

ISSN 0044-4537

Том 97, Номер 1

Январь 2023



ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

www.sciencejournals.ru



СОДЕРЖАНИЕ

Том 97, номер 1, 2023

ПАМЯТИ Н.А. БУЛЬЕНКОВА

Топологические особенности параметрических структур связанной воды <i>В. И. Лобышев, А. Б. Соловей</i>	3
О физико-химических свойствах воды в цитоплазме клеток растений <i>Л. Н. Галль, Т. Э. Кулешова, Н. Р. Галль, А. С. Бердников, И. Р. Галль</i>	8
Структурные механизмы фазовых переходов водных льдов II, IV и V в метастабильный лед Ic при атмосферном давлении <i>Е. А. Желиговская</i>	13
Структура и свойства спеченных при высоком давлении композиционных материалов, армированных частицами аморфного бора <i>И. Н. Лукина, О. П. Черногорова, Е. И. Дроздова, Е. А. Екимов</i>	21
Симплициально-модульный дизайн Н.А. Бульenkова как основа моделирования металлических кластеров <i>Д. Л. Тытик</i>	26
Структурные архетипы поверхности земли и Т-узел Н.А. Бульenkова <i>В. И. Кузьмин</i>	37
Н.А. Бульenkов и метод модульного дизайна структур <i>М. Н. Родникова</i>	44

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Экспериментальное исследование и термодинамическое моделирование тройной системы Ag–In–Pd <i>А. С. Павленко, Е. А. Пташкина, Г. П. Жмурко, Е. Г. Кабанова, М. А. Карева, А. В. Хорошилов, В. Н. Кузнецов</i>	46
---	----

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Взаимодействие ионов платиновых и переходных металлов с 2(4)-аминопиридинами в водных растворах в условиях, приближенных к процессам их экстракционного выделения и разделения <i>Л. С. Агеева, Н. А. Борш, Н. В. Кувардин, И. В. Егельский</i>	55
Механизмы реакций кобаламинов с диазениумдиолатом диэтиламина в нейтральных водных растворах <i>И. А. Деревеньков, Е. А. Черевина, С. В. Макаров</i>	66
Степень растворения гидроксида никеля (II) в смесях водных растворов аммиака и гидрокарбоната аммония <i>С. В. Добрыднев, О. А. Александрова, А. Н. Новиков</i>	71
От гидрофильности к гидрофобности поверхности. Варьирование смачиваемости материала на подложке за счет локального колебательного воздействия при межфазном синтезе материала <i>Е. Н. Голубина, Н. Ф. Кизим</i>	75
Активационные характеристики вязкого течения растворов вода–ацетон–метилэтилкетон с большим содержанием воды: сравнение с растворами вода–спирт–ацетон <i>О. В. Гринева</i>	81
Константы устойчивости комплексов кобальта(II) с глицилглицинат-ионом в водно-ацетоновых растворах <i>В. А. Исаева, А. С. Молчанов, М. В. Шишкин, В. А. Шарнин</i>	89

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Модифицированная добавками оксидов металлов керамика ниобата калия-натрия: синтез, микроструктура и свойства <i>Г. М. Калева, Е. Д. Политова, А. В. Мосунов, С. Ю. Стефанович, Н. В. Садовская</i>	95
---	----

Кристаллическая структура и свойства сложных оксидов $(\text{Nd,Ba})(\text{Co,Fe})\text{O}_{3-\delta}$ <i>Т. В. Аксенова, Н. Е. Волкова, В. С. Легонькова, В. А. Черепанов</i>	101
---	-----

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ, СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

Щелочная карбонизация полиакрилонитрила для получения микропористого углеродного материала <i>М. Н. Ефимов, Н. А. Жилева, Д. Г. Муратов, А. А. Васильев, А. А. Юшкин, Г. П. Карпачева</i>	112
Температурная зависимость сквозной проводимости в диэлектрических наноккомпозитах TiO_2 /эпоксидный полимер <i>Е. В. Рабенко, Г. Ф. Новиков, Л. М. Богданова, Ю. С. Букичев, Г. И. Джардималиева</i>	121

ХЕМОИНФОРМАТИКА И КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Молекулярно-динамическое моделирование жидкого олова в схеме модели погруженного атома <i>Д. К. Белащенко</i>	128
Термодинамическое моделирование системы Bi-Ga-Zn <i>В. А. Лысенко</i>	139

