 нм.

В литературе на протяжении многих лет обсуждается взаимосвязь геометрических параметров хромофора, а также свойств, зависящих от электронной плотности, и спектральных свойств [11–17]. В частности, наиболее важными геометрическими характеристиками являются длины связей на мостике между фенильным и имидазolidоновым фрагментами хромофора (рис. 1) [11]. Во флуоресцентном состоянии, которое наиболее интересно для прикладных исследований, хромофор находится в анионной форме, и существует равновесие между двумя таутомерными формами: Р-формой с фенолят-анионом и I-формой с отрицательным зарядом, локализованным на кислороде пятичленного цикла (рис. 1). В литературе для описания таутомерного равновесия в хромофоре зеленого флуоресцентного белка используется понятие чередования длин связей BLA (от англ. bond length alternation), которое определяется как

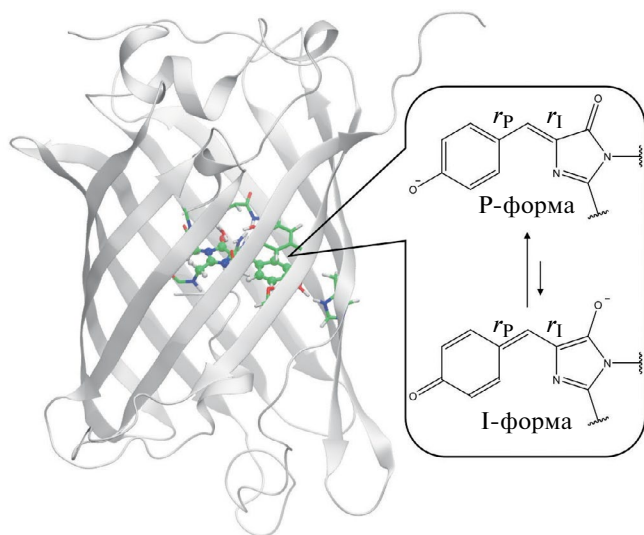


Рис. 1. Структура β -бочонка белка EYFP показана лентами. Хромофор и хромофорсодержащая область показаны шаростержневым и стержневым представлениями соответственно. Во врезке показано равновесие между двумя таутомерными формами анионного состояния хромофора.

разность длин связей на мостике $r_P - r_I$. Показано, что ВЛА во многом определяет положение максимума спектральной полосы поглощения для белков с хромофором зеленого флуоресцентного белка [11], однако для белков, содержащих более протяженные π -системы, эта закономерность выполняется хуже [12].

Другой дескриптор, характеризующий электронный переход в хромофоре, связан с перераспределением электронной плотности при возбуждении и определяется как изменение дипольного момента при возбуждении ($\Delta\mu$ или DMV, от англ. dipole moment variation upon excitation) и был предложен Дробыжевым и соавт. [13]. Изменение дипольного момента при возбуждении определяется произведением переносимого заряда между основным и возбужденным электронными состояниями, q_{CT} , и расстоянием между центрами масс положительной и отрицательной разностной электронной плотности ($R_+ - R_-$):

$$\Delta\mu = (R_+ - R_-) \times q_{CT}$$

В соответствии с эффектом Штарка $\Delta\mu$ линейно или квадратично связано с изменением разности энергий между основным и возбужденным электронными состояниями. В случае слабых электромагнитных полей эффект линейный, в сильных полях — квадратичный. Первоначально это было показано в экспериментальных работах [11, 13–17]. В теоретических работах было показано, что в случае изолированных комплексов хромофора

зеленого флуоресцентного белка с ароматическими молекулами наблюдается линейная зависимость [18, 19]. Для хромофоров, находящихся в β -бочонках, зависимость становится квадратичной [12, 20].

До сих пор все исследования взаимосвязи электронных и геометрических характеристик для хромофоров флуоресцентных белков проводились для отдельных состояний — кристаллических структур или рассчитанных минимумов на поверхности потенциальной энергии. При проведении расчетов методом молекулярной динамики в молекулах происходят колебания связей, что может влиять на взаимосвязь геометрических параметров и свойств электронной плотности. Однако определение энергий вертикальных переходов для каждой структуры молекулярно-динамической траектории позволяет восстанавливать форму спектральной полосы за счет построения распределения энергий переходов для всех рассчитанных структур. Прецизионный расчет энергии вертикального электронного перехода является сложной задачей и может не дать требуемой точности. Возможной альтернативой является расчет изменения дипольного момента при возбуждении для набора структур, поскольку известна его взаимосвязь со спектральными свойствами хромофора согласно закону Штарка, однако расчет $\Delta\mu$ для большого набора кадров также является вычислительно затратной задачей. Альтернативой является разработка моделей, позволяющих определять величину $\Delta\mu$ из структуры хромофора в каждом кадре траектории. Поэтому в данной работе проведено исследование взаимосвязи геометрических параметров хромофора и рассчитанных значений $\Delta\mu$ с применением машинного обучения на примере флуоресцентного белка EYFP.

МОДЕЛИ И МЕТОДЫ

Полноатомная модельная система флуоресцентного белка EYFP построена на основании кристаллической структуры белка SHardonnay [21] с заменой аминокислотного остатка фенилаланина на тирозин в 203 положении. [22] Модельная система сольватировалась в прямоугольном параллелепипеде из молекул воды и доводилась до нейтрального заряда путем добавления противоионов. Для описания хромофора и белковой макромолекулы использовалось силовое поле CHARMM36 [23, 24], а для молекул воды — TIP3P [25]. Для подготовки структуры проводился расчет методом классической молекулярной динамики (МД) в программе NAMD [26]. Все расчеты методами МД с классическими и комбинированными потенциалами проводились в каноническом ансамбле NPT при давлении 1 атм и температуре 300 К с шагом интегрирования 1 фс. Длина классической траектории составила 5 нс. Далее проводился выбор

репрезентативного кадра, который использовался в качестве стартовой структуры для проведения молекулярно-динамических расчетов с комбинарованными потенциалами квантовой механики / молекулярной механики (КМ/ММ). Длина КМ/ММ МД траектории составила 11 пс. КМ подсистема состояла из хромофора, аминокислотных остатков и молекул воды хромофорсодержащей области, всего 117 атомов вместе со связующими атомами водорода на границе КМ и ММ подсистем. КМ подсистема описывалась методом Кона–Шэма с гибридным функционалом PBE0 [27] с поправками на дисперсионные взаимодействия D3 и корреляционно-согласованным двухэкспонентным базисом cc-pvdz. Расчеты энергий и сил в КМ подсистеме проводились в программе TeraChem [28] и подавались в программу NAMD с помощью специального интерфейса [29].

Расчеты изменения дипольного момента при возбуждении $\Delta\mu$ проводились нестационарным вариантом метода функционала электронной плотности (TDDFT) с гибридным функционалом, рекомендованным для расчетов электронных переходов ω B97X-D3 [30], успешно примененным для расчета изменения дипольного момента при возбуждении для хромофоров типа хромофора зеленого флуоресцентного белка [12,19]. Для расчета энергий возбужденных состояний также использовался базисный набор cc-pvdz. Расчеты возбужденных состояний проводились в программе ORCA [31]. Величина $\Delta\mu$ рассчитывалась для перехода из основного синглетного состояния в низшее возбужденное состояние с большим значением силы осциллятора. Для расчета изменения дипольного момента при возбуждении выбирались 400 кадров КМ/ММ МД траектории из последних 10 пс равноотстоящие друг от друга по времени.

Расчеты КМ/ММ МД в основном электронном состоянии, а также расчеты вертикальных электронных переходов проводились в варианте электронного внедрения, т.е. заряды ММ окружения вносили вклад в одноэлектронную часть гамильтониана.

Для анализа взаимосвязи между рассчитанными значениями $\Delta\mu$ и соответствующими им геометрическими параметрами хромофора (15 длин связей и два двугранных угла, рис. 2) использовался регрессионный анализ, включая метод случайных лесов (Random Forests), относящийся к группе методов машинного обучения. Метод случайного леса в форме регрессии (Random Forests Regression) использовался для построения статистической модели, аппроксимирующей значения $\Delta\mu$ на основе геометрических параметров хромофора, число деревьев в ансамбле составляло 1000. При этом набор данных случайным образом делился на обучающую (320 точек) и тестовую (80 точек) выборки. При обучении модели в качестве функции

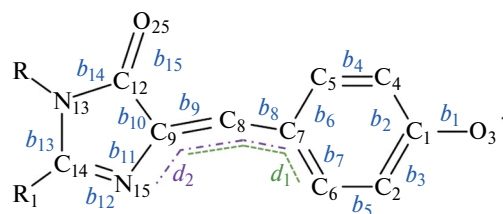


Рис. 2. Параметры моделей: связи (обозначены b с соответствующим индексом) и двугранные углы (d_1 и d_2 показаны штриховой и штрих-пунктирной линиями соответственно).

потерь использовалась средняя абсолютная ошибка (MAE).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 3 представлены значения дескриптора BVA и изменения дипольного момента при возбуждении $\Delta\mu$, рассчитанные для 400 кадров из КМ/ММ МД траектории длиной 10 пс. В отличие от литературных данных, полученных для минимумов на поверхности потенциальной энергии, взаимосвязи BVA и $\Delta\mu$ в молекулярно-динамической траектории не наблюдается ($R^2 = 0.28$). По всей видимости, это связано с колебаниями длин связей, которое происходит в динамике. Это предположение дополнительно подкрепляется распределениями значений мостиковых длин связей в 400 кадрах траектории (рис. 3б, в). Для двух мостиковых связей (C_7-C_8 и C_8-C_9), а также двух связей C-O ($C_{12}-O_{25}$ и C_1-O_3), удлинение одной из связей не всегда приводит к укорачиванию другой. Таким образом, можно заключить, что использование простой регрессионной модели с использованием одного параметра BVA хотя и подходит для описания набора систем с одинаковыми хромофорами в минимумах, однако не может быть использовано для описаний МД-траекторий.

Для определения важности геометрических параметров и их вклада в значение изменения дипольного момента при возбуждении $\Delta\mu$ был использован метод случайных лесов. Отличительной особенностью данного метода является возможность получения оценки важности используемых предикторов (feature importance). На первом этапе модель случайных лесов построена с использованием всех геометрических параметров — 15 длин связей сопряженной системы хромофора и двух двугранных углов, определяющих скрученность структуры по мостиковым связям. Средняя абсолютная ошибка определения $\Delta\mu$ для тестовой выборки составила 0.11 а.е. и $R^2 = 0.97$ (рис. 4). По результатам анализа наиболее важными параметрами являются длины мостиковых связей, однако их общий вклад составляет 34%. Вклады каждого из

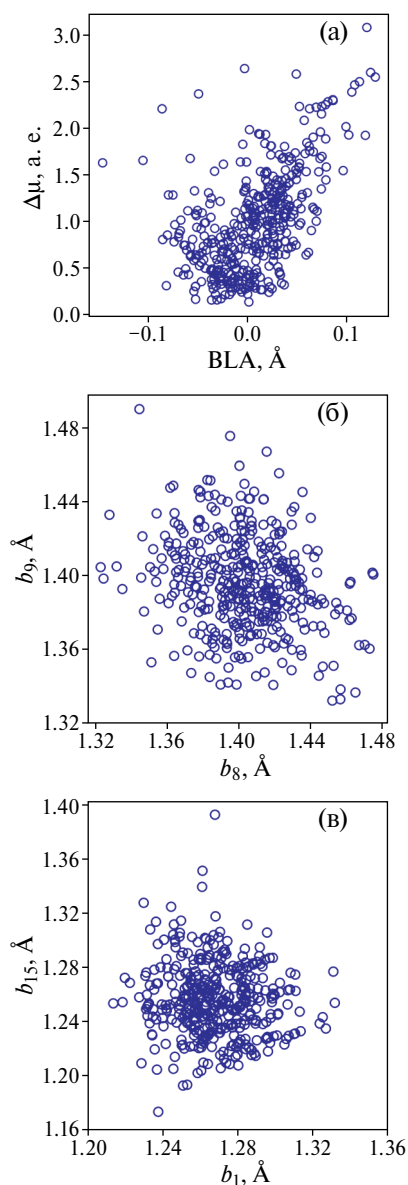


Рис. 3. Взаимосвязь свойств BLA и $\Delta\mu$ (а); длин мостиковых связей b_8 и b_9 (б), и связей углерод–кислород b_1 и b_{15} (в). Значения рассчитаны для набора кадров из КМ/ММ МД-траекторий.

остальных геометрических параметров составляют 3–7%.

При редуцировании количества параметров до двух наиболее важных — длин мостиковых связей (b_8 и b_9), ошибка определения увеличилась до 0.14 а.е. и $R^2 = 0.90$, при этом вклады обоих параметров были практически равные. Далее, в качестве параметра для обучения модели была также добавлена длина связи C_5-C_7 (b_6), примыкающей к мостику и находящейся в фенильном фрагменте. Это привело к уменьшению ошибки до 0.13 а.е. с

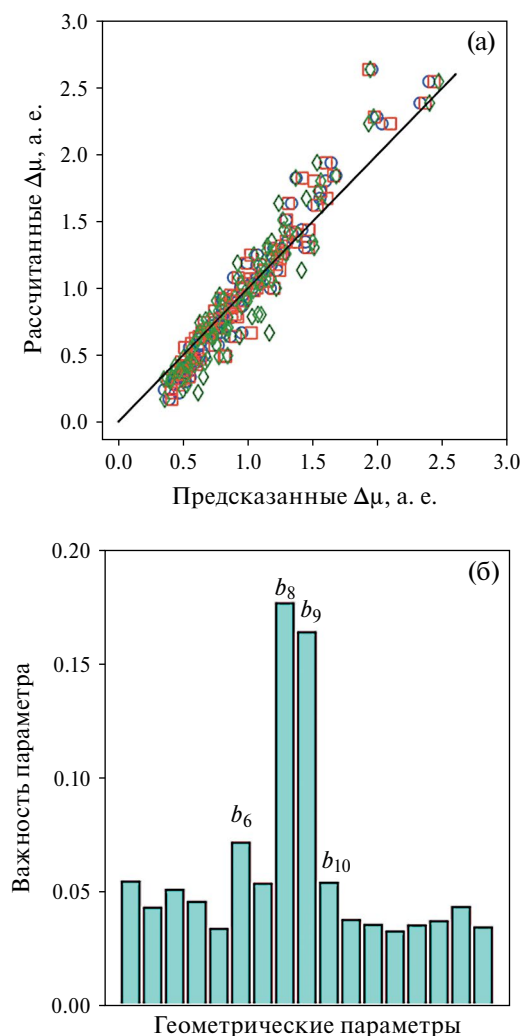


Рис. 4. Предсказанные и рассчитанные значения изменения дипольного момента при возбуждении (а) для моделей случайных лесов, построенных с использованием 17 (кругами), 4 (квадратами) и 2 геометрических параметров (ромбами). Значимость геометрических параметров в модели с 17 параметрами (б). Слева направо: длины связей по порядку $b_1 - b_{15}$ и двугранные углы d_1 и d_2 . Наиболее важные параметры имеют подпись.

$R^2 = 0.93$. Затем был добавлен четвертый по значимости параметр — длина связи, примыкающей к мостиковому фрагменту со стороны имидазolidонового кольца C_9-C_{12} (b_{10}). Добавление этой связи позволило уменьшить среднюю абсолютную ошибку до 0.11 а.е. и $R^2 = 0.94$, что совпадает со значениями, получаемыми в модели с максимальным набором параметров.

Таким образом, для определения значений $\Delta\mu$ из молекулярно-динамической траектории недостаточно применять регрессионный анализ

и использовать BLA в качестве единственного дескриптора, поскольку другие геометрические параметры также вносят значительный вклад в характеристики электронного возбуждения. Оптимальным набором дескрипторов являются длины связей C₇–C₈, C₈–C₉, C₅–C₇, C₉–C₁₂.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе показано, что изменение дипольного момента при электронном возбуждении в хромофоре зеленого флуоресцентного белка может описываться его геометрическими параметрами. Однако в отличие от минимумов на поверхности потенциальной энергии, при анализе МД-траектории недостаточно использовать две геометрические характеристики – длины мостиковых связей. По всей вероятности, это связано с колебаниями длин связей в результате эволюции системы и, как следствие, с отсутствием корреляции между длинами мостиковых связей. Для наиболее точного описания системы требуется добавление, по крайней мере, еще двух длин связей, соседствующих с мостиковыми связями.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Научно-образовательной школы МГУ “Мозг, когнитивные системы, искусственный интеллект” (проект 23-Ш03-04) с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ им. М. В. Ломоносова.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Enterina J.R., Wu L., Campbell R.E. // *Curr. Opin. Chem. Biol.* 2015. V. 27. P. 10. <https://doi.org/10.1016/j.cbpa.2015.05.001>
2. Shinoda H., Shannon M., Nagai T. // *Int. J. Mol. Sci.* 2018. V. 19. P. 1548. <https://doi.org/10.3390/ijms19061548>
3. Day R.N., Davidson M.W. // *Chem. Soc. Rev.* 2009. V. 38. P. 2887. <https://doi.org/10.1039/b901966a>
4. Willig K.I., Wegner W., Müller A. et al. // *Cell Rep.* 2021. V. 35. P. 109192. <https://doi.org/10.1016/j.celrep.2021.109192>
5. Lippincott-Schwartz J., Patterson G.H. // *Trends Cell Biol.* 2009. V. 19. P. 555. <https://doi.org/10.1016/j.tcb.2009.09.003>
6. Tantama M., Hung Y.P., Yellen G. // *J. Am. Chem. Soc.* 2011. V. 133. P. 10034. <https://doi.org/10.1021/ja202902d>
7. Ibraheem A., Campbell R.E. // *Curr. Opin. Chem. Biol.* 2010. V. 14. P. 30. <https://doi.org/10.1016/j.cbpa.2009.09.033>
8. Kollenda S., Kopp M., Wens J. et al. // *Acta Biomater.* 2020. V. 111. P. 406. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2020.05.014>
9. Tsien R.Y. // *Annu. Rev. Biochem.* 1998. V. 67. P. 509. <https://doi.org/10.1146/annurev.biochem.67.1.509>
10. Rodriguez E.A., Campbell R.E., Lin J.Y. et al. // *Trends Biochem. Sci.* 2017. V. 42. P. 111. <https://doi.org/10.1016/j.tibs.2016.09.010>
11. Lin C.-Y., Romei M.G., Oltrogge L.M. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2019. V. 141. P. 15250. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b07152>
12. Khrenova M.G., Mulashkin F.D., Nemukhin A.V. // *J. Chem. Inf. Model.* 2021. V. 61. P. 5125. <https://doi.org/10.1021/acs.jcim.1c00981>
13. Drobizhev M., Tillo S., Makarov N.S. et al. // *J. Phys. Chem. B* 2009. V. 113. P. 12860. <https://doi.org/10.1021/jp907085p>
14. Bubltz G., King B.A., Boxer S.G. // *J. Am. Chem. Soc.* 1998. V. 120. P. 9371. <https://doi.org/10.1021/ja981606e>
15. Drobizhev M., Makarov N.S., Tillo S.E. et al. // *J. Phys. Chem. B* 2012. V. 116. P. 1736. <https://doi.org/10.1021/jp211020k>
16. Drobizhev M., Makarov N.S., Tillo S.E. et al. // *Nat. Methods* 2011. V. 8. P. 393. <https://doi.org/10.1038/nmeth.1596>
17. Drobizhev M., Callis P.R., Nifosi R. et al. // *Sci. Rep.* 2015. V. 5. P. 13223. <https://doi.org/10.1038/srep13223>
18. Khrenova M.G., Nemukhin A.V., Tsirelson V.G. // *Chem. Phys.* 2019. V. 522. P. 32. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2019.02.010>
19. Khrenova M.G., Mulashkin F.D., Bulavko E.S. et al. // *J. Chem. Inf. Model.* 2020. V. 60. P. 6288. <https://doi.org/10.1021/acs.jcim.0c01028>
20. Nifosi R., Mennucci B., Filippi C. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2019. V. 21. P. 18988. <https://doi.org/10.1039/C9CP03722E>
21. De Meulenaere E., Nguyen Bich N., de Wergifosse M. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2013. V. 135. P. 4061. <https://doi.org/10.1021/ja400098b>
22. Spiess E., Bestvater F., Heckel-Pompey A. et al. // *J. Microsc.* 2005. V. 217. P. 200. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2818.2005.01437.x>
23. Best R.B., Zhu X., Shim J. et al. // *J. Chem. Theory Comput.* 2012. V. 8. P. 3257. <https://doi.org/10.1021/ct300400x>
24. Denning E.J., Priyakumar U.D., Nilsson L. et al. // *J. Comput. Chem.* 2011. V. 32. P. 1929. <https://doi.org/10.1002/jcc.21777>
25. Jorgensen W.L., Chandrasekhar J., Madura J.D. et al. // *J. Chem. Phys.* 1983. V. 79. P. 926. <https://doi.org/10.1063/1.445869>
26. Phillips J.C., Hardy D.J., Maia J.D.C. et al. // *Ibid.* 2020. V. 153. P. 044130. <https://doi.org/10.1063/5.0014475>

27. *Adamo C., Barone V.* // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. P. 6158.
<https://doi.org/10.1063/1.478522>
28. *Seritan S., Bannwarth C., Fales B.S. et al.* // WIREs Comput. Mol. Sci. 2021. V. 11. P. e1494.
<https://doi.org/10.1002/wcms.1494>
29. *Melo M.C.R., Bernardi R.C., Rudack T. et al.* // Nat. Methods 2018. V. 15. P. 351.
<https://doi.org/10.1038/nmeth.4638>
30. *Chai J.-D., Head-Gordon M.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2008. V. 10. P. 6615.
<https://doi.org/10.1039/b810189b>
31. *Neese, F.* // Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci. 2012. V. 2. P. 73–78,
<https://doi.org/10.1002/wcms.81>.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ
И ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 543.544.45

ВЛИЯНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП МОДИФИЦИРУЮЩИХ
ХЕЛАТОВ НА АДсорбЦИЮ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ
ПОВЕРХНОСТЬЮ КРЕМНЕЗЕМА

© 2024 г. Е. А. Пахнutowa^{a, b}, Ю. Г. Слижов^a

^aТомский государственный университет, Томск, Россия

^bТюменский индустриальный университет, Тобольск, Россия

e-mail: pakhnutovae@mail.ru

Поступила в редакцию 15.02.2024 г.

После доработки 30.03.2024 г.

Принята к публикации 01.04.2024 г.

Получены адсорбенты на основе кремнезема Силипора 200, нековалентно модифицированные комплексными соединениями никеля (II) с ацетилацетоном, бензоилацетоном, ацетоуксусным эфиром. Исследовано взаимодействие паров ароматических соединений с поверхностью кремнезема методом газовой хроматографии: рассчитаны константы Генри, определены термодинамические характеристики адсорбции исследуемого класса соединений на основе хроматографических данных, вклады модифицирующих добавок в удерживание адсорбатов. Изучено влияние функциональных групп лиганда в хелатном комплексе на дифференциальную молярную теплоту адсорбции и изменение энтропии адсорбции. Показана возможность применения сорбентов для газохроматографического разделения сложных смесей органических соединений

Ключевые слова: сорбент, ацетилацетонаты, бензоилацетонаты, этилацетоацетаты, газовая хроматография, хелаты, термодинамические характеристики адсорбции.

DOI: 10.31857/S0044453724110162, EDN: EYJYRW

Изучение свойств поверхности адсорбентов на основе неорганических оксидов и их модифицированных форм, применяемых в различных областях существующих сегодня научных технологий, является актуальной задачей, решаемой с использованием традиционных и современных физико-химических методов [1–3]. Такие материалы отличаются относительно высокой химической инертностью, термостабильностью, а их текстурные характеристики варьируются в широких диапазонах методов направленного синтеза [4].

Хелаты металлов: ацетилацетонаты, бензоилацетонаты, этилацетоацетаты применяются для получения однородных оксидных пленок на различных материалах, металлосодержащих покрытий, в качестве катализаторов полимеризации, микроудобрений [1–8] и т.д. Модифицирование поверхности SiO₂ комплексными соединениями хелатного типа для получения газохроматографических сорбентов приводит к изменению пористой структуры кремнезема, влияет на природу межмолекулярных взаимодействий “адсорбат-адсорбент”, а также способствует получению оптимальных для эффективного и селективного разделения значений термодинамических характеристик адсорбции [9].

Сорбционные и аналитические характеристики адсорбентов, применяемых в газовой хроматографии, в первую очередь, зависят от природы функциональных групп модификаторов. Изменение природы лиганда в составе комплексного соединения позволяет регулировать кислотно-основную природу поверхности [10] и хроматографические свойства полученных материалов, при этом способность хелатов принимать дополнительные донорные молекулы во внешнюю координационную сферу иона переходного металла дают преимущества перед неспецифичными и полимерными адсорбентами, повышая эффективность и экспрессность газохроматографического разделения [11, 12].

Цель данной работы — исследование влияния функциональных групп ацетилацетона, бензоилацетона, ацетоуксусного эфира в составе хелатного комплекса на характеристики адсорбции ароматических углеводородов поверхностью нековалентно модифицированного Силипора 200.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения газохроматографических адсорбентов использовали предварительно гидроксиди-

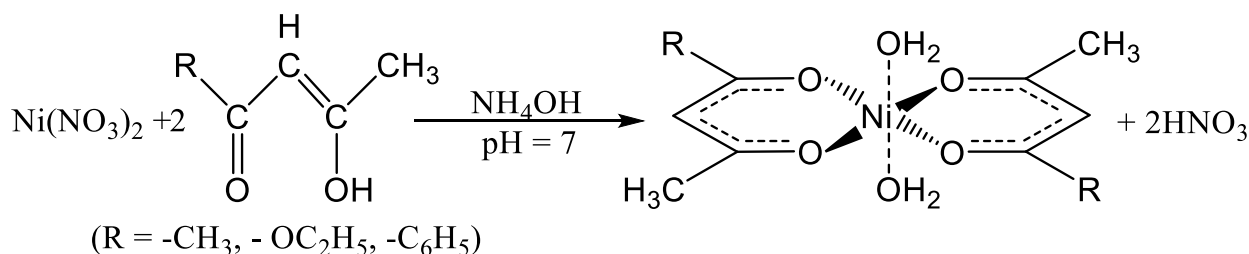


Рис. 1. Схема получения хелатов никеля.

рованный кипячением в воде в присутствии HCl в течение 2 ч и сушкой при 150°C Силипор 200 — аморфный кремнезем, полученный поликонденсацией кремниевых кислот (фракция 0.16–0.20 мм).

Для модифицирования поверхности Силипора 200 использовали ацетилацетонат, бензоилацетонат и этиацетоацетат никеля.

Ацетилацетонат и этилацетоацетат получали взаимодействием растворенного в 20 мл H₂O нитрата никеля (0.01 моль) при 45°C с ацетилацетоном (0.05 моль) и ацетоуксусным эфиром (0.05 моль) и 2 мл NH₄OH (pH = 6–7). Осажденные комплексы фильтровали, промывали дистиллированной водой и перекристаллизовывали из этанола.

Бензоилацетонат никеля синтезировали путем смешения этанольных растворов (10 мл) 1 г нитрата никеля и 1.5 г бензоилацетона, предварительно полученного конденсацией ацетофенона с этилацетатом в присутствии металлического Na, согласно методике [3]. Далее в полученный раствор по каплям добавляли NH₄OH до значения pH 7. Выпавший хелат промывали гексаном, растворяли в ацетоне для удаления избытка реагентов и фильтровали. В фильтрат добавляли дистиллированную воду, отделяя органический слой. Выпавшие кристаллы бензоилацетоната никеля сушили в эксикаторе в течение нескольких часов. Схема получения хелатов представлена на рис. 1.

Полученные хелатные комплексы наносили на поверхность Силипора 200 в количестве 5% от массы кремнезема постепенным испарением летучего растворителя (CHCl₃) при комнатной температуре.

Для расчета удельных площадей поверхности полученных материалов использовали метод многоточечного измерения БЭТ по низкотемпературной адсорбции N₂ (“Tristar 2030” (Micromeritics, USA) [13]. Образцы исходного и модифицированного Силипора 200 подвергали предварительной дегазации в вакууме при 423 К в течение 2 ч (погрешность метода ±10%). Методом ВЈН вычисляли размеры пор по данным десорбционной ветви изотермы адсорбции ($p/p^\circ \rightarrow 0.99$, где p° — давление насыщенных паров адсорбата, p/p° — относительное давление пара).

Содержание C, N и H в образцах хелатных комплексов ацетилацетона, бензоилацетона и ацетоуксусного эфиров определяли из площадей хроматографических пиков CO₂, N₂ и H₂O, образующихся в результате высокотемпературного сжигания хелата (CHNS-элементный анализатор EURO EA 3000 (EuroVector), микровесы MSE3.6P-000-DM (Sartorius)).

Методы КР- и ИК-спектроскопии (КР-спектрометр “Nicolet NXR9650”, ИК-фурье-спектрометре “Cary 600” (Agilent Technologies, приставка НРВО, материал призмы ZnSe, диапазон съемки 4000–200 см^{–1}), использовали для подтверждения структуры полученных комплексов и исследования способа их закрепления на поверхности Силипора 200.

Синхронный термический анализ применяли для оценки термостабильности хелатсодержащих сорбентов (STA 449 F1 “Jupiter (Netzsch Geratebau GmbH, Германия), сопряженный с квадрупольным масс-спектрометром QMS403 D Aeolos (Netzsch Geratebau GmbH, Германия). Для этого образец массой 5 мг подвергали нагреванию от 25 до 600°C со скоростью 10°C/мин в тиглях из Al₂O₃ в воздушной и инертной (Ar) средах.

Газохроматографические исследования адсорбционных свойств поверхности исходного и модифицированного Силипора 200 по отношению к ароматическим углеводородам проводили на газовом хроматографе “Chrom 5” с пламенно-ионизационным детектором с использованием стеклянных насадочных колонок длиной 1.2 м и внутренним диаметром 3 мм. Хроматографирование сорбентов осуществляли в изотермическом режиме, в режиме программирования при температурах от 140 до 200°C с объемной скоростью газа-носителя (гелий) 30 мл/мин, используя ввод проб адсорбатов (0.05 мкл) в виде паровоздушных смесей, мертвое время удерживания определяли по метану.

Термодинамические характеристики адсорбции ароматических углеводородов $\bar{q}_{\text{dif},1}^0$ и $\Delta\bar{S}_{1,C}^0$ определяли, рассчитывая удельные удерживаемые объемы адсорбатов, отнесенных к единице поверхности сорбента (константы Генри адсорбции):

Таблица 1. Текстуальные характеристики исследуемых адсорбентов

Адсорбент	Суд, м ² /г	V, см ³ /г	d, нм	C _{БЭТ}	K _Г
Силипор 200	184	0.91	17	130	28
Силипор 200 + ацетилацетонат никеля	173	0.71	16	123	24
Силипор 200 + этилацетоацетат никеля	169	0.70	15	121	22
Силипор 200 + бензоилацетонат никеля	171	0.71	16	123	23

Примечание. Относительная погрешность Суд – $\Delta \pm 10\%$, V – суммарный объем пор, d – средний размер пор.

$$\ln K_{1,C} = \frac{\bar{q}_{dif,1}}{RT} + \frac{\Delta \bar{S}_{1,C}^{s^0}}{R} + 1,$$

где $K_{1,C}$ – константа адсорбции, $\bar{q}_{dif,1} = -\Delta \bar{U}$ – изменение внутренней энергии при адсорбции, $\Delta \bar{S}_{1,C}^{s^0} = \bar{S}_1^{s^0} - \bar{S}_{g,C}^{s^0}$ – изменение стандартной дифференциальной молярной энтропии, где $\bar{S}_1^{s^0}$ – стандартная ($\Gamma=1$ мкмоль/м²) дифференциальная энтропия адсорбированного вещества, $\bar{S}_{g,C}^{s^0}$ – стандартная энтропия адсорбата в газовой фазе при концентрации $C=1$ мкмоль/см³.

Вклад модифицирующей добавки в удерживание адсорбатов ($\delta, \%$) рассчитывали:

$$\delta = \frac{V_{g,2}^T - V_{g,1}^T}{V_{g,1}^T} 100\%,$$

где $V_{g,2}^T$ и $V_{g,1}^T$ – удельные объемы удерживания ароматических углеводородов на модифицированном и исходном кремнеземе соответственно [14].

Для всех органических соединений погрешность определения $V_{g,2}^T$ – удельных удерживаемых объемов, $\bar{q}_{dif,1}$ и $\Delta \bar{S}_{1,C}^{s^0}$ на исследованных Силипорах не превышает 10%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для оценки адсорбционной способности хелатсодержащих сорбентов определены площади удельной поверхности, а также объем и размеры пор (табл. 1).

При нанесении модифицирующих хелатных комплексов на поверхность исследуемого Силипора 200 наблюдается сокращение удельной площади поверхности, снижение величин константы БЭТ (СБЭТ) и константы Генри (K_G), которые характеризует силу взаимодействий поверхности сорбента с молекулами адсорбатов. При этом параметры объемов и средних размеров пор изменяются незначительно.

Изотермы десорбции N₂ исследуемого кремнезема Силипора 200 (рис. 2), характеризующиеся

одной петлей гистерезиса, ветви которой вертикальны и параллельны друг другу в области $p/p^0 = 0.75-0.95$ (тип H1), описывают пористые сорбенты с однородной структурой, состоящие из четко определенных цилиндрических каналов пор или агломератов одинаковых сфер [13].

По результатам элементного и термогравиметрического анализа полученных модификаторов поверхности установлено, что состав хелатов соответствует формуле NiL₂ с двумя молекулами воды во внешней координационной сфере иона никеля (табл. 2).

Методами ИК- и КР-спектроскопии изучено строение хелатных комплексов никеля.

В области 1700–1000 см⁻¹ (рис. 3) проявляются валентные симметричные и асимметричные колебания основных функциональных групп ацетилацетона, бензоилацетона и ацетоуксусного эфира: $\nu(C=O)$, $\nu(C=O)$, $\nu(C-C)$, $\nu(C=C)$, валентные $\nu(C-C)$, $\nu(C-H)$ колебания фенильной группы бензоилацетона и деформационные колебания $\delta(C-H)$ хелатного кольца комплексов. Карбонильная группа сопряженной системы $\nu(C=C-C=O)$ характеризуется в ИК-спектре колебаниями, зарегистрированными при 1598–1551 см⁻¹. Полосы поглощения в области 1515–1510 см⁻¹ соответствуют валентным колебаниям $\nu(O-C=C-C)$ β -дикарбонильного лиганда в енольной форме, координированного ионом никеля.