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ И ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Сегрегация галлия в разбавленных твердых растворах Al-Ga по данным оже-спектроскопии <i>О. Г. Аишотов, И. Б. Аишотова, Т. Т. Магкоев</i>	144
Получение методом PECVD тонких пленок сульфида галлия и изучение их свойств <i>Л. А. Мочалов, М. А. Кудряшов, А. А. Логунов, М. А. Вшивцев, И. О. Прохоров, В. М. Воротынцев, В. М. Малышев, Т. С. Сазанова, Ю. П. Кудряшова, Е. Н. Буланов, А. В. Князев</i>	148
Влияние УФ-облучения на диссипативные процессы, протекающие в полиакрилатах различной эластичности <i>Т. Р. Асламатова, В. А. Котенев, Н. Ю. Ломовская, В. А. Ломовской, О. А. Хлебникова, А. Ю. Цивадзе</i>	155

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Мембраны на основе PVdF-HFP и алкиламмониевых протонных ионных жидкостей: термические и транспортные свойства <i>Л. Э. Шмуклер, Ю. А. Фадеева, Н. М. Стельмах, Л. П. Сафонова</i>	166
--	-----

ЭЛЕКТРОХИМИЯ. ГЕНЕРАЦИЯ И АККУМУЛИРОВАНИЕ ЭНЕРГИИ ИЗ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

Диэлектрические свойства полимерных композитов оксида графита на основе сополимеров N-винилпирролидона различной топологии <i>Г. В. Симбицева, С. Д. Бабенко, Е. О. Перепелицина, Р. И. Комендант, С. В. Курмаз</i>	175
---	-----

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ ГОРЕНИЯ И ВЗРЫВА

Низкотемпературные трехканальные газоанализаторы в оптическом мониторинге пожароопасных истечений сжиженного природного газа <i>А. В. Загнитко, Н. П. Зарецкий, И. Д. Мацуков, С. Е. Сальников, В. В. Пименов, Д. Ю. Федин, В. И. Алексеев</i>	183
--	-----

ОПЕЧАТКА

Опечатка к статье: Сорбция ионов свинца на композитах на основе цеолитоподобных имидазолатных каркасов ZIF-8 и ZIF-67 и альгината кальция <i>Г. С. Дейко, Л. А. Кравцов, Н. А. Давшан, В. И. Исаева, Л. М. Кустов</i>	189
Опечатка к статье: Константы скоростей реакций в гетерофазных системах жидкость—газ и жидкость—жидкость—газ в процессах гидроформилирования изобутилена, гидрокарбоксилирования циклогексена и гидрирования <i>n</i> -бензилиденанилина <i>Ю. Т. Виграненко, Т. Е. Крылова, А. В. де Векки, Д. Л. Байдаков</i>	190

ТОПОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПАРАМЕТРИЧЕСКИХ СТРУКТУР СВЯЗАННОЙ ВОДЫ

© 2023 г. В. И. Лобышев^{а,*}, А. Б. Соловей^а

^аМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Физический факультет, Москва 119991, Россия

*e-mail: lobyshev@yandex.ru

Поступила в редакцию 31.05.2022 г.

После доработки 16.06.2022 г.

Принята к публикации 20.06.2022 г.

Представлен обзор собственных работ с наиболее существенными на наш взгляд особенностями модели параметрических некристаллографических структур связанной с биополимерами воды, предложенной Н.А. Бульенковым. Рассмотрены характеристики внутренних параметров связанной воды с глобулярным белком и показано существование твист-ванн в структуре связанной воды. Проанализирован характер связывания воды с моносахаридами и показано, что они значительно лучше комплементарны параметрическим структурам, нежели кристаллическому строению льда Ih. Важной особенностью параметрических структур является возможность образования энантиаморфных структур и накопление упругих напряжений, которые могут быть использованы в механохимических процессах работы молекулярных машин.

DOI: 10.31857/S0044453723010181, EDN: BCGNBN

Стержнем работ Н.А. Бульенкова является обобщенная кристаллография. В отличие от классической кристаллографии, где основным элементом структуры конденсированного состояния является кристаллическая решетка, развивается новое понятие кристаллического модуля — более общего, чем решетка и отражающего универсальность метода самоорганизации структурных форм стабильных состояний, включая также и кристаллические. Модульное разбиение пространства учитывает включение всех связей, в том числе слабых, поэтому использование понятия модуля меняет смысл критерия стабильности структуры, поскольку рассматривается не минимум энергии системы, а полная связанность элементов структуры кристаллического модуля [1, 2]. Модульное обобщение позволяет работать в едином контексте как с кристаллическими структурами, так и с некристаллическими. Введение модуля позволяет реализовать модульный дизайн множества структур, включающих кластеры, спирали, стержни, плоские (слоевые) структуры, сверхрешетки, структуры с симметрией пятого, седьмого и более высоких порядков, фрактальные структуры [3]. Модульная кристаллография позволяет изучать структурные процессы формообразования, эволюции, самоорганизации и кооперативных превращений, изучение которых невозможно современными экспериментальными методами [4]. Последнее утверждение, одна-