Валентные колебания бензольного кольца в спектре бензоилацетоната никеля принадлежат области 1550–1440 см⁻¹. В результате бидентатной координации молекул β -дикарбонильных модификаторов атомами кислорода карбонильных групп к иону никеля происходит смещение полосы поглощения $\nu(C=O)$ в низкочастотную область. Полосы в 1399–1357 см⁻¹ соответствуют $\nu(CH_3-C=O)$, $\nu(C=O)$, $\nu(C=C)$, $\delta_s(CH_3)$ колебаниям. Деформационные колебания $\delta(C-H) + \nu(C-C)$ связей проявляются в диапазоне 1181–1178 см⁻¹. Полосы поглощений связей C–CH₃, C–H, деформационные колебания хелатных и фенильных колец относятся к области в ИК-спектре ниже 1000 см⁻¹: поглощение при 1109–1103 см⁻¹ определяется колебаниями $\delta(CH_3)$, 963–957 см⁻¹ – плоскостными

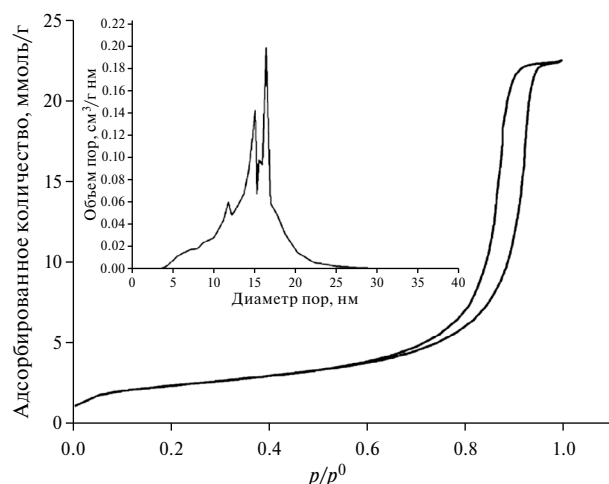


Рис. 2. Изотерма адсорбции–десорбции N_2 и дифференциальные кривые распределения пор по размерам для Силипора 200.

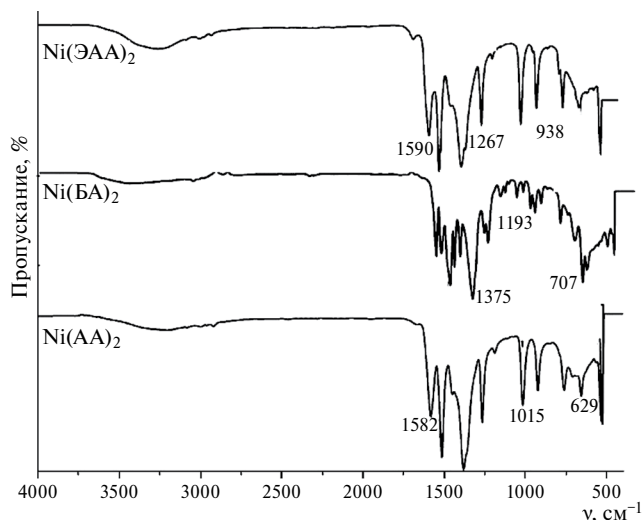


Рис. 3. ИК-спектры хелатных комплексов никеля.

Таблица 2. Результаты термического (T – температура начала разложения), термогравиметрического и элементного анализов (найдено/вычислено мас. %)

Адсорбент	Термический анализ	HCNS-анализ		Термогравиметрический (весовой) анализ
	T , °C	C	H	Ni
Силипор 200 + ацетилацетонат никеля	300	36.1/36.0	5.6/5.5	27.6/28.3
Силипор 200 + этилацетоацетат никеля	210	47.4/47.6	6.6/6.8	27.1/27.8
Силипор 200 + бензоилацетонат никеля	220	54.2/54.5	7.8/7.9	28.2/28.5

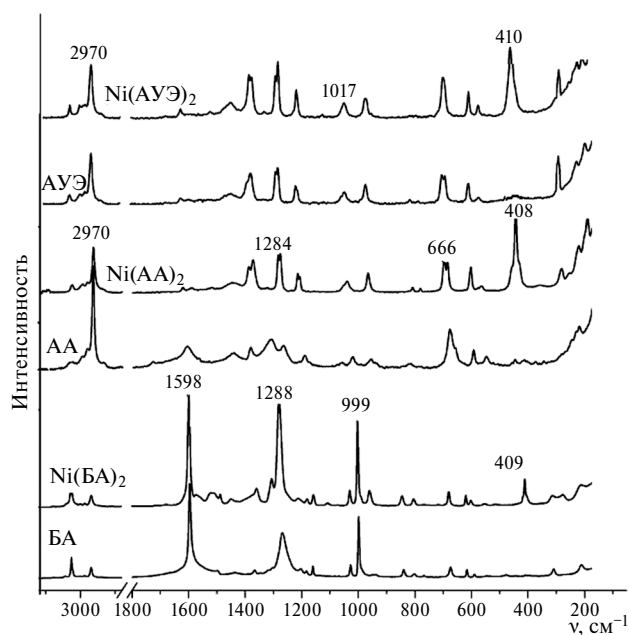


Рис. 4. КР-спектры исследуемых соединений.

деформационными колебаниями $C-H$ -связи в ароматическом кольце, $772-759\text{ см}^{-1}$ – внеплоскостными деформационными колебаниями $C-H$.

На рис. 4 представлены КР-спектры модификаторов поверхности исследуемого Силипора 200. В спектре ацетилацетона, бензоилацетона и ацетоксусного эфира при $1288-1284\text{ см}^{-1}$ проявляются валентные колебания связей $\nu(C-C=C)$, колебания метильной группы $-CH_2-$ (кетонная форма молекул) и деформационные колебания группы $-OH$ (енольная форма) [15].

В комплексах никеля в этой области проявляются колебания хелатного кольца. Образование связи $\nu(Me-O)$ соответствует появлению полосы в КР-спектрах при $408-410\text{ см}^{-1}$ [16].

В результате модифицирования Силипора 200 комплексами ацетилацетона, бензоилацетона, ацетоксусного эфира хелаты могут адсорбироваться на гидроксильных группах его поверхности за счет межмолекулярных взаимодействий, локализованы на стенках пор кремнезема или за счет образования связей $Si-O-Ni$ (рис. 5).

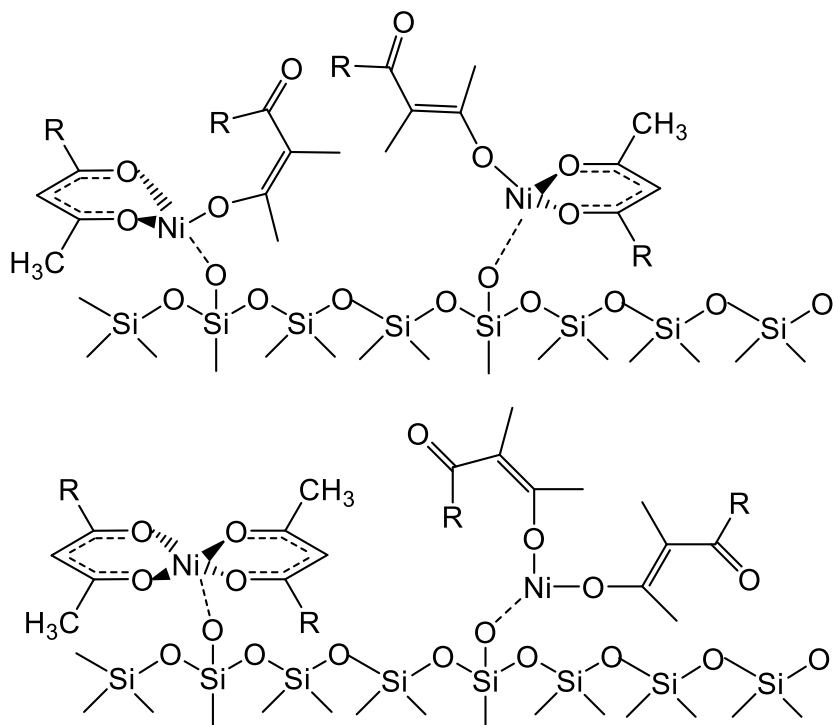


Рис. 5. Возможные центры адсорбции комплексов никеля на поверхности Силипора 200.

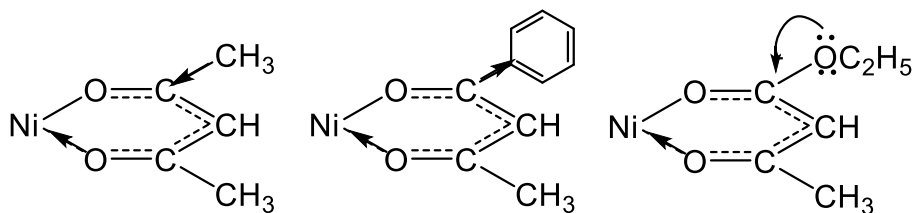


Рис. 6. Схема распределения электронной плотности в молекулах.

Исследование адсорбционных свойств поверхности кремнезема, расчет термодинамических характеристик проводили с применением ароматических углеводородов в качестве адсорбатов. На характеристики адсорбции влияет строение лиганда и распределение электронной плотности в молекуле модификатора (рис. 6), связанные с проявлением электронных эффектов, в частности, положительного индуктивного эффекта для метильной группы в ацетилацетонате, положительного мезомерного эффекта этокси-группы в этилацетоацетатном комплексе, а также электроотрицательным влиянием фенильного заместителя в бензоилацетонате никеля (II). Наличие π -электронной системы в бензоилацетонате обуславливает также дополнительную возможность специфических межмолекулярных взаимодействий с некоторыми сорбатами.

В табл. 3 представлены значения констант Генри адсорбции исследуемых соединений. Адсорбция ароматических углеводородов различного строения обусловлена дисперсионными взаимодействиями с поверхностью Силипора 200, а также донорно-акцепторными взаимодействиями π -электронов бензольного кольца и метиленового звена бензоилацетоната никеля (II) с гидроксильным покровом кремнезема.

В результате экранирования комплексами никеля OH-групп поверхности, снижения концентрации остаточных силанолов, происходит уменьшение параметров удерживания адсорбатов. При этом наблюдается закономерное увеличение констант адсорбции $K_{1,C}$ ($\text{см}^3/\text{м}^2$) в ряду ацетилацетонат никеля < этилацетоацетат никеля < бензоилацетонат никеля. Ароматический заместитель в бензоилацетонате никеля способствует большему

Таблица 3. Константы Генри адсорбции ($K_{1,C}$) ароматических углеводородов на исходном Силипоре 200 (I) и модифицированном ацетилацетонатом никеля (II), бензоилацетонатом никеля (III), этилацетоацетатом никеля (IV) при 150°C

Соединение	$K_{1,C}$ (см ³ /м ²)			
	I	II	III	IV
Бензол	0.18	0.13	0.16	0.14
Толуол	0.28	0.21	0.26	0.23
Этилбензол	0.34	0.25	0.32	0.28
<i>n</i> -Ксилол	0.39	0.27	0.33	0.32
<i>m</i> -Ксилол	0.43	0.35	0.42	0.38
<i>o</i> -Ксилол	0.54	0.44	0.49	0.47
Мезитилен	0.79	0.61	0.74	0.68
Псевдокумол	0.88	0.64	0.78	0.75
<i>n</i> -Цимол	1.11	0.93	1.10	0.98
Дурол	1.22	1.05	1.18	1.12
Нафталин	1.54	1.36	1.49	1.41
Дифенил	1.77	1.47	1.68	1.54
Аценафтен	3.15	2.99	3.58	3.20
Флуорен	4.87	3.25	3.83	3.51

удерживанию производных бензола по сравнению с другими сорбентами, при этом с увеличением их молекулярной массы значения адсорбционных характеристик возрастают.

Представленные на рис. 7 зависимости констант адсорбции Генри бензола и нафталина для хелатсодержащих адсорбентов имеют линейный характер в исследованном интервале температур, что подтверждает отсутствие объемных фаз на поверхности и в порах Силипора 200, равномерное распределение модифицирующих комплексов. При изменении функциональных групп в составе модифицирующей добавки наблюдается увеличение силы дисперсионных и π – π -взаимодействий в ряду ацетилацетон < ацетоуксусный эфир < бензоилацетон. Максимальные значения констант адсорбции Генри характерны для аценафтена и флуорена. Порядок выхода изомерных ксилолов совпадает на всех исследуемых колонках и зависит от значений дипольных моментов адсорбатов: *p*-ксилол ($\mu = 0$ D), *m*-ксилол ($\mu = 0.4$ D), *o*-ксилол ($\mu = 0.55$ D).

Согласно данным табл. 4 в результате модифицирования кремнезема происходит снижение адсорбционного потенциала в результате замены кислотно-основных центров Силипора молекулами хелата [21] и роста расстояния между поверхностью SiO₂ и адсорбированной молекулой на величину, равную толщине монослоя комплекса. Для всех адсорбатов наблюдается уменьшение теплот

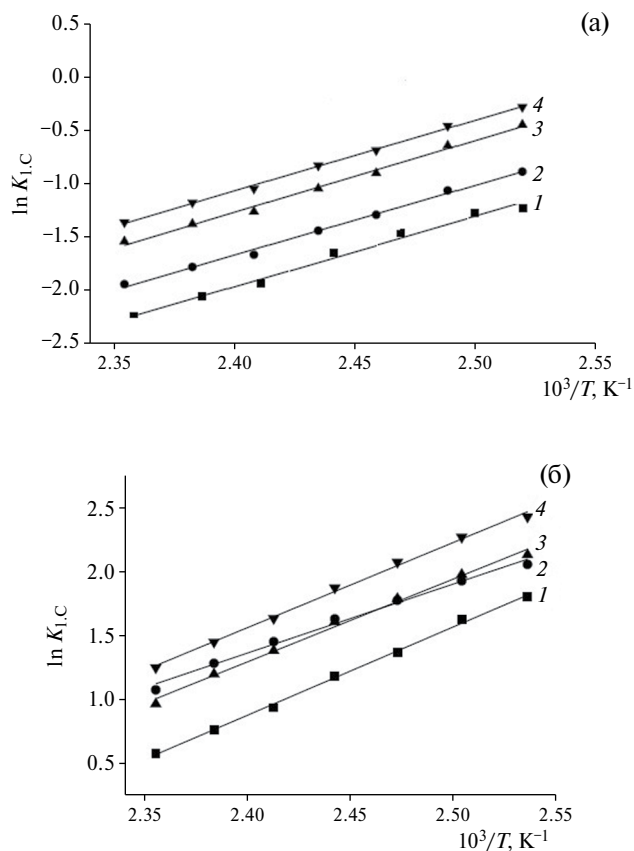


Рис. 7. Зависимости логарифма константы Генри адсорбции бензола (а) и нафталина (б) от обратной температуры на исходном Силипоре 200 (1) и модифицированном ацетилацетонатом никеля (2), бензоилацетонатом никеля (3), этилацетоацетатом никеля (4).

адсорбции $\bar{q}_{dif,1}$ (разность составляет 3–5 кДж/моль по отношению к Силипору 200), что свидетельствует о наличии на хелатсодержащей поверхности промежутков между молекулами модификатора, по размерам приблизительно соответствующим молекулам ароматических соединений. Значения $\bar{q}_{dif,1}$ для хелатсодержащих материалов изменяются в ряду ацетилацетонат никеля < этилацетоацетат никеля < бензоилацетонат никеля.

Анализ ТХА показывает, что значения $-\Delta S_{1,C}^{S^0}$ заметно различаются в ароматическом ряду для каждого хелатсодержащего Силипора. Например, для сорбента (III) значение $-\Delta S_{1,C}^{S^0}$ бензола составляет 64.3 Дж/(моль·К), этилбензола – 79.7 Дж/(моль·К), мезитилена – 90.6 Дж/(моль·К), нафталина 122.6 Дж/(моль·К), что обеспечивает достаточно высокую селективность разделения этого класса соединений. Сорбент со слоем бензоилацетоната никеля показывает повышенные значения $-\Delta S_{1,C}^{S^0}$ по сравнению с Силипором, модифицированным

Таблица 4. Термодинамические характеристики адсорбции на исходном Силипоре 200 (I) и модифицированном ацетилацетонатом никеля (II), бензоилацетонатом никеля (III), этилацетоацетатом никеля (IV) при 150°C

Соединение	$\bar{q}_{dif,1}$, кДж/моль				$-\Delta S_{1,C}^{S^0}$ Дж/(моль К)			
	I	II	III	IV	I	II	III	IV
Бензол	24.3	20.1	23.7	22.6	66.1	64.3	65.9	64.8
Толуол	25.4	22.3	24.7	23.2	76.5	73.9	75.7	74.2
Этилбензол	26.6	22.7	25.9	24.4	79.7	74.3	79.2	76.1
<i>n</i> -Ксилол	27.9	22.4	24.8	23.7	83.6	81.5	82.4	81.9
<i>m</i> -Ксилол	26.8	23.7	25.9	25.5	88.1	86.4	87.8	87.0
<i>o</i> -Ксилол	32.4	29.8	31.6	30.2	90.4	87.7	88.1	87.9
Мезитилен	38.9	36.9	37.8	37.7	92.2	88.1	90.6	89.6
Псевдокумол	39.8	38.0	39.1	38.9	100.8	96.3	99.4	97.7
<i>n</i> -Цимол	43.4	40.5	42.6	41.3	111.2	108.8	110.2	109.3
Дурол	47.9	45.8	46.7	46.0	116.4	113.2	115.8	114.6
Нафталин	50.7	48.7	50.1	49.3	124.8	120.3	122.6	121.7
Дифенил	52.4	49.3	51.9	50.6	128.1	125.1	127.3	126.6
Аценафтен	90.6	87.1	88.4	87.9	178.3	172.4	175.2	173.2
Флуорен	98.4	94.3	96.5	95.1	191.7	187.1	189.4	188.2

Таблица 5. Вклады $\delta\%$ модификаторов кремнезема в удерживание ароматических углеводородов по сравнению с Силипором 200

Адсорбат	$\delta\%$		
	Ацетилацетонат	Бензоилацетонат	Ацетоуксусный эфир
Бензол	17	20	18
Толуол	15	18	17
Этилбензол	18	18	16
<i>n</i> -Ксилол	16	17	15
<i>m</i> -Ксилол	17	16	17
<i>o</i> -Ксилол	16	15	15
Мезитилен	21	27	23
Псевдокумол	28	26	28
<i>n</i> -Цимол	21	24	19
Дурол	16	19	17
Нафталин	19	22	21
Дифенил	21	27	28
Аценафтен	17	21	19
Флуорен	32	38	38

ацетилацетонатным и этилацетоацетатным комплексами никеля.

В табл. 5 представлены значения вкладов $\delta\%$ модифицирующих добавок в удерживание исследуемых адсорбатов. Положительные δ характеризуют π -взаимодействия ароматических соединений с хелатсодержащей поверхностью. Следует отметить,

что строение и состав модификатора оказывает влияние на величину δ : для Силипора 200 с бензоилацетонатом никеля наблюдаются максимальные положительные значения вкладов в удерживание ароматических углеводородов за счет влияния фенольного кольца бензоилацетона. Также различия значений $\delta\%$ обусловлены влиянием энтропийной

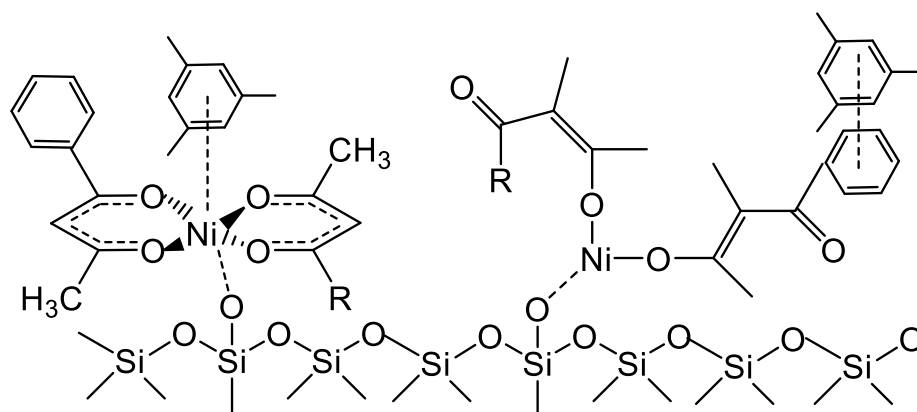


Рис. 8. Возможные варианты взаимодействия ароматических адсорбатов с поверхностью хелатсодержащих сорбентов.

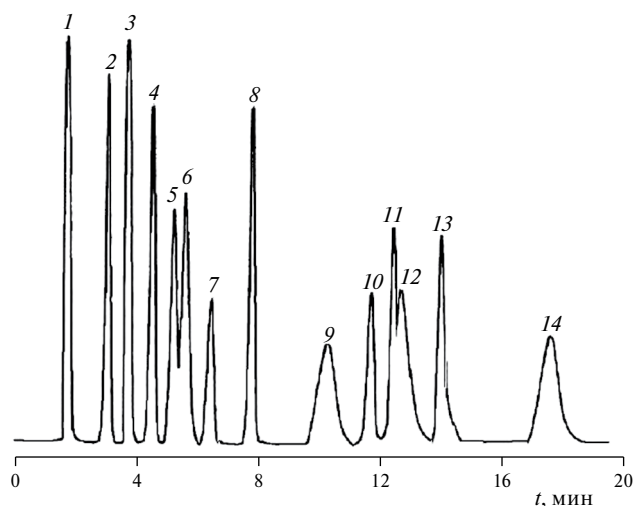


Рис. 9. Хроматограмма смеси алкилзамещенных и полиароматических углеводородов на насадочной колонке, заполненной Силипором 200, модифицированным бензоилацетонатом никеля, в режиме программирования температуры от 150 до 250°C (скорость нагрева 10°C/мин): 1 – бензол, 2 – толуол, 3 – этилбензол, 4 – *n*-ксилол, 5 – *m*-ксилол, 6 – *o*-ксилол, 7 – мезитилен, 8 – псевдокумол, 9 – *n*-цимол, 10 – дурул, 11 – нафталин, 12 – дифенил, 13 – аценафтен, 14 – флуорен.

и энергетической составляющей в величину удельных удерживаемых объемов адсорбатов и зависят от их молекулярной массы, геометрического строения и поляризуемости [16–18].

На рис. 8 приведены предполагаемые варианты взаимодействия ароматических углеводородов с поверхностью модифицированного Силипора 200.

Согласно полученным хроматографическим данным особое влияние на термодинамику адсорбции исследуемых веществ оказывает фенильный

заместитель в структуре хелата. На сорбенте с бензоилацетонатом никеля наблюдаются максимальные параметры удерживания тестовых соединений [19–21]. Донорный ароматический заместитель в составе бензоилацетоната никеля способствует селективному разделению сложных смесей ароматических углеводородов (рис. 9).

Таким образом, для полученных нековалентно модифицированных сорбентов на основе Силипора 200 определены площади удельной поверхности, размеры и объемы пор, термическая стабильность. Установлено, что на адсорбционные свойства хелатсодержащей поверхности оказывают влияние функциональные группы комплексов. При варьировании заместителей хелатного кольца в ряду — CH_3 — $-\text{OC}_2\text{H}_5$ — $-\text{C}_6\text{H}_5$ наблюдается рост констант Генри, теплоты и энтропии адсорбции изученных ароматических соединений. Силипор 200 со слоем бензоилацетоната может успешно применяться для разделения сложных смесей ароматических соединений.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России (проект № 0721-2020-0037).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лисичкин Г.В. Химия привитых поверхностных соединений. М.: Физматлит, 2003. 592 с.
2. Rogachev A.Y., Mironov A.V., Troyanov S.I. et al // J. of Molecular Structure. 2006. V. 789. P. 187.
3. Фаустова Ж.В., Слижов Ю.Г., Матвеева Т.Н. // Журн. прикл. химии. 2020. Т. 93. № 8. С. 1170.
4. Tayyari S.F., Etampour J.S., Vakili M., et al. // J. of Molecular Structure. 2006. Т. 794. С. 204.
5. Онучак Л.А., Бурматнова Т.С., Спирыева Е.А. и др. // Журн. физ. химии. 2012. Т. 86. № 8. С. 1424. (Onuchak L.A., Burmatnova T.S., Spiryaeva E.A.

- et al.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2012. V. 86. № 8. P. 1308).
6. Rodinkov O.V., Vagner E.A., Bugaichenko A.S., Moskvina L.N. // J. of Analytical Chemistry. 2019. V. 9. P. 877.
 7. Askurava A.S., Sinyaeva L.A., Belanova N.A., *et al.* // Rus. J. of Phys. Chem. A. 2017. V.91. № 6. P. 1121.
 8. Ларионов О. Г., Петренко В.В., Платонова Н.П., и др.// Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. С. 1671.
 9. Рощина Т.М., Шония Н.К.// Там же. 2019. Т. 93. № 10. С. 1529.
(Roshchina T.M., Shoniya N.K. //Russ. J. Phys. Chem. A. 2019. Т. 93. № 10. С. 193).
 10. Яшкин С.Н., Яшкина Е.А., Светлов Д.А., Мурашов Б.А. // Журн. физ. химии. Т. 93. № 12. С. 1851.
 11. Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: Химия, 1975. 384 с.
 12. Пахнutowa Е.А., Слижов Ю.Г. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2016. Т. 16. № 4. С. 280–289.
 13. Минакова Т.С. Адсорбционные процессы на поверхности твердых тел. Учебное пособие. Томск: Изд-во Том. ун-та, 2007. 284 с.
 14. Рощина Т.М., Жирякова М.В., Тифлова Л.А., Ермилов А.Ю. Практикум по физической химии. Методическое пособие для студентов МГУ. Москва, 2010. 91 с.
 15. Харланов А.Н., Шилина М.И. Инфракрасная спектроскопия для исследования адсорбционных, кислотных и основных свойств поверхности гетерогенных катализаторов. Учебное пособие. М.: Моск. Гос. Ун-т им. М.В. Ломоносова, 2011. 110 с.
 16. Belova N.V., Sliznev V.V., Sliznev D. // J. of Molecular Structure. 2017. V. 1132. P. 34.
 17. Кириллова Е.А., Козьминых В.О., Козьминых Е.Н. // Башкирский хим. журн. 2010. Т. 17. № 3. С. 72–75.
 18. Permana Y., Shimazu Sh., Ichikuni N., Uematsu T. // Catalysis Communications. 2005. V. 6. P. 426.
 19. Gus'kov V. Yu., Sukhareva D.A., Salikhova G.R. *et al.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2017. V. 91. № 7. P. 1319.
 20. Сухарева Д.А., Гуськов В.Ю., Кудашева Ф.Х., и др.// Сорбц. и хром. процессы. 2016. Т. 16, № 2.С. 183.
 21. Пахнutowa Е.А., Слижов Ю.Г. // Неорган. материалы. 2015. Т. 51. № 6. С. 634.
(Pakhnutova E.A., Slizhov Y.G. // Inorg. Materials. 2015. Т. 51. № 6. С. 572–577).

ЭЛЕКТРОХИМИЯ. ГЕНЕРАЦИЯ И АККУМУЛИРОВАНИЕ ЭНЕРГИИ ИЗ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

УДК 547.828.1

КОНДЕНСИРОВАННЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ 1,10-ФЕНАТРОЛИНА В РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ПОЛУЧЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВОДОРОДА: ВЛИЯНИЕ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРОЦЕССА

© 2024 г. А. В. Долганов^{а, *}, А. Д. Юдина^а, Т. В. Бойкова^а, О. Ю. Ганц^а, Л. А. Климаева^а,
Ю. В. Улякина^а, А. А. Бурмистрова^а, Е. А. Кемаева^а, Е. В. Окина^а, Е. Е. Мурюмин^а, А. В. Князев^б

^аФГБОУ ВО “Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н. П. Огарёва”,
Саранск, 430005, Россия

^бНациональный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского,
Нижний Новгород, 603022, Россия

*e-mail: dolganov_sasha@mail.ru

Поступила в редакцию 25.12.2023 г.

После доработки 29.05.2024 г.

Принята к публикации 31.05.2024 г.

С использованием метода циклической вольтамперометрии изучена электрокаталитическая активность в реакции образования молекулярного водорода в присутствии конденсированных гетероциклических соединений – 1,10-фенантролина и его производных – 2,9-диметил-1,10-фенантролина и 3,4,7,8-тетраметил-1,10-фенантролина в присутствии CF_3COOH . Показано, что эффективность и механизм электрокаталитического процесса сильно зависят от природы катализатора. Увеличение количества метильных заместителей в гетероциклическом остоле приводит к увеличению эффективности процесса (выше значения TOF). Методом DFT в рамках теории функционала плотности (DFT) с использованием гибридного функционала B3LYP в базисе 6–31++G изучены механизмы происходящих процессов и выявлены ключевые интермедиаты.

Ключевые слова: молекулярный водород, безметалльные катализаторы, 1,10-фенантролин, механизм реакции образования молекулярного водорода

DOI: 10.31857/S0044453724110172, EDN: EYGYVV

ВВЕДЕНИЕ

Повсеместно используемые энергетические ресурсы в значительной степени зависят от невозобновляемых ископаемых видов топлива, которые сильно загрязняют окружающую среду [1]. Исходя из этого, важной задачей является переход на экологически чистые альтернативные энергоресурсы, которые могли бы обеспечить постоянно растущие нужды общества. Газообразный водород считается жизнеспособным вариантом топлива будущего не только за счет высокой плотности энергии, но и из-за его безвредности для окружающей среды, поскольку единственным продуктом его сгорания является вода. Многообещающей стратегией для эффективного производства водорода считается электрохимическое разложение воды, однако для ее реализации необходимо присутствие катализатора [2, 3].

Платина и ее сплавы показали очень высокую активность в реакции каталитического

образования молекулярного водорода, но ее высокая стоимость и крайне низкое содержание этого благородного металла в природе существенно ограничивают ее широкомасштабное использование [4, 5]. Как следствие из этого, возникает необходимость разработки стабильных электрокатализаторов, которые бы имели более низкую стоимость, но не отличались по эффективности от металлических аналогов [6–9].

Как показано ранее в работах нашей группы, “управлять” эффективностью (TOF, TON) каталитического процесса получения молекулярного водорода в присутствии производных пиридина возможно путем варьирования природы заместителя в кольце [10–22]. Альтернативным эффективным механизмом, позволяющим также увеличить эффективность электрокаталитического процесса, является объединение в одну молекулу двух пиридинсодержащих фрагментов, соединенных между

собой по орто-положению. Такой подход должен привести к увеличению эффективности электрокаталитического процесса образования молекулярного водорода, вследствие изменения заключительной стадии в механизме, по которой образуется молекулярный водород: бимолекулярная стадия в случае использования пиридина [14], может быть “заменена” на мономолекулярную стадию в случае использования 1,10-фенантролина (Схема 1).

Можно предположить, что объединение обоих подходов будет способствовать значительному увеличению эффективности реакции образования молекулярного водорода. Здесь, с целью создания новых эффективных электрокатализаторов, для получения молекулярного водорода в присутствии трифторуксусной кислоты, будут изучены 1,10-фенантролина (I) и два его производных – 2,9-диметил-1,10-фенантролина (II) и 3,4,7,8-тетраметил-1,10-фенантролина (III) (Схема 2). Наличие заместителей в соединениях II и III должно оказывать положительное влияние на эффективность реакции образования молекулярного водорода, вследствие стабилизации промежуточных положительно заряженных интермедиатов, через которые протекают многие реакции образования молекулярного водорода в присутствии катализаторов на основе органических гетероциклических соединений.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Электрохимические свойства соединений I–III были изучены с использованием метода циклической вольтамперометрии (рис. 1). Как видно на вольтамперограммах, во всех случаях, в катодной области наблюдается по одной одноэлектронной волне, потенциал которой зависит от количества заместителей в соединении. С увеличением количества метильных групп, потенциал восстановления смещается в катодную область. В анодной области электрохимическая активность соединений I–III не наблюдается.

Электрокаталитическая активность соединений I–III была изучена в присутствии трифторуксусной кислоты ($pK_a(\text{CH}_3\text{CN}) \text{CF}_3\text{COOH} = 10.6$ [23]). При

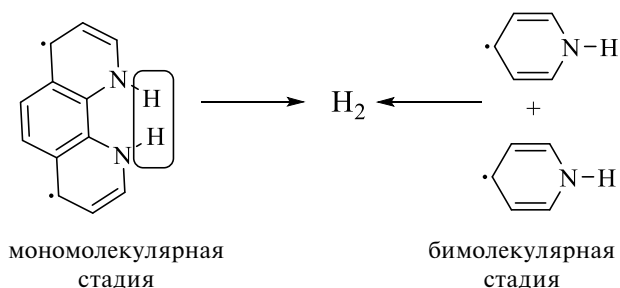


Схема 1. Финальные стадии электрокаталитического процесса образования молекулярного водорода в присутствии пиридина [14] и 1,10-фенантролина.

добавлении в ацетонитрильные растворы соединения I–III трифторуксусной кислоты, наблюдается значительное изменение ЦВА: во всех случаях наблюдается анодное смещение потенциала и формирование новых электрокаталитических волн при потенциалах $E = -0.80$ (соединение I), -0.85 (соединение II), и -1.05 В (соединение III).

Можно предположить, что механизм протекающих реакций в случае соединений I–III, при данных потенциалах, схожий. Увеличение количества трифторуксусной кислоты приводит к увеличению тока электрокаталитического процесса, однако, в отличие от соединения I, в случае соединений II и III, наблюдается формирование второй электрокаталитической волны при потенциалах $E = -0.65$ (соединение II) и -0.85 В (соединение III).

Каталитическая природа волн генерирования молекулярного водорода, в присутствии соединений I–III и CF_3COOH , наблюдающаяся на ЦВА (рис. 2) была изучена и подтверждена в ходе сравнительного электролиза с одновременным количественным детектированием образовавшегося молекулярного водорода. Газохроматографический анализ газовых смесей, полученных при проведении одночасового электролиза при потенциалах, соответствующих потенциалу на половине каталитического тока показал: во всех случаях подтверждено образование молекулярного водорода со следующими выходами по току [24, 25].

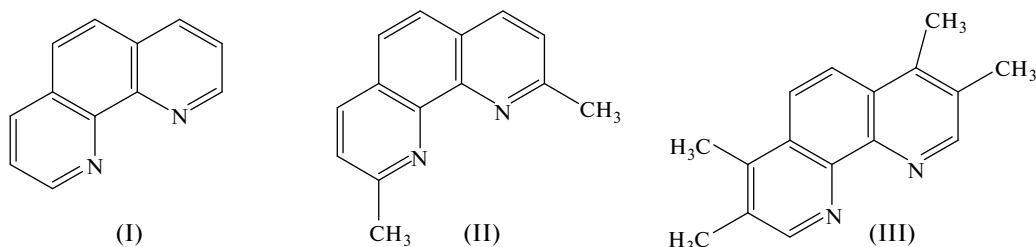


Схема 2. Структурные формулы 1,10-фенантролина (I), 2,9-диметил-1,10-фенантролина (II), 3,4,7,8-тетраметил-1,10-фенантролина (III).