ко, не вполне верно, т.к. в 2011 г. Д. Шехтман получил Нобелевскую премию по химии за открытие квазикристаллов методом рентгеноструктурного анализа. При анализе сплава $\text{Al}_{0.86}\text{Mn}_{0.14}$ были обнаружены рефлексы, характеризующие симметрию пятого порядка, запрещенную в классической кристаллографии. Любопытно, что плоский вариант таких квазикристаллических структур можно найти в мозаиках средневековых мечетей. Как видно из рис. 1 хорошо известная пятиконечная звезда и ее элементы вместе с пятиугольниками полностью покрывают плоскость. Ясно, что рисунок упорядочен, хотя в нем отсутствует трансляционная симметрия. Решение более общей задачи о замещении плоскости, известное под названием “мозаики Пенроуза”, получило существенное развитие в фундаментальной работе Н.А. Бульенкова [5].

Очевидно, что принципы обобщенной кристаллографии, в том числе модульный дизайн очень важны для развития нано- и медико-биологических технологий, включающих разработку материалов, совместимых с биологическими тканями, но при чем же здесь вода? Вода рассматривается как связанная структура. Протоны и неподеленные электронные пары кислорода имеют координацию близкую к тетраэдрической, что, в основном, и обуславливает появление простран-

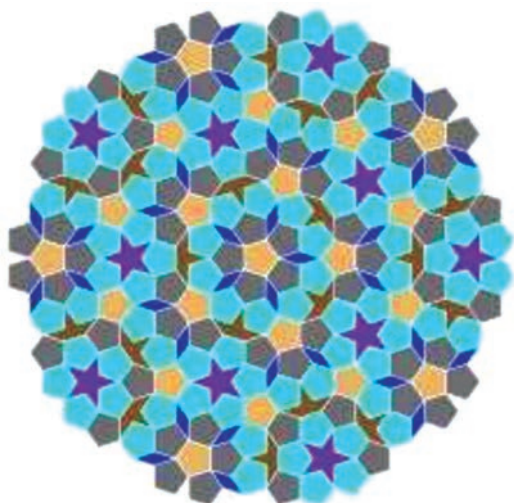


Рис. 1. Мозаика из элементов симметрии пятого порядка.

ственной упругой сетки водородных связей в воде. При этом четыре водородные связи у каждой молекулы характерны, например, для некоторых льдов и квазикристаллических структур на основе “твист-ванн”.

Некристаллический модуль воды можно получить диспирационным преобразованием из модуля гексагонального льда — льда Ih, при этом, поскольку диспирационное преобразование включает в себя пару (дисклинация на угол + трансляция на связь), то некристаллический модуль воды обладает таким важным топологическим свойством, как хиральность. Хиральная чистота присуща некристаллическим модульным структурам. Основной геометрической характеристикой их является торсионный угол водородной связи, равный $\pm 38^\circ$, (знак указывает хиральность). Минимальный цикл в таком случае — это гексацикл в конформации твист-ванна, не рассматриваемый в кристаллофизике воды, а минимальная топологически стабильная структура — это стабильная система из 10 молекул воды которые связаны в пять гексациклов.

Дальнейшее усложнение структур по определенному алгоритму приводит к образованию параметрических некристаллографических структур метрически соразмерных биологическим макромолекулам по системе водородных связей и более сложным надмолекулярным структурам. На этом основании выдвинута гипотеза о системообразующей роли воды в самоорганизации биологических систем [1, 2, 4]. Компьютерное моделирование с учетом потенциалов парного взаимодействия в водородных связях позволило построить ряд энергетически устойчивых параметрических структур из молекул воды (модули, спирали, фракталы модулей) с учетом расстановки протонов [6].