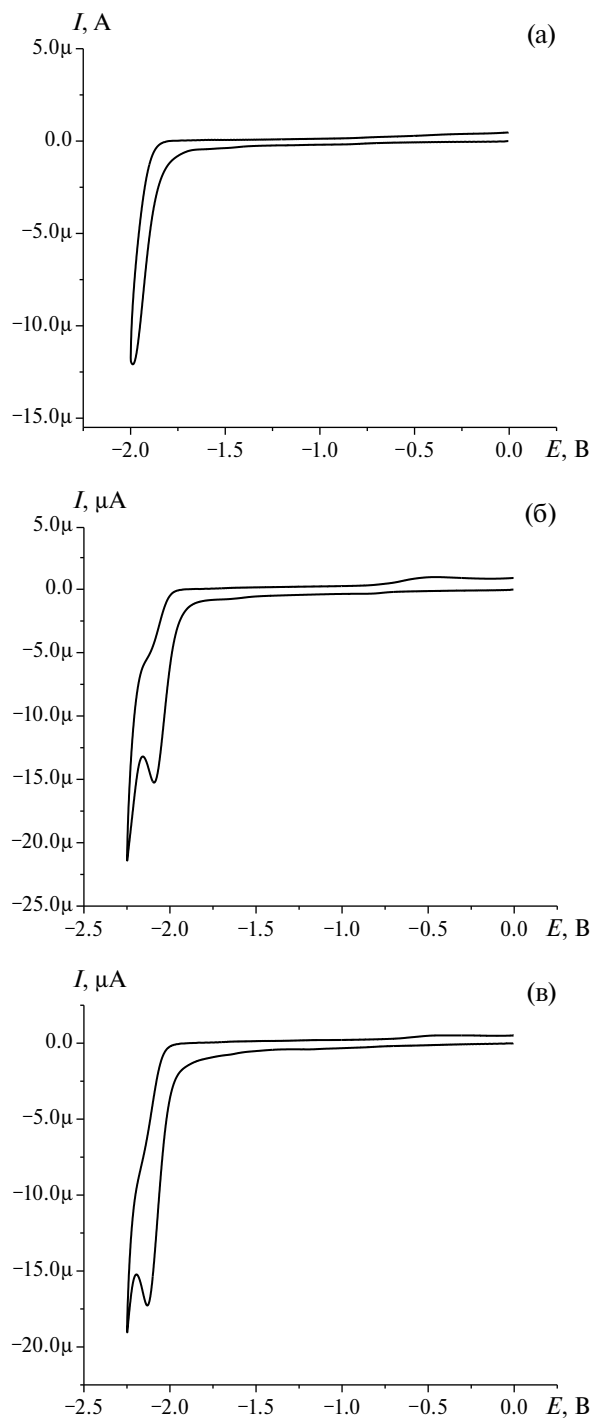


Рис. 1. ЦВА соединений I (а), II (б) и III (в) ($C = 1$ мМ, СУ, 100 мВ/с, CH_3CN , 0.1 М Bu_4NBF_4 , $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{aq}}$).

Как видно из табл. 1, во всех случаях наблюдается образование молекулярного водорода с довольно высокими выходами по току. Значения ТОФ максимальны в случае использования соединения III.

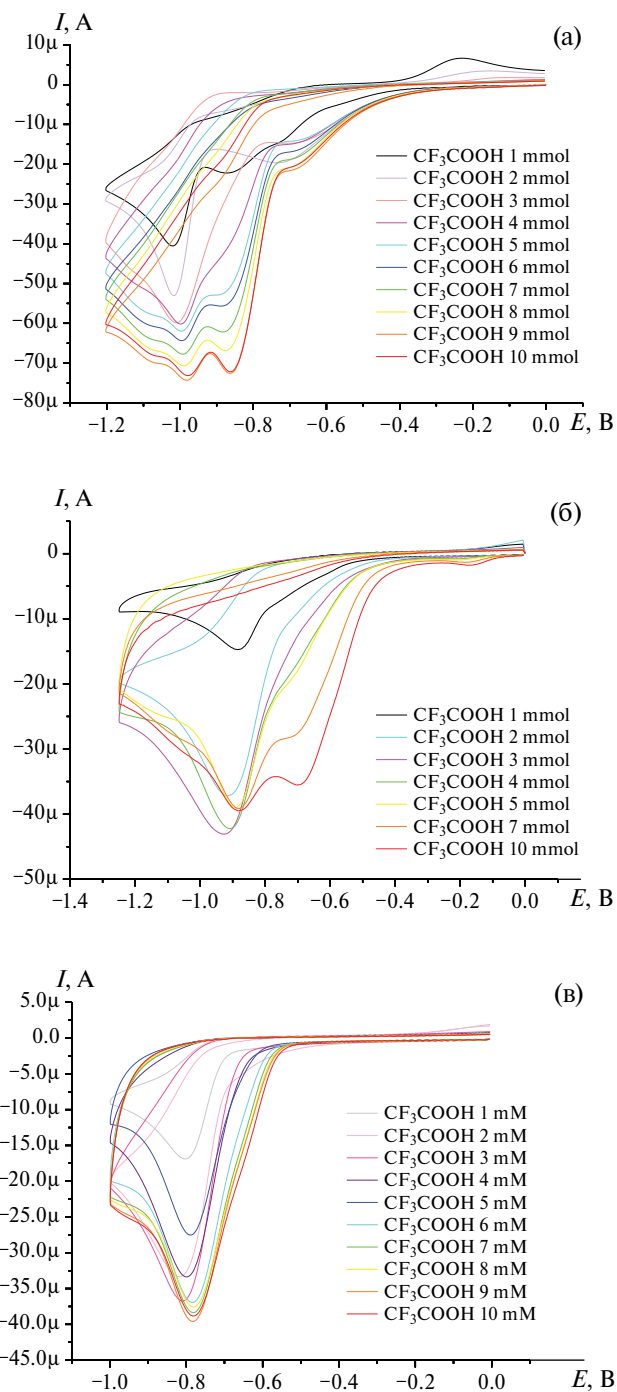


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы соединений I (а), II (б) и III (в) в присутствии CF_3COOH ($C = 1$ мМ, СУ, 100 мВ/с, CH_3CN , 0.1 М Bu_4NBF_4 , $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{aq}}$).

На основе полученных данных можно предположить, что в случае соединений I–III при потенциалах $E = -0.80$ (соединение I), -0.85 (соединение II) и -1.05 В (соединение III), электрохимический процесс может быть связан с образованием

Таблица 1. Характеристики электрокаталитического процесса (фарадеевские выходы, TON и TOF, с⁻¹) полученные после часового электролиза в присутствии соединений I, II и CF₃COOH

Соединение	$E_{\text{electrol}}, \text{ В}$	Перенапряжение**, В	Фарадеевский выход (%)	TON	TOF, с ⁻¹
I	-0.75	0.244	85	101	2.8×10^{-2}
II	-0.6	0.094	82	94	2.6×10^{-2}
II	-0.81	0.304	90	197	5.5×10^{-2}
III	-0.82	0.314	85	202	5.6×10^{-2}
III	-1.0	0.494	93	255	7.1×10^{-2}

Примечание. Условия: концентрация соединения I во всех случаях равна 1×10^{-6} М, концентрация всех кислот – 0.1 М, рабочий электрод – стеклоуглерод ($S = 5 \text{ см}^2$), $E^\circ_{(\text{CF}_3\text{COOH в ACN})} = -0.506 \text{ В (Ag/AgCl)}$.

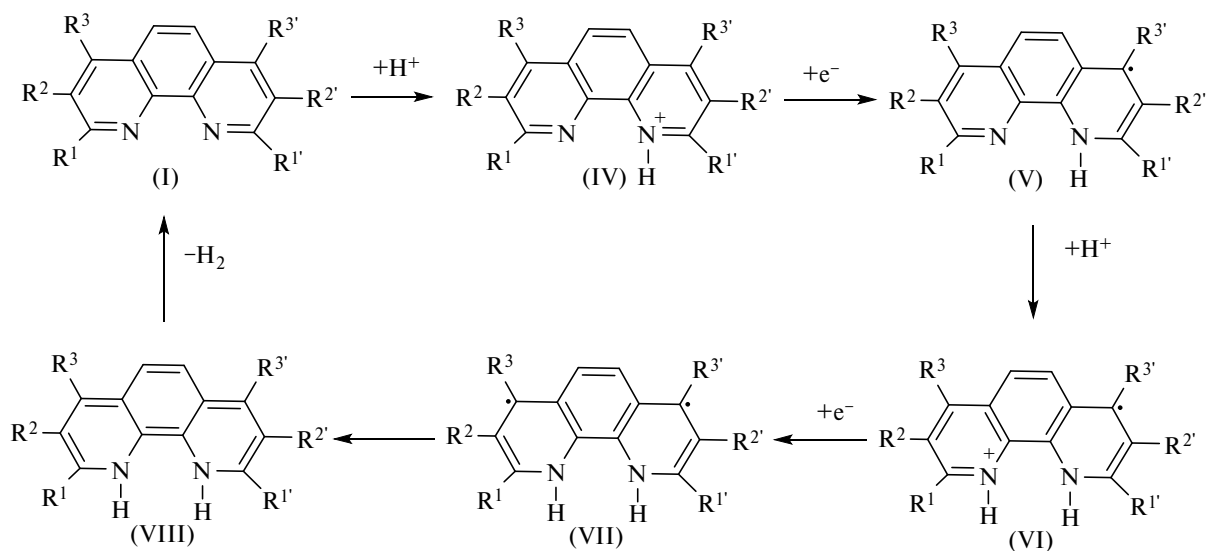


Схема 3. Механизм образования молекулярного водорода в присутствии соединений I–III и CF₃COOH при потенциалах $E = -0.80 \text{ В}$ (Соединение I ($R^1, R^2, R^3, R^1', R^2', R^3' = \text{H}$), $E = -0.85 \text{ В}$ (Соединение II ($R^1, R^1' = \text{CH}_3$; $R^2, R^2', R^3, R^3' = \text{H}$) и $E = -1.05 \text{ В}$ (Соединение III ($R^1, R^1' = \text{H}$; $R^2, R^2', R^3, R^3' = \text{CH}_3$)).

катиона (IV) и вовлечением его в каталитический процесс по следующему механизму (Схема 3).

Следующей стадией является восстановление соединения IV с образованием соответствующего радикала (V), далее происходит протонирование второго атома азота с образованием катион-радикала VI с последующим его восстановлением и образованием соединения VII, в котором через стадию внутримолекулярного восстановительного элиминирования отщепляется водород и генерируется стартовое соединение I–III.

В данную схему хорошо укладывается тот факт, что эффективность электрокаталитического процесса значительно выше в случае соединения III по сравнению с соединениями II и I. Как видно на Схеме 3, в ходе электрокаталитического процесса образуются положительно заряженные интермедиаты, которые стабилизируются за счет

положительного индуктивного эффекта метильных групп, что соответствует данным представленным в таблице 1.

С целью подтверждения предположенного механизма реакции, а также нахождения энергетических характеристик электрокаталитического процесса были проведены квантово-химические расчеты с помощью метода DFT с использованием гибридного функционала B3LYP в базисе 6–311++G. На Схеме 4 приведена энергетическая диаграмма электрокаталитического механизма, показывающая термодинамическую возможность образования молекулярного водорода на примере соединения I. Представленные на Схеме 3 относительные значения свободной энергии Гиббса для соединений IV–IX получены путем нормировки относительно свободной энергии Гиббса соединения I.

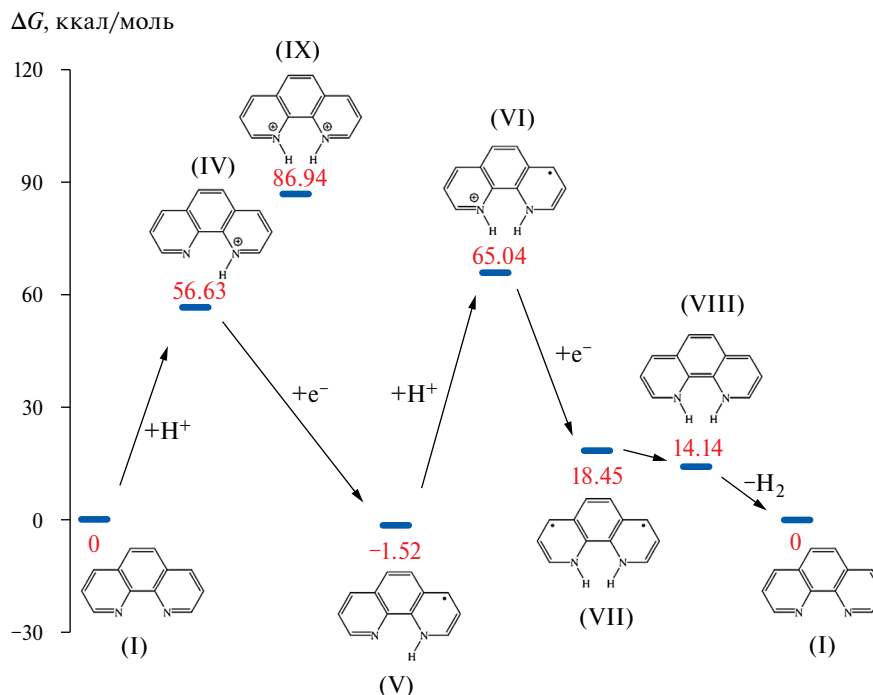


Схема 4. Энергетическая диаграмма реализации реакции образования молекулярного водорода в присутствии соединения I и H^+ .

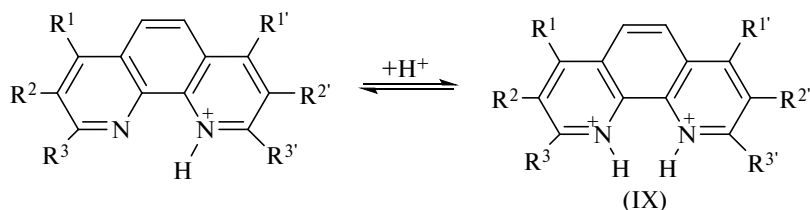


Схема 5. Образование соединения IX из метильных производных (Соединение I ($\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^{1'}, \text{R}^{2'}, \text{R}^3, \text{R}^{3'} = \text{H}$); Соединение II ($\text{R}^1, \text{R}^{1'} = \text{CH}_3$; $\text{R}^2, \text{R}^{2'}, \text{R}^3, \text{R}^{3'} = \text{H}$); Соединение III ($\text{R}^1, \text{R}^{1'} = \text{H}$; $\text{R}^2, \text{R}^{2'}, \text{R}^3, \text{R}^{3'} = \text{CH}_3$)).

Как следует из Схемы 4, единственным, термодинамически возможным вторым шагом каталитического процесса, в этих условиях, является протонирование радикала (V) по незамещенному атому азота (с образованием дигидро-N,N-замещенного катион-радикала (VI)), обладающего максимальной основностью. Образовавшийся катион-радикал (VI) электрохимически восстанавливается до бирадикала (VII), далее, через стадию внутримолекулярной димеризации образуется соединение VIII. Соединение VIII по внутримолекулярному гомогенному механизму отщепляет молекулу водорода с генерированием стартового соединения I.

Как следует из рис. 26 и в, появление каталитических волн при потенциалах $E = -0.65$ (соединение II) и -0.85 В (соединение III) связано с природой катализатора, а именно с количеством

метильных заместителей в гетероциклическом остоле. Можно предположить, что формирование данных волн связано с образованием дикатионов соединений II и III. Поскольку увеличение метильных заместителей приводит к тому, что основность атомов азота в гидропроизводном возрастает относительно соединения I, что и приводит к образованию дипротонированных соединений, которые далее вовлекаются в электрокаталитический процесс [26]. В случае соединения I протонирование по обоим атомам азота с образованием дикатиона (соединение VIII) не протекает (Схема 5).

Таким образом, исходя из Схемы 4, можно предположить, что образующееся при двойном протонировании соединений II и III соединение IX электрохимически восстанавливается с образованием катион-радикала (VI), который далее, по уже

описанному механизму, через стадию образования соединения VII и VIII, генерирует молекулярный водород (Схема 4).

Интересно отметить, как следует из представленных данных, механизм реакции образования молекулярного водорода, в присутствии соединений II и III при различных потенциалах $E = -0.85$ и -0.85 В (соединение II); $E = -1.05$ и -0.85 В (соединение III) протекает через одинаковые ключевые интермедиаты! Основное отличие в механизмах — это пути образования катион-радикала (VI): при потенциалах $E = -0.85$ (соединение II) и -1.05 В (соединение III) — через монокацион (IV), тогда как при $E = -0.65$ (соединение II) и -0.85 В (соединение III) — через дикацион (IX). При реализации данных механизмов во всех случаях, наиболее энергозатратной является стадия протонирования, т.е. данная стадия является лимитирующей. Для подтверждения данного предположения, электрокаталитические процессы в присутствии соединений I—III были протестированы на наличие кинетического-изотопного эффекта (КИЭ) [27–29]. КИЭ изучали только при потенциалах $E = -0.80$ (соединение I), -0.85 В (соединение II) и $E = -1.05$ В (соединение III), поскольку для процессов протекающих при $E = -0.85$ (соединение II) и -1.05 В (соединение III), невозможно определить параметры (E и I_{p0}) исходной электрохимической волны.

Для изучения кинетического-изотопного эффекта к раствору фоновой электролита с концентрацией исследуемого вещества 1 мМ в ацетонитриле добавлялись CF_3COOD в диапазоне концентраций от 1 до 10 мМ. В присутствии дейтерированной трифторуксусной кислоты, как и в случае с трифторуксусной кислотой, наблюдается образование двух электрокаталитических волн при тех же потенциалах: $E = -0.80$ (соединение I), -0.85 В (соединение II) и -1.05 В (соединение III).

Значение КИЭ рассчитывали по наклону, полученному из линейного графика зависимости I_{cat}/I_p (или i_{cat}/i_p) от $[CD_3COOD]$ и I_{cat}/I_p (или i_{cat}/i_p) от $[CF_3COOD]$ по уравнению:

$$i_{cat} = n_{cat} F A [cat] \left(D k_{cat} [S]^y \right)^{1/2}, \quad (1)$$

где, i_{cat} = каталитический ток, n_{cat} = число переносов электронов, F = константа Фарадея, $[cat]$ = концентрация катализатора, D = константа диффузии, k_{cat} = константа скорости, $[S]$ = концентрация субстрата (источника протонов), y — зависимость порядка субстрата S в реакции. Таким образом, строя график I_{cat}/I_p (где I_p = катодный пиковый ток в некаталитических условиях, т.е. в отсутствие кислоты), в зависимости от [кислоты] и [дейтериевой кислоты], можно определить наклоны и, исходя из этого, оценить значение КИЭ. Как показано ниже,

$KIE = k_H / k_D = (\text{slope}_{\text{кислота}}) / \text{slope}_{\text{(дейтерированная кислота)}}$.

$$KIE = k_H / k_D = \left(\text{slope}_H / \text{slope}_D \right)^2, \quad (2)$$

Наблюдаемые значения k_H/k_D составили 2.55 и 1.55 и 1.23 для соединений I—III соответственно. Полученные данные однозначно указывают, что в случае использования трифторуксусной кислоты, разрыв связи N—H/D участвует в лимитирующей стадии процесса [27].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все электрохимические характеристики изучали методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) в специальной трехэлектродной ячейке объемом 10 мл с использованием цифрового потенциостата-гальваностата GAMRY REFERENCE3000 (Канада), подключенного к персональному компьютеру. В качестве рабочего электрода использовали стеклоуглеродный электрод ($S = 0.07065 \text{ см}^2$); вспомогательный электрод — платиновый электрод; электродом сравнения служил стандартный хлорсеребряный электрод ($E_0 = 0.33 \text{ В (CH}_3\text{CN)}$ по отношению к Fc/Fc^+). В качестве фоновой электролита использовали 0.1 М раствор $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$. Рабочий электрод после каждого измерения очищали ацетоном, трехэлектродную ячейку также промывали дистиллированной водой и ацетоном. Измерения проводились при комнатной температуре. Все растворы предварительно деаэрировали аргоном.

Препаративный электролиз в ацетонитриле проводили следующим образом: 10 мл ацетонитрильного раствора хлорной кислоты (0.1 М), катализатора (1 мМ) и $[n\text{-Bu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$ (0.1 М) подвергали электролизу в течение 60 мин при заданных значениях потенциала (по отношению к $Ag/AgCl/KCl$). В качестве рабочего электрода использовали СУ-электрод ($S = 5 \text{ см}^2$).

Газохроматографический анализ газов, выделяющихся при электролизе, проводили на приборе GC-2010 Plus — Shimadzu, оснащенный детектором TCD-2010 Plus.

Полная оптимизация геометрии и расчет полной энергии исследуемых модельных систем проводились методом DFT с использованием гибридного функционала B3LYP [30] в базисе 6–31++G [31] из пакета прикладных программ Firefly [32]. Полная оптимизация молекулярной геометрии была проведена без каких-либо ограничений симметрии с учетом эффекта растворителя (ацетонитрила) в рамках модели поляризованного континуума (ПКМ), в которой пустота, содержащая растворенную частицу, строится из набора пересекающихся атомных сфер определенного радиуса.

Внутри пустоты диэлектрическая проницаемость такая же, как и в вакууме; вне пустоты она равна растворителю [33]. Данные для растворителя, а именно диэлектрическая проницаемость и молекулярный радиус, взяты с сайта <https://www.scm.com/doc/ADF/Input/COSMO.html>. Чтобы подтвердить, что истинный минимум был достигнут, при оптимизации геометрии были рассчитаны нормальные частоты вибрации. Отсутствие мнимых частот в колебательном спектре оптимизированной структуры означает, что структура соответствует минимуму на поверхности полной потенциальной энергии. Свободная энергия Гиббса исследуемых соединений рассчитывалась с учетом термодинамической поправки к полной энергии, полученной при расчете матрицы Гесса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В статье подробно изучены электрохимические и электрокаталитические свойства — 1,10-фенантролина и его производных — 2,9-диметил-1,10-фенантролина и 3,4,7,8-тетраметил-1,10-фенантролина в присутствии CF_3COOH . Показано, что увеличение количества заместителей в гетероциклическом остоле приводит к увеличению основности атомов азота, что и определяет повышение эффективности электрокаталитического процесса при переходе от соединения I к соединению III. Показано, что механизм процесса для соединений I—III при потенциалах $E = -0.80$ (соединение I), -0.85 (соединение II) и -1.05 В (соединение III) протекает по одинаковому механизму. Кроме того, увеличение основности атомов азота приводит, в случае соединений II и III, к формированию еще одного механизма получения молекулярного водорода при потенциалах $E = -0.65$ (соединение II) и -0.85 В (соединение III). Представленные результаты открывают большое поле для поиска и исследования электрокаталитической активности и у других классов гетероциклических соединений, что позволит разработать эффективные каталитические системы нового поколения.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № 121111000064-5) в рамках государственного задания Мордовского государственного национального исследовательского университета им. Н. П. Огарева (создание новых молодежных лабораторий).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tang H.M., Fan W.Y. // ACS Omega. 2023. V. 8. P. 7234. doi: 10.1021/acsomega.3c00412.
2. Wang M., Wang Z., Gong X., et al. // Renewable and Sustainable Energy Reviews 2014. V. 29. P. 573. doi: 10.1016/j.rser.2013.08.090.
3. Armaroli N., Balzani V. // Chem.Sus.Chem. 2011. V. 4. P. 21. doi: 10.1002/cssc.201000182.
4. Lei H., Wang Y., Zhang Q., et al. // J. Porphyrins Phthalocyanines. 2020. V. 24. P. 1361. doi: 10.1142/S1088424620500157.
5. Griffiths S., Sovacool B.K., Kim J., et al. // Energy Research & Social Science 2021. V. 80. P. 102208. doi: 10.1016/j.erss.2021.102208.
6. Belaya I.G., Svidlov S.V., Dolganov A.V. et al. // Dalton Trans. 2013. V. 42. P. 13667. doi: 10.1039/c3dt50881a.
7. Lebed E.G., Belov A.S., Dolganov A.V. et al. // Inorganic Chemistry Communications. 2013. V. 30. P. 53. doi: 10.1016/j.inoche.2013.01.020.
8. Voloshin Y.Z., Lebedev A.Y., Novikov V.V. et al. // Inorganica Chimica Acta. 2013. V. 399. P. 67. doi: 10.1016/j.ica.2012.12.042.
9. Patra B.C., Khilari S., Manna R.N., et al. // ACS Catal 2017. V. 7. P. 6120. doi: 10.1021/acscatal.7b01067.
10. Dolganov A.V., Tanaseichuk B.S., Pryanichnikova M.K., et al. // J. Phys. Org. Chem. 2019. V. 32. № 5. e3930. doi: 10.1002/poc.3930.
11. Dolganov A.V., Muryumin E.E., Chernyaeva O.Y., et al. // Materials Chemistry and Physics. 2019. V. 224. P. 148. doi: 10.1016/j.matchemphys.2018.12.006.
12. Dolganov A.V., Tarasova O.V., Ivleva A.Y., et al. // Intern. J. of Hydrogen Energy. 2017. V. 42. № 44. P. 27084. 10.1016/j.ijhydene.2017.09.080.
13. Dolganov A.V., Tarasova O.V., Moiseeva D.N., et al. // Intern. J. of Hydrogen Energy. 2016. V. 41. № 22. P. 9312. 10.1016/j.ijhydene.2016.03.131..
14. Dolganov A.V., Balandina A.V., Chugunov D.B., et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2020, V. 90. № 7. P. 1229. doi: 10.1134/S1070363220070099.
15. Dolganov A.V., Tanaseichuk B.S., Tarasova O.V., et al. // Rus. J. Electrochem 2019. V. 55. № 8. P. 807. doi: 10.1134/S1023193519080056
16. Dolganov A.V., Tarasova O.V., Balandina A.V., et al. // Rus. J. Org. Chem. 2019. V. 55. № 7. P. 938. doi: 10.1134/S1070428019070030.
17. Dolganov A.V., Tanaseichuk B.S., Yurova V. Yu, et al. // Intern. J. of Hydrogen Energy 2019. V. 44 № 39. P. 21495. doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.06.067.

18. *Dolganov A.V., Chernyaeva O.Y., Kostryukov S.G., et al.* // Intern. J. of Hydrogen Energy. 2020. V. 45. № 1. P. 501.
doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.10.175.
19. *Dolganov A. V., Tanaseichuk B.S., Moiseeva D.N., et al.* // Electrochem. Commun., 2016. V. 68. P. 59.
doi: 10.1016/j.elecom.2016.04.015.
20. *Dolganov A.V., Tanaseichuk, B.S., Tsebulaeva Y.V., et al.* // Int. J. Electrochem. Sci. 2016. P. 9559.
doi: 10.20964/2016.11.24.
21. *Ganz O. Yu., Klimaeva L.A., Chugunov D.B., et al.* // Russ. J. Phys. Chem. 2022. V. 96 № 5. P. 954.
doi: 10.1134/S0036024422050120
22. *Klimaeva L.A., Ganz O. Yu., Chugunov D.B., et al.* // Ibid. 2022. V. 96. P. 958.
doi: 10.1134/S0036024422050156.
23. *Felton G.A.N., Glass R.S., Lichtenberger D.L., et al.* // Inorg. Chem. 2006. V. 45 P. 9181.
doi: 10.1021/ic060984e.
24. *Roberts J.A.S., Bullock R.M.* // Ibid. 2013. V. 52. P. 3823.
doi: 10.1021/ic302461q.
25. *Helm M.L., Stewart M.P., Bullock R.M., et al.* // Science. 2011. V. 333. P. 863.
doi: 10.1126/science.1205864.
26. *Najoczki F., Beller G., Szabo M.* // New J. Chem. 2017.
doi: 10.1039/C7NJ01860F.
27. *Karak P., Mandal S.K., Choudhury J.* // J. Am Chem. Soc. 2023. V. 145. P. 17321.
doi: 10.1021/jacs.3c04737.
28. *Manton J.C., Hidalgo D., Frayne L.,* // Intern. J. of Hydrogen Energy 2018. V. 43. P. 18843.
doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.08.017.
29. *Gómez-Gallego M., Sierra M.A.* // Chem Rev 2011. V. 111. P. 4857.
doi: 10.1021/cr100436k.
30. *Stephens P.J., Devlin F.J., Chabalowski C.F., et al.* // J. Phys. Chem. 1994. V.98. P. 11623.
doi: 10.1021/j100096a001.
31. *Ditchfield R., Hehre W.J., Pople J.A.* // The J. of Chem.Phys. 1971. V. 54 P. 724.
doi: 10.1063/1.1674902.
32. *Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., et al.* // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. P. 1347.
doi: 10.1002/jcc.540141112.
33. *Baik M-H., Friesner R.A.* // J. Phys. Chem. A. 2002. V. 106. P. 7407.
doi: 10.1021/jp025853n.

ЭЛЕКТРОХИМИЯ. ГЕНЕРАЦИЯ И АККУМУЛИРОВАНИЕ ЭНЕРГИИ
ИЗ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

УДК: 544.6.018.42-16

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ЙОДА НА ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА СУСПЕНЗИЙ ДЛЯ ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОГО
ОСАЖДЕНИЯ

© 2024 г. Е. Г. Калинина^{a, b, *}, Д. С. Русакова^a, Т. В. Терзиян^b

^aИнститут электрофизики Уральского отделения РАН, Екатеринбург, Россия

^bУральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

*e-mail: jelen456@yandex.ru

Поступила в редакцию 30.01.2024 г.

После доработки 11.03.2024 г.

Принята к публикации 14.03.2024 г.

Представлены результаты исследований электрокинетических свойств и особенностей электрофоретического осаждения (ЭФО) в неводных суспензиях допированного самарием диоксида церия $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ (SDC) при добавлении в состав суспензии молекулярного йода концентрацией 0–1 г/л. Установлен эффект инверсии дзета-потенциала в суспензии SDC с увеличением концентрации йода. Обнаружено катодное осаждение в условиях ЭФО в суспензии 10 г/л SDC с добавкой йода (1 г/л) при напряжениях выше порогового значения (6 В), несмотря на отрицательное значение дзета-потенциала (–5.9 мВ), полученное электроакустическим методом. Предложена возможная интерпретация возникновения установленных эффектов, связанная с перекомпенсацией заряда частиц в суспензии при высокой концентрации со- и противоионов в составе двойного электрического слоя (ДЭС).

Ключевые слова: допированный CeO_2 , неводная суспензия, дзета-потенциал, электрофоретическое осаждение (ЭФО)

DOI: 10.31857/S0044453724110186, **EDN:** EYGTAG

ВВЕДЕНИЕ

Электрофоретическое осаждение (ЭФО) является перспективной технологией формирования электролитных слоев твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) [1, 2]. Перспективным материалом твердого электролита для создания среднетемпературных ТОТЭ является допированный самарием диоксид церия $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ (SDC) [3]. Порошковый материал SDC может быть получен с применением различных химических методов и высокоэнергетическим физическим диспергированием — лазерным испарением и конденсацией (ЛИК) [4]. К наиболее применяемому химическому методу получения порошка SDC можно отнести метод горения растворов и его модификации [5, 6]. Метод ЛИК позволяет получать слабоагрегированные нанопорошки, преимущественно сферической формы частиц (средний диаметр 9–10 нм), с высокой удельной поверхностью (84–94 м²/г). Суспензии нанопорошков, полученных методом ЛИК, являются седиментационно устойчивыми и характеризуются высоким значением дзета-потенциала (более 30 мВ по абсолютной величине) [7]. Для порошков, полученных химическими методами,

характерно образование плотно сцепленных микроразмерных агрегатов неправильной формы (размером до 10 мкм). Суспензии микроразмерных порошков, как правило, агрегативно устойчивые, однако, их дзета-потенциал имеет невысокое значение (менее 15 мВ по абсолютной величине) [8]. На поверхности частиц в суспензии возникает двойной электрический слой (ДЭС), а значение дзета-потенциала является основной характеристикой устойчивости суспензии и определяет ее электрокинетические свойства [9].

Формирование покрытий методом ЭФО с применением микроразмерных порошков, с одной стороны, имеет преимущества за счет возможности достижения необходимой толщины покрытий без применения полимерного связующего, а с другой стороны, в суспензиях микроразмерных порошков осуществление процесса ЭФО в ряде случаев встречает сложности получения сплошных покрытий и требует модификации суспензий внесением, например, молекулярного йода. Основной механизм влияния йода на электрокинетические свойства суспензии, который описан в литературе, обусловлен реакцией йода с компонентами

неводной дисперсионной среды, такими как, ацетилацетон или изопропанол, что вызывает генерацию протонов в объеме суспензии, которые являются потенциалопределяющими и адсорбируются на поверхности частиц, формируя положительный эффективный электрический заряд и увеличивая дзета-потенциал [10–12]. Стоит отметить, что предложенный в литературе [13] механизм модификации суспензии внесением молекулярного йода как зарядового агента требует уточнения. По результатам наших опубликованных работ [8, 14], при внесении в суспензию микроразмерного порошка добавки йода концентрацией 0.4 г/л изменение дзета-потенциала не происходило по отношению к исходным значениям. Вместе с тем, без добавления йода процесс осаждения не происходил, а его добавка привела к инициированию процесса осаждения, а также к увеличению проводимости суспензии [8, 14]. Небольшая добавка нанопорошка в состав суспензии на основе микроразмерного порошка SDC позволяет достигнуть увеличения дзета-потенциала суспензии, а также улучшить однородность и сплошность полученных методом ЭФО покрытий [15].

В настоящей работе мы провели исследование свойств суспензий SDC при добавлении молекулярного йода концентрацией до 1 г/л с определением дзета-потенциала, величины pH, сопротивления суспензии, а также направленности процесса ЭФО и толщины полученных покрытий на модельном электроде Ni-фольга. Полученные результаты экспериментов показали возникновение инверсии знака дзета-потенциала при увеличении концентрации йода в суспензии. Проведено сравнение результатов измерения дзета-потенциала с применением различных методов — электроакустического метода и метода электрофоретического рассеяния света (ЭФРС).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Микроразмерный порошок электролита $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ (SDC-м) был синтезирован методом горения растворов с использованием нитратов $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.9 мас. %) и $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.0 мас. %) в качестве исходных реагентов, к которым добавляли лимонную кислоту в качестве хелатного агента и глицин в качестве органического топлива. Все реагенты смешивали с добавлением небольшого количества дистиллированной воды до полного растворения. Затем смесь нагревали до образования ксерогеля с последующим самовоспламенением. Полученный порошок прокаливали на воздухе при температуре 900°C в течение 5 ч, затем проводили помол в среде этанола в планетарной мельнице Pulverisette 7 (Retsch, Германия) в течение 1 ч с использованием циркониевых шаров. Удельная поверхность по методу БЭТ порошка SDC-м

составила 12 м²/г, измерения проводили с помощью анализатора SORBI N4.1 (Meta, Россия). По данным РФА, образец порошка SDC-м был однофазным, имел кубическую структуру с пространственной группой Fm-3m (225) и параметром решетки $a = 5.431(1)$ Å (дифрактометр XRD-7000, Shimadzu, Япония), рис. 1а. Порошок SDC-м содержал частицы неправильной формы размером 1–3 мкм и их агрегаты (сканирующий электронный микроскоп JSM-6390 LA, JEOL, Япония), рис. 1б.