Стоит напомнить, что живой организм млекопитающих более, чем на 70% состоит из воды, а у беспозвоночных может даже превышать 99%. Поэтому биополимеры гидратированы, т.е. окружены молекулами воды. Часто в литературе можно встретить высказывание о льдоподобности воды, связанной с биополимерами, однако при этом, имеют в виду лишь увеличение времени оседлой жизни молекул воды, взаимодействующих с биополимером. На сегодняшний день, под влиянием многочисленных результатов молекулярно-динамического моделирования, доминирует мнение о том, что оболочка связанной воды с биополимером не имеет топологических закономерностей и описывается лишь временами жизни и энергиями связи в первой и второй координационных сферах. Однако, рассмотрение топологии структур гидратных оболочек белков важно для понимания свойств водной оболочки, процесса гидратации, а также для понимания причин функциональных различий белков. Нами был проведен анализ характера распределений внутренних параметров (“валентных” $O-O-O$ и торсионных $O-O-O-O$ углов, поясненных на рис. 2) водородных связей объемной воды и гидратных оболочек белков, структура которых заимствована из PDB банка [7, 8]. В этой работе был использован геометрический критерий, согласно которому между двумя молекулами воды существует водородная связь, если на расстояние между кислородами двух молекул воды R_{OO^*} и расстояние между кислородом одной молекулы и водородом другой R_{OH^*} наложены следующие ограничения: $R_{OO^*} \leq 3.3 \text{ \AA}$ и $R_{OH^*} \leq 2.6 \text{ \AA}$. Установлено, что гидратная оболочка белка, из более чем 3000 молекул воды, может быть рассмотрена как система гексациклов атомов кислорода связанной воды, причем 95% молекул воды гидратных оболочек принадлежат хотя бы одному гексациклу. В рамках модели Н.А. Бульenkova связанная вода моделируется сеткой твист-ванн, которые действительно были обнаружены в гидратных оболочках исследуемых белков из базы данных Protein Data Bank. В качестве примера представлены распределения валентных углов $O-O-O$ для всех троек молекул воды, связанных последовательно водородными связями (рис. 3) и торсионных углов $O-O-O-O$ (рис. 4) в гексациклах для объемной воды и гидратной оболочки глобулярного белка убиквитина. Положение максимума распределения валентных углов $O-O-O$ в обоих случаях соответствует валентному углу в молекуле воды HOH , равному 104.5° .

В пользу повышенной организации воды вблизи поверхности белка говорит более острая форма кривой распределения валентных углов по сравнению с кривой, наблюдающейся в объемной воде. На распределении валентных углов в гидратной оболочке белка обращает на себя так-

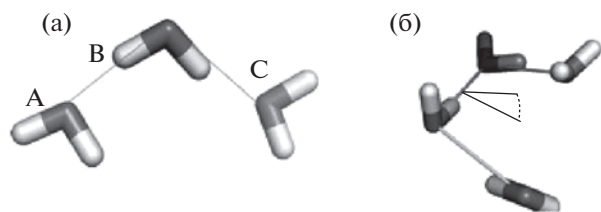


Рис. 2. Иллюстрация “валентного” ABC (а) и “торсионного” угла (б) молекул воды. Все векторы указывают на положение ядер кислорода.

же внимание четко выраженный локальный максимум вблизи 60° , который может быть объяснен наличием устойчивого четырехмолекулярного фрагмента гексамера в конформации “клетка” (cage-hexamer), (рис. 5). В объемной воде мы можем наблюдать лишь небольшое плечо в этой области. Угол 60° является принципиальным для топологии дисконтинуальных водных структур, поскольку он соответствует промежуточному максимуму $3.5 \text{ \AA}$ на радиальной функции распределения и давно является предметом научных дискуссий [9]. Ранее этот максимум был определен как наличие свободных полостных молекул воды в льдоподобной структуре [10]. Широкое распределение обусловлено набором молекул воды, обладающих разным количеством водородных связей, в том числе пяти для бифуркатных водородных связей.

На распределении торсионных углов объемной воды и гидратных оболочек также есть различия. В воде наблюдается отчетливый глобальный минимум при 0° и два максимума при $+60^\circ$ и -60° , что нехарактерно для гидратной оболочки исследуемых белков. В гидратной оболочке убиквитина можно отметить ряд локальных максимумов, в том числе, максимумы при $+40^\circ$ и -40° . Такие углы характеризуют гексацикл “твист-ванна” или “th-цикл”. Этих максимумов нет в объемной воде. Все это свидетельствует о том, что в гидратной оболочке белка реализуется особая топология связанной воды, включающая гексациклы твист-ванна и клетка.

Если в некотором “th-цикле” заменить часть твист-ванн на клетки, то, некоторые тетраэдрические частицы, имевшие в этих твист-ваннах по четыре связи, после проведения дополнительных связей будут иметь по пять связей, т.е. часть связей станут бифуркатными. Такой фрагмент из тетраэдрических частиц может непротиворечиво присутствовать как дефект структуры “th-циклов”. Существование бифуркатных связей в жидкой воде не подлежит сомнению [11]. Если подобный фрагмент встроить в структуру спирали 30/11, становится возможно реализовать алгоритм волн структурных перестроек при незначительных перемещениях тетраэдрических частиц в пространстве, оперируя переключением связей между частицами. При этом происходит попеременное переключение тетраэдрических частиц таким образом, что гексациклы твист-ванна превращаются в гексамеры клетка и обратно. Алгоритм образования волн структурной перестройки подробно описан в [12]. Дополнительно отметим, что линейная скорость такой волны вдоль спирали 30/11 равна удвоенной скорости звука. Возможно это тот механизм, который ищут для объяснения передачи информации по цепи водородных связей связанной с биополимерами воды.

Рассмотрим еще один пример специфического взаимодействия воды с низкомолекулярными биологически активными молекулами сахаров. Известно, что α - и β -формы сахаров имеют различные физико-химические свойства, например, они по-разному растворяются в воде. Так, растворимость α -глюкопиранозы составляет 0.069 моль моносахарида/моль воды при нормальных условиях, т.е. порядка 14 молекул воды на молекулу моносахарида. Растворимость β -глюкопиранозы равна 0.1538 моль глюкозы/моль воды. Для двух конформаций одинаковой общей формулы и практически одинаковой структуры растворимость в воде отличается более чем в два раза [13]. Термостабильность ряда белков зависит от присутствия сахаров. Стабилизирующее действие сахаров тем сильнее, чем больше ОН-групп в молекуле сахара. Впервые проблема стереоспецифичности гидратации углеводов была рассмотрена

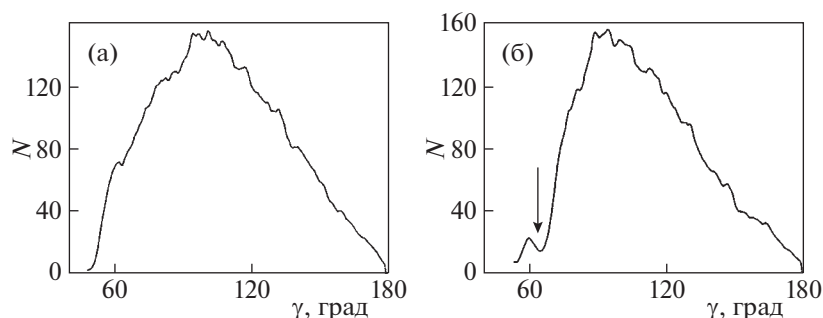


Рис. 3. Распределение валентных углов О—О—О в объемной воде (а) и гидратной оболочке (б) белка убиквитина.

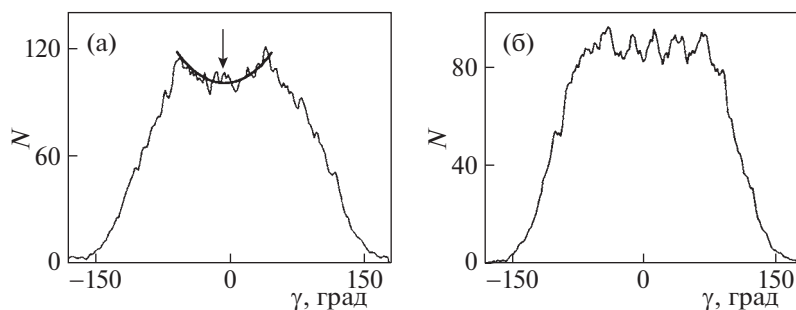


Рис. 4. Распределение торсионных углов О–О–О в объемной воде (а) и гидратной оболочке (б) белка убиквитина.

в работе [14], где было показано, что специфичность гидратации определяется прежде всего соотношением экваториальных и аксиальных гидроксильных групп с предпочтительной гидратацией первых. Одной из основных предпосылок, разработанной в этой работе, было предположение о комплементарности ОН-групп сахара и структуры связанной воды. Действительно, расстояние между атомами кислорода экваториальных ОН-групп составляет 0.485 нм, что хорошо соответствует положению второго максимума радиальной функции жидкой воды.