Нанопорошок электролита SDC-н был получен методом лазерного испарения и конденсации. Керамическая мишень SDC была изготовлена из исходных материалов CeO_2 (99.9 мас. %) и Sm_2O_3 (99.9 мас. %) методом двухстадийного твердофазного синтеза (при температурах 900°C, 10 ч при 1050°C и 10 ч с промежуточным измельчением в течение 1 ч) с последующим прессованием полученного порошка при давлении 300 МПа и спеканием при температуре 1300°C, 3 ч. Испарение керамической мишени осуществляли излучением иттербиевого лазера LS-06 с оптоволоконной системой (IPG Photonics, США) при эффективной выходной мощности 600 Вт, конденсация и образование наночастиц происходило в циклоне. Удельная поверхность по методу БЭТ порошка SDC-н составила 83 м²/г, измерения проводили с помощью анализатора TriStar 3000 (Micrometrics, США). По данным РФА, образец порошка SDC-н был однофазным, имел кубическую структуру с пространственной группой Fm-3m (225) и параметром решетки $a = 5.439(3)$ Å и ОКР=18(2) нм (дифрактометр D8 DISCOVER, Bruker AXS, Германия), рис. 1в. Наночастицы SDC-н имели преимущественно сферическую форму, присутствовали ограниченные частицы со средним размером 9 нм (просвечивающий электронный микроскоп JEM 2100, JEOL, Япония), рис. 1г.

Приготовление суспензии SDC осуществляли в смешанной дисперсионной среде изопропанол/ацетилацетон – 90/10 об. % (iPrOH/HAcAc – 90/10 об. %). Порошковый материал SDC готовили в соотношении 95 мас. % SDC-м/5 мас. % SDC-н. Добавка нанопорошка SDC-н в количестве 5 мас. % к микроразмерному порошку SDC-м была нами выбрана на основании результатов, полученных в нашей работе [15], для улучшения однородности и сплошности покрытий, полученных методом ЭФО. Исходную суспензию SDC концентрацией 10 г/л готовили по точной навеске порошка SDC (95 мас. % SDC-м/5 мас. % SDC-н) в среде iPrOH/HAcAc (90/10 об. %) и обрабатывали ультразвуком (ультразвуковая ванна УЗВ-13/150-ТН, Рэлтек, Россия) в течение 125 мин. Осуществляли внесение в суспензию SDC молекулярного йода концентрацией 0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6 и 1 г/л с последующей ультразвуковой обработкой в течение 25 мин. Электрокинетические измерения дзета-потенциала

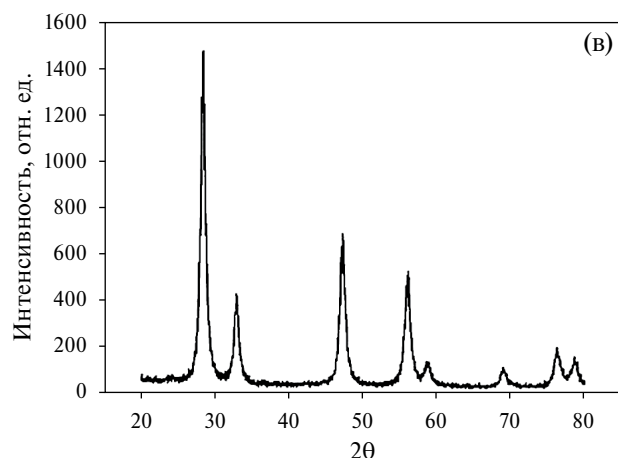
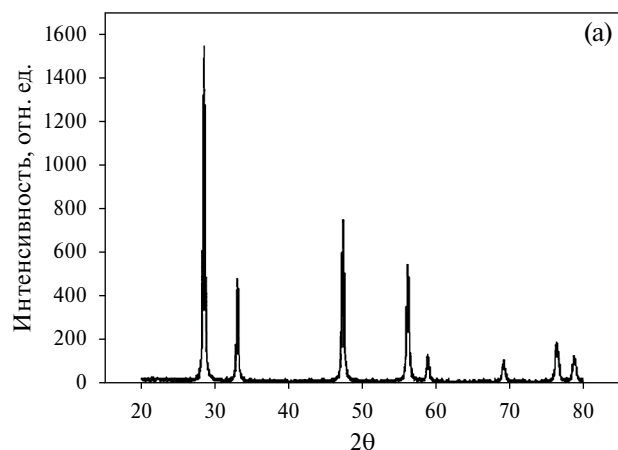
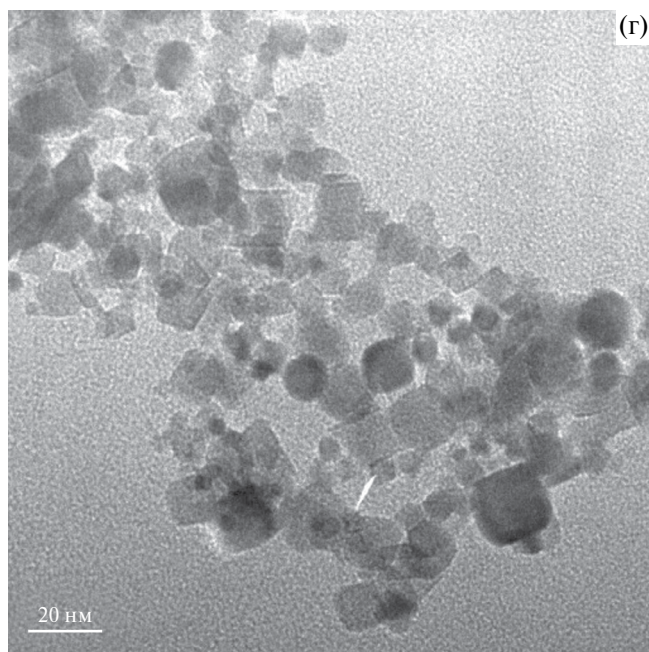
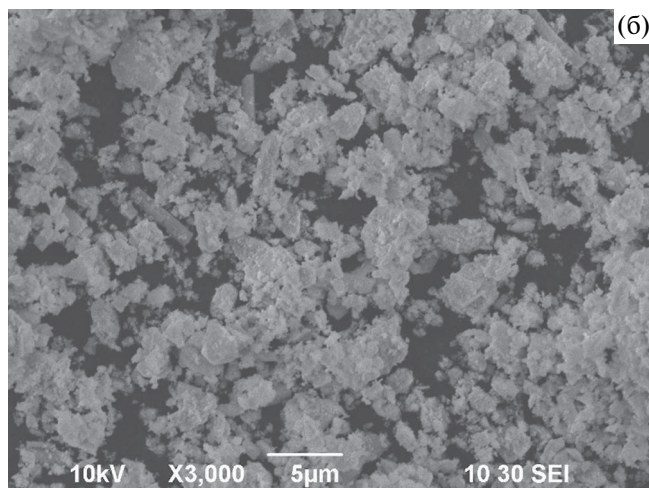


Рис. 1. Рентгенограммы для образцов SDC-м (а) и SDC-н (в); СЭМ-изображение морфологии микроразмерных частиц SDC-м (б); ПЭМ-изображение морфологии наночастиц SDC-н (г).



электроакустическим методом проводили на анализаторе DT-300 (Dispersion Technology, США) на суспензиях SDC с концентрацией 10 г/л при различном содержании йода (0–1 г/л). Измерения дзета-потенциала в суспензиях SDC с концентрацией 0.5 г/л проводили методом электрофоретического рассеяния света (ЭФРС) с помощью анализатора частиц ZetaPlus (Brookhaven Instruments Corporation, США). Измерение тока в суспензиях SDC при проведении ЭФО осуществляли при помощи мультиметра UT71E (Uni-Trend Technology Limited, Китай). ЭФО проводили с использованием специализированной установки в режиме постоянного напряжения (ИЭФ УрО РАН, Россия). Процесс ЭФО проводили на вертикально расположенные электроды (Ni-фольга) на расстоянии 10 мм между собой, погруженные в суспензию.

Определение сопротивления суспензии SDC в режиме проведения ЭФО осуществляли вычислением с использованием измеренного значения силы тока и заданного напряжения ЭФО. Морфологические особенности электрофоретически полученных осадков определяли с помощью оптического микроскопа ST-VS-520 (Россия).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изменение дзета-потенциала суспензий порошка SDC при внесении зарядового агента — молекулярного йода

При внесении молекулярного йода (0–1 г/л) в суспензию 10 г/л SDC в смешанной дисперсионной среде изопропанол/ацетилацетон (90/10 об. %)

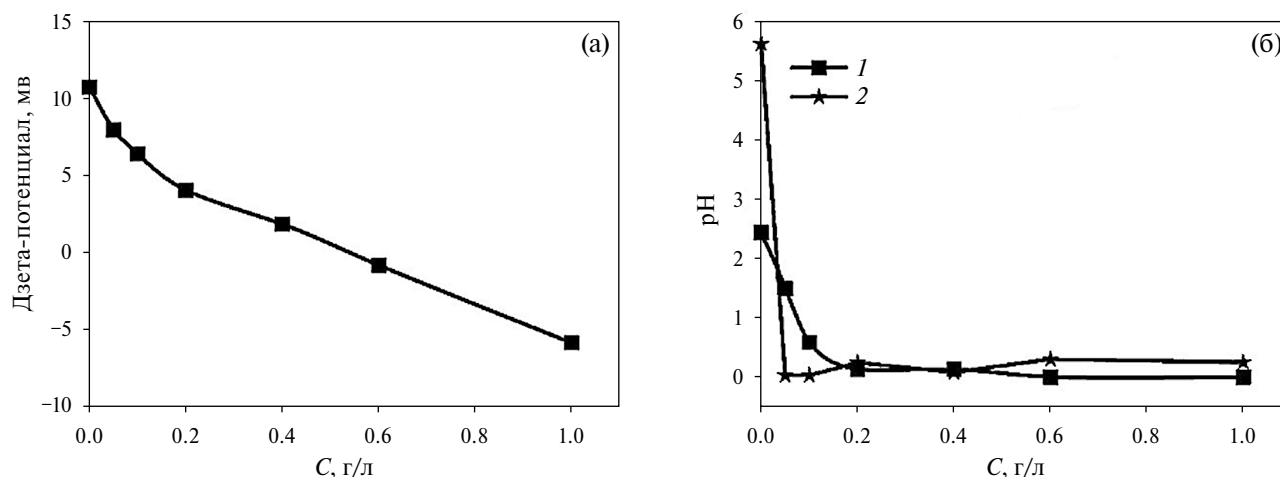


Рис. 2. Зависимости дзета-потенциала (а) и pH (б) от концентрации йода в суспензии 10 г/л SDC (1) и дисперсионной среде iPrOH/НAcAc (90/10 об. %, 2).

происходило изменение дзета-потенциала и pH, соответствующие зависимости представлены на рис. 2. Как видно из рис. 2, при увеличении концентрации йода происходило плавное снижение дзета-потенциала и изменение его знака с исходного значения +10.8 мВ (без йода) до -5.9 мВ (1 г/л йода). Значение pH в суспензии сместилось в кислую сторону с 2.4 до 0.1. Для чистой дисперсионной среды (без частиц SDC) изменение pH происходило с 5.6 до 0.3 при добавлении йода концентрацией до 1 г/л. Изменение знака дзета-потенциала происходило в диапазоне концентраций йода 0.4–0.6 г/л.

В исходной суспензии SDC (без йода) самопроизвольно формируется положительный дзета-потенциал (+10.8 мВ) в кислой среде (pH 2.4). Предполагаемый механизм образования положительного заряда на частицах в исходной суспензии SDC заключается в следующем: на первом этапе происходит растворение остаточного количества нитрата церия на поверхности частиц порошка, с образованием катионов церия и нитрат анионов; на втором этапе образовавшиеся катионы церия гидролизуются с участием остаточной воды в составе изопропилового спирта с образованием положительно заряженных гидратированных ионов церия и протонов, что определяет кислую среду суспензии; далее на поверхности частиц порошка адсорбируются гидратированные положительно заряженные ионы церия, и самопроизвольно формируется положительный дзета-потенциал в суспензии. Данный механизм нами был предложен в работах [7, 16].

Исходное значение pH дисперсионной среды (pH 5.6) лежит выше относительно pH суспензии (pH 2.4). Слабое протонирование дисперсионной среды может быть связано с ионизацией енольной формы ацетилацетона. Известно [17],

что ацетилацетон подвергается кето-енольной таутомерии и преимущественно существует в виде енол-таутамера, проявляющего слабые кислотные свойства. При внесении небольшой концентрации йода (0.05 г/л) pH среды резко падает до значения pH 0.1, при дальнейшем увеличении концентрации йода pH среды находится в интервале 0.1–0.3. То есть, при добавлении йода резко возрастает концентрация протонов, предположительно в ходе взаимодействия йода с компонентами среды [11, 18]. Ацетилацетон, как более реакционно-активный компонент реагирует с йодом в стандартных условиях с образованием йодида водорода и йодзамещенного НAcAc, который, в свою очередь, также подвергается кето-енольной таутомерии. Таким образом, кислотность дисперсионной среды при добавлении молекулярного йода определяется наличием катионов водорода за счет химического взаимодействия компонентов, ионизации исходного ацетилацетона и продуктов его замещения. Для суспензии SDC характерно более плавное снижение величины pH в диапазоне концентраций йода до 0.2 г/л, при увеличении добавки йода величина pH суспензии находится на уровне pH среды (~0.1–0.3).

Известно, что в неводных дисперсионных средах находит применение добавление йода в качестве зарядового агента, что способствует увеличению проводимости суспензий и однородности полученных покрытий методом ЭФО [11, 13]. Внесение молекулярного йода в суспензию частиц может инициировать процесс ЭФО, который без добавления йода в ряде случаев не возникает, как было показано в работе [8]. В качестве механизма, отвечающего за рост эффективности процесса ЭФО при добавлении йода в неводную среду, выделяют

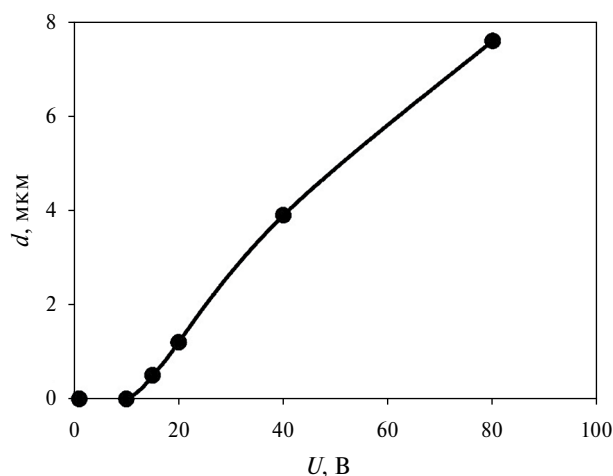


Рис. 3. Зависимость толщины покрытия (d) от напряжения (U) при ЭФО из суспензии 10 г/л SDC без добавления йода (время осаждения 1 мин).

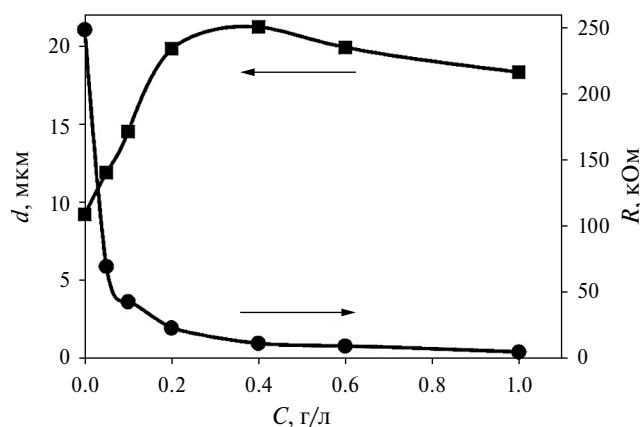


Рис. 4. Изменение толщины ЭФО покрытия SDC (d) и сопротивления суспензии (R) при увеличении концентрации йода при осаждении в режиме постоянного напряжения 80 В, 1 мин.

специфическую адсорбцию протонов на поверхности диспергированных в среде частиц, причем многие исследователи отмечают рост дзета-потенциала в суспензии и толщины осажденных покрытий при концентрации йода до значения ~ 0.4 г/л [10, 11, 13]. Полученная нами зависимость дзета-потенциала от концентрации йода в суспензии 10 г/л SDC имеет характер, отличающийся инверсией дзета-потенциала и, возможная адсорбция протонов на поверхности частиц не является основным определяющим фактором в случае применяемой нами суспензии SDC. Более плавное снижение pH в узком диапазоне концентрации йода до 0.2 г/л в суспензии SDC, по сравнению с чистой дисперсионной средой, можно объяснить конкурирующими

процессами участия протонов и йодид-ионов в образовании ДЭС и миграции протонов и йодид-ионов из объема суспензии в диффузную часть ДЭС вокруг частиц. При концентрации йода в суспензии более 0.2 г/л превалирует достраивание диффузной части ДЭС йодид-ионами, при этом дзета-потенциал снижается и переходит в отрицательную область, а образовавшиеся протоны остаются в объеме суспензии, создавая кислую среду. Выявленный нами эффект инверсии знака дзета-потенциала при концентрации йода 0.4–0.6 г/л и дальнейшее смещение дзета-потенциала в отрицательную область при концентрации йода 1 г/л может быть связано не только с увеличением концентрации йодид-ионов в диффузной части ДЭС, но и с эффектом возникновения перекомпенсации эффективного заряда частиц в суспензии [19–21]. Эффект смены знака дзета-потенциала в неводной суспензии SiO_2 был установлен в работе Fogi и др., в которой было показано изменение дзета-потенциала с исходных отрицательных до положительных значений при увеличении добавки йода [22], в которой, вероятно, основным механизмом установления дзета-потенциала для суспензии порошка SiO_2 являлось участие протонов и их адсорбция на поверхности частиц.

Исследование влияния напряжения при ЭФО из суспензии 10 г/л SDC в среде iPrOH/HAсAc (90/10 об. %) без добавления йода

Были проведены эксперименты по осаждению покрытия SDC из суспензии 10 г/л SDC в среде iPrOH/HAсAc (90/10 об. %) без добавления йода на Ni-фольге, напряжение варьировали в диапазоне от 1 В до 80 В при времени осаждения 1 мин (рис. 3). Как видно из рис. 3, осаждение в суспензии SDC без добавления йода возникает при напряжении более 15 В. Улучшение однородности покрытия возникает только при напряжениях более 40 В, а сплошное и однородное покрытие возникает при напряжении 80 В.

Закономерности роста покрытий при ЭФО (напряжение 80 В) из суспензии 10 г/л SDC в среде iPrOH/HAсAc (90/10 об. %) при увеличении концентрации добавленного йода

Изменение толщины покрытий SDC было исследовано на модельном электроде Ni-фольга при ЭФО из суспензий 10 г/л SDC в среде iPrOH/HAсAc (90/10 об. %) с различной концентрацией йода до 1 г/л. ЭФО проводили в режиме постоянного напряжения 80 В в течение 1 мин. Было установлено, что при всех значениях концентрации йода покрытие SDC было сплошным, зависимости толщины покрытия и сопротивления суспензии SDC от концентрации йода представлены на рис. 4.

Рост толщины покрытия при увеличении количества добавленного йода происходил до значения концентрации 0.4 г/л, при дальнейшем увеличении концентрации йода толщина покрытия уменьшалась. В диапазоне концентраций йода 0–0.4 г/л происходило наиболее резкое снижение сопротивления суспензии, а также увеличение толщины покрытия в данном диапазоне концентраций йода. Необходимо заметить, что отмеченный рост толщины покрытия (при концентрации йода $C < 0.4$ г/л) происходил в условиях снижения абсолютного значения дзета-потенциала (рис. 2), а осадок формировался при всех значениях концентрации йода только на катоде, несмотря на отрицательное значение дзета-потенциала при $C > 0.4$ г/л. Суспензия SDC с концентрацией 1 г/л йода имеет отрицательное значение дзета-потенциала, максимальное по абсолютной величине среди рассмотренных, поэтому представляет интерес выявить особенности ЭФО именно из этой суспензии во всем диапазоне напряжений от 1 В до 80 В с определением осажденной массы на катоде и на аноде.

Особенности осаждения из суспензии SDC с высоким содержанием йода (1 г/л) при варьировании напряжения осаждения

Проведенные нами эксперименты показали возникновение эффекта инверсии знака дзета-потенциала суспензии SDC с увеличением концентрации добавленного йода. Измерение электрокинетических свойств, выполненные электроакустическим методом, показали отрицательное значение дзета-потенциала (-5.9 мВ) в суспензии 10 г/л SDC с добавкой йода 1 г/л, в то время как ЭФО при напряжении 80 В происходило на катоде. Отмеченное наблюдение можно объяснить наличием положительного эффективного заряда частиц в условиях проведения ЭФО при напряжении 80 В. Измерение дзета-потенциала электроакустическим методом включает в себя определение динамической подвижности частиц в условиях воздействия ультразвуковой волны, что приводит к возникновению высокочастотного электрического сигнала на электродах измерительного зонда, помещенного в суспензию [23–25]. Коллоидная система в условиях измерений дзета-потенциала электроакустическим методом находится под воздействием значительно меньшей величины электрического сигнала (не более 100 мВ), нежели в условиях проведения ЭФО при напряжении 80 В, на что указывают различие знака дзета-потенциала (меньше нуля) и направленность осаждения (на катод).

Мы провели детальное исследование осаждения из суспензии SDC с максимальным содержанием йода 1 г/л для определения характера и направленности процесса переноса заряженных частиц в суспензии с варьированием напряжения в диапазоне

$U = 1–80$ В при времени осаждения 1 мин. Было установлено, что фрагментарное осаждение частиц SDC на катоде начинается при напряжении более 6 В, а сплошное покрытие на катоде образуется при напряжении более 20 В. При низких значениях напряжения (менее 6 В) на аноде образуются отдельные скопления частиц SDC, а сплошной слой на аноде не образуется во всем диапазоне напряжений (1–80 В), наблюдается осаждение йода на поверхности анода. Характер морфологии покрытий, значение толщины слоя SDC при различных напряжениях ЭФО из суспензии 10 г/л SDC с добавкой йода 1 г/л представлены в табл. 1.

Таким образом, полученные результаты экспериментов (табл. 1) показали присутствие отдельных частиц SDC на аноде при низких значениях напряжения, а при высоких значениях напряжения происходит только катодное осаждение, что говорит о влиянии внешнего электрического поля на эффективный заряд частиц в суспензии. Отмеченный эффект влияния напряжения на направленность процесса ЭФО в суспензии SDC с высоким содержанием йода предположительно связан с миграцией йодид-ионов из сольватной оболочки ДЭС вокруг частиц по направлению к аноду, что вызывало появление положительного эффективного заряда частиц в процессе ЭФО при высоком значении напряжения. Таким образом, можно предполагать возникновение эффектов поляризации ДЭС, нелинейного электрофореза, а также перераспределение со- и противоионов в составе диффузной части ДЭС и в объеме суспензии [26–28]. Стоит отметить, что определенное влияние на наблюдаемое изменение направленности процесса ЭФО при переходе от низких (частичное осаждение на анод) к высоким напряжениям (осаждение только на катод) в суспензии SDC с высокой концентрацией добавленного йода может оказывать электрическое поле пространственного заряда, создаваемого за счет градиента концентрации ионов I^- в объеме суспензии при высоком количестве внесенного йода. Аналогичный эффект изменения и инверсии электрофоретической подвижности обсуждается в работе [29].

Сравнительные исследования зависимости дзета-потенциала от концентрации добавленного йода в суспензии SDC с применением метода электрофоретического рассеяния света

В связи с выявленным влиянием напряжения на эффективный заряд частиц в суспензии при ЭФО нами было проведено измерение дзета-потенциала суспензии SDC с различной концентрацией йода методом ЭФРС. Метод ЭФРС позволяет проводить измерения дзета-потенциала в разбавленных суспензиях (0.5 г/л) при достаточно высокой напряженности электрического поля (28 В/см).

Таблица 1. Особенности морфологии и толщина осадка SDC при различном напряжении ЭФО, формируемого на катоде/аноде из суспензии 10 г/л SDC с содержанием йода 1 г/л

Напряжение, В	Электрод	Особенности морфологии осадка	Толщина, мкм
1	Катод	—	—
1	Анод	Единичные частицы SDC, йод	—
2	Катод	—	—
2	Анод	Скопление частиц SDC, йод	—
4	Катод	—	—
4	Анод	Единичные частицы SDC, йод	—
6	Катод	Фрагментарный осадок SDC	1.7
6	Анод	Скопление частиц SDC, йод	—
8	Катод	Фрагментарный осадок SDC	0.8
8	Анод	йод	—
10	Катод	Фрагментарный осадок SDC	2.2
10	Анод	йод	—
15	Катод	Фрагментарный осадок SDC	1.3
15	Анод	йод	—
20	Катод	Сплошное покрытие SDC	5.8
20	Анод	йод	—
40	Катод	Сплошное покрытие SDC	11.2
40	Анод	йод	—
80	Катод	Сплошное покрытие SDC	20
80	Анод	йод	—

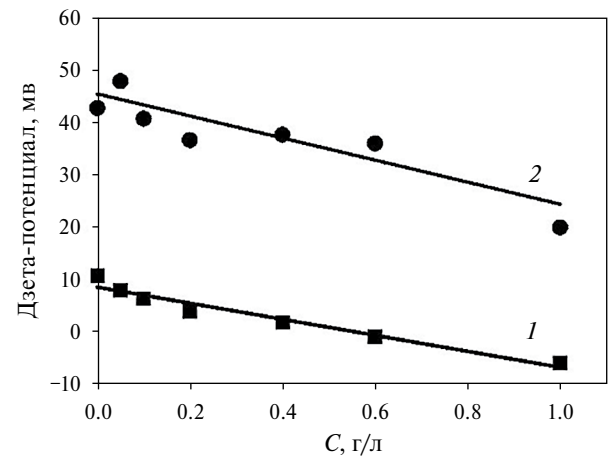


Рис. 5. Зависимости дзета-потенциала суспензии SDC от концентрации добавленного йода, измеренные электроакустическим методом (1) и методом ЭФРС (2).

Исходную суспензию 10 г/л SDC с различным содержанием йода (0–1 г/л) разбавляли до содержания по твердой фазе 0.5 г/л и проводили измерения дзета-потенциала методом ЭФРС, полученная зависимость дзета-потенциала от концентрации

йода в сравнении с электроакустическим методом представлена на рис. 5. Как видно из рис. 5, значения дзета-потенциала, определенные методом ЭФРС, являются положительными и достаточно высокими при всех значениях концентрации добавленного йода в суспензию SDC. Вместе с тем, видна тенденция понижения дзета-потенциала с увеличением концентрации йода при измерениях методом ЭФРС, что соответствует тенденции снижения дзета-потенциала, полученной электроакустическим методом. Более высокие значения дзета-потенциала, полученные методом ЭФРС, в сравнении со значениями, полученными электроакустическим методом, обусловлены наличием постоянной составляющей в полученных значениях. Эффекта увеличения дзета-потенциала при добавлении I_2 нами не было обнаружено, тем самым можно сделать предположение об основной роли йодид-ионов в диффузной части ДЭС, что определяло понижение дзета-потенциала, а адсорбция протонов достигла своего насыщения. Тенденция понижения дзета-потенциала, вероятно, обуславливалась совместными эффектами перекompенсации эффективного заряда частиц и сжатием ДЭС при увеличении концентрации ионов в суспензии. Стоит отметить, что примененная для измерений методом ЭФРС суспензия (концентрация по

твердой фазе 0.5 г/л) получена разбавлением жидкой средой из исходной суспензии с йодом. Таким образом, разбавленная суспензия содержала такое же количество йода по отношению к содержанию твердой фазы в сравнении с концентрированной суспензией, тем самым, разбавление суспензии не изменяло этого соотношения (йод/твердая фаза). В условиях измерения электроакустическим методом присутствует смена знака в значениях дзета-потенциала, в отличие от измерений методом ЭФРС, когда подвижность частиц регистрируется при высокой напряженности электрического поля 28 В/см. Различные условия измерений дзета-потенциала электроакустическим методом и методом ЭФРС обусловлены не только напряженностью электрического поля, но и содержанием твердой фазы в суспензии. Тенденция снижения дзета-потенциала с увеличением доли твердой фазы в составе суспензии была показана нами в работе [30], что связано с влиянием межчастичного взаимодействия и перекрыванием диффузных частей ДЭС. Таким образом, данные, полученные как электроакустическим методом, так и методом ЭФРС, указывают на определяющее влияние на систему йодид-ионов, встраивающихся в ДЭС. Это приводит к снижению дзета-потенциала, а в случае концентрированной суспензии, изменению его знака. Сопоставление результатов измерений дзета-потенциала электроакустическим методом и методом ЭФРС для суспензий с высоким содержанием йода соотносится с нашим выводом о возможности изменения эффективного заряда частиц в суспензии в процессе электрофореза при изменении напряжения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование влияния молекулярного йода на электрокинетические свойства суспензий SDC и направленность электрофоретического осаждения при постоянном напряжении (1–80 В). Было установлено, что зависимость дзета-потенциала от концентрации йода является убывающей, а величина дзета-потенциала и эффективный заряд частиц в суспензии зависят от напряженности внешнего электрического поля. Различные условия измерения дзета-потенциала, с использованием электроакустического метода (концентрированная суспензия 10 г/л и переменное электрическое поле напряженностью менее 100 мВ/см) и метода ЭФРС (разбавленная суспензия 0.5 г/л и постоянное электрическое поле напряженностью 28 В/см) приводят к различию измеренных значений на постоянную составляющую при наличии общей тенденции понижения дзета-потенциала с увеличением концентрации йода. Выявлен эффект инверсии знака дзета-потенциала, измеренного электроакустическим методом, а также продемонстрировано

изменение направленности процесса ЭФО при изменении напряжения осаждения. Установлена необходимость уточнения интерпретации механизмов ЭФО и изменения электрокинетических свойств суспензий при высокой концентрации протонов и йодид-ионов в ее объеме.

Авторы благодарят зав. лабораторией химии соединений редкоземельных элементов ИХТТ УрО РАН, к.х.н. Журавлева В.Д. за предоставленный микроразмерный порошок SDC.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kalinina E.G., Pikalova E. Yu.* // Russ. Chem. Rev. 2019. V. 88. № 12. P. 1179.
<https://doi.org/10.1070/RCR4889>
[Калинина Е.Г., Пикалова Е.Ю. // Успехи химии. 2019. Т. 88. № 12. С. 1179.]
2. *Hu S., Li W., Finklea H., Liu X.* // Adv. Colloid Interface Sci. 2020. V. 276. P. 102102.
<https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102102>
3. *Pikalova E. Yu., Kalinina E.G.* // Russ Chem Rev. 2021. V. 90. № 6. P. 703.
<https://doi.org/10.1070/rcr4966>
[Пикалова Е.Ю., Калинина Е.Г. // Успехи химии. 2021. Т. 90. № 6. С. 703.]
4. *Osipov V.V., Kotov Yu.A., Ivanov M.G. et al.* // Laser Phys. 2006. V. 16. № 1. P. 116.
<https://doi.org/10.1134/S1054660X06010105>
5. *Zhuravlev V.D., Bamburov V.G., Ermakova L.V., Lobachevskaya N.I.* // Phys. At. Nucl. 2015. V. 78. № 12. P. 1389.
<https://doi.org/10.1134/s1063778815120169>
6. *Wain-Martin A., Morán-Ruiz A., Vidal K. et al.* // Solid State Ion. 2017. V. 313. P. 52.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2017.08.021>
7. *Kalinina E.G., Samatov O.M., Safronov A.P.* // Inorg. Mater. 2016. V. 52. № 8. P. 858.
<https://doi.org/10.1134/S0020168516080094>
8. *Kalinina E.G., Pikalova E. Yu.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2021. V. 95. № 9. P. 1942.
<https://doi.org/10.1134/S0036024421090077>
[Калинина Е.Г., Пикалова Е.Ю. // Журнал физической химии. 2021. Т. 95. № 9. С. 1426]
9. *Lyklema J.* // Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp. 2011. V. 376. № 1–3. P. 2.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.09.021>
10. *Ishihara T., Shimose K., Kudo T. et al.* // J. Am. Ceram. Soc. 2000. V. 83. № 8. P. 1921.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01491.x>
11. *Khanali O., Rajabi M., Baghshahi S., Ariaee S.* // Surf. Eng. 2017. V. 33. № 4. P. 310.
<https://doi.org/10.1080/02670844.2016.1259730>

12. *Ahmadi M., Aghajani H.* // *Ceram. Int.* 2017. V. 43. № 9. P. 7321.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.03.035>
13. *Chen F., Liu M.* // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2001. V. 21, № 2. P. 127.
[https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(00\)00195-3](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(00)00195-3)
14. *Kalinina E., Shubin K., Pikalova E.* // *Membranes.* 2022. V. 12. № 3. P. 308.
<https://doi.org/10.3390/membranes12030308>
15. *Pikalova E., Osinkin D., Kalinina E.* // *Membranes.* 2022. V. 12. № 7. P. 682.
<https://doi.org/10.3390/membranes12070682>
16. *Safronov A.P., Kalinina E.G., Smirnova T.A. et al.* // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2010. V. 84. № 12. P. 2122.
<https://doi.org/10.1134/S0036024410120204>
[Сафронов А.П., Калинина Е.Г., Смирнова Т.А. и др. // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84. № 12. С. 2319.]
17. *Murthy A.S.N., Balasubramanian A., Rao C.N.R., Kasturi T.R.* // *Can J Chem.* 1962. V. 40. № 12. P. 2267.
<https://doi.org/10.1139/v62-351>
18. *Ishihara T., Shimose K., Kudo T. et al.* // *J. Am. Ceram. Soc.* 2000. V. 83. № 8. P. 1921.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01491.x>
19. *Quesada-Pérez M., González-Tovar E., Martín-Molina A. et al.* // *ChemPhysChem.* 2003. V. 4. № 3. P. 234.
<https://doi.org/10.1002/cphc.200390040>
20. *De Vos W.M., Lindhoud S.* // *Colloid Interface Sci.* 2019. V. 274. P. 102040.
<https://doi.org/10.1016/j.cis.2019.102040>
21. *Lyklema J.* // *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 2006. V. 291. № 1–3. P. 3.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.06.043>
22. *Fori B., Taberna P.L., Arurault L., Bonino J.P.* // *Colloid Interface Sci.* 2014. V. 413. P. 31.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.08.011>
23. *Dukhin, A.S., Goetz P.J., Truesdail S.* // *Langmuir.* 2001. V. 17. № 4. P. 964.
<https://doi.org/10.1021/la001024m>
24. *Müller E., Mann C.* // *J. Chromatogr. A.* 2007. V. 1144. № 1. P. 30.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2006.11.103>
25. *Delgado A.V., González-Caballero F., Hunter R.J. et al.* // *J. Colloid Interface Sci.* 2007. V. 309. № 2. P. 194.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.12.075>
26. *Stotz S.* // *Colloid Interface Sci.* 1978. V. 65. № 1. P. 118.
[https://doi.org/10.1016/0021-9797\(78\)90264-3](https://doi.org/10.1016/0021-9797(78)90264-3)
27. *Neirinck B., Van Der Biest O., Vleugels J.A.* // *J. Phys. Chem. B.* 2013. V. 117. № 6. P. 1516.
<https://doi.org/10.1021/jp306777q>
28. *Khair A.S.* // *Curr. Opin. Colloid. Interface Sci.* 2022. V. 59. P. 101587.
<https://doi.org/10.1016/j.cocis.2022.101587>
29. *Tricoli V., Corinaldesi F.F.* // *Langmuir.* 2022. V. 38. P. 11250.
<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.2c01316>
30. *Kalinina E.G.* // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2022. V. 96. № 9. P. 2032.
<https://doi.org/10.1134/S0036024422090163>
[Калинина Е.Г. // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 9. P. 1347.]