Следует отметить, что длина водородных связей во льду меньше, чем в жидкой воде, тем самым характерное расстояние второго максимума радиальной функции уменьшается до ~ 0.45 нм. Возможно, поэтому образуемые моносахаридами гидратные структуры могут встраиваться в сетку водородных связей льда в меньшей степени, тем самым мешая росту кристалла.

Различие растворимости приведенных веществ в воде в два раза, по-видимому, не может быть объяснено только с позиций полярной гидратации. Поскольку количество гидроксильных кислородов (т.е. атомов кислорода в группе ОН) у этих молекул одинаково, то замена положения атомов при C_1 – углероде незначительно изменяет структуру молекулы и, следовательно, ее физико-химические свойства. Если принять во внимание структурные свойства самого растворителя, то помимо чисто энергетического аддитивного вклада в растворении может существовать также и структурный, топологический вклад, связанный непосредственно с пространственной структурой растворителя. Растворение молекулы моносахарида в воде зависит от возможности встра-

ивания этой молекулы в сетку водородных связей воды. Поскольку молекула моносахарида не несет на себе значительных электрических зарядов на атомах, можно предположить, что растворение моносахаридов в воде в значительной мере может быть обусловлено спецификой их геометрии и топологии сетки водородных связей воды. В этом случае различие растворимостей может также служить хорошим тестом на адекватность различных моделей воды, предполагающих определенную заданную топологию сетки водородных связей.

Нами была исследована гидратация ряда моносахаридов с двумя топологически различными структурами сеток водородных связей – модулем льда-Ih и 10-“th-циклом”, 10-молекулярным комплексом, состоящим из твист-ванн, изображенных на рис. 6. Предполагается, что полярные группы растворенной молекулы моносахарида занимают те позиции в сетке водородных связей воды, которые раньше были заняты атомами кислорода воды, а мера искажения сетки водородных связей воды влияет на величину растворимости.

Реализован алгоритм, совмещающий молекулу моносахарида и заданной структуры модуль льда-Ih или 10-“th-цикла”. Количественной характеристикой этого совмещения была выбрана целевая функция F – “геометрическая растворимость”.

$$F = \left(\sum \frac{(r_{\text{OH}} - r_w)^2}{N_{\text{OH}}} \right)^{-1},$$

где r_{OH} – радиус-вектор атома кислорода гидроксильной группы молекулы моносахарида, N_{OH} – число гидроксильных групп в молекуле моносахарида, r_w – радиус-вектор частицы модуля воды, ближайшей к данному атому кислорода гидроксила. Суммирование ведется по всем гидроксильным группам. Все моносахариды взяты в D-пиранозной форме. Детально алгоритм, совмещающий молекулу моносахарида и данный модуль воды описан в [3]. Новый итоговый результат представлен на рис. 7.

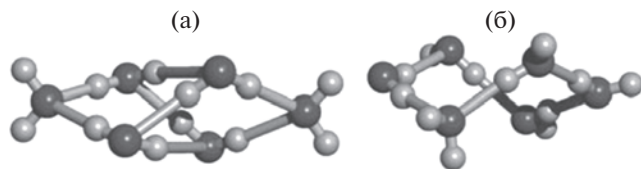


Рис. 5. Гексациклы: клетка (а) и твист-ванна (б) из молекул воды.

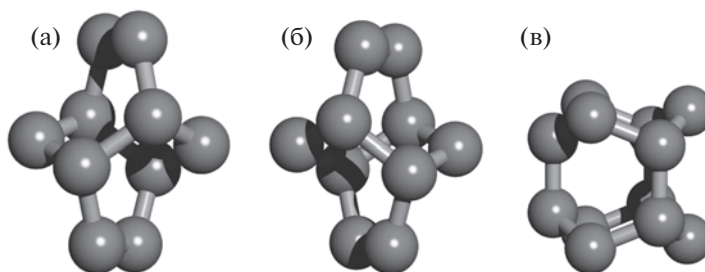


Рис. 6. Структуры 10-“th-цикла” в правой (а) и левой (б) конформациях и модуля льда-Ih (в).

Как видно из рис. 7 коэффициент корреляции между физической растворимостью пяти моносахаридов и их расчетной “геометрической растворимостью” для 10-“th-цикла” очень высок и составляет 0.99, в то время как для модуля льда лишь 0.44, что очевидно свидетельствует о более вероятном присутствии “th-циклов” в структуре связанной воды, чем льдоподобных структур. Заметим также, что структура льда Ih не обладает хиральными свойствами, в то время как “th-циклы” — структуры, построенные из твист-ванн могут быть энантиоморфными, т.е. “левыми” и “правыми”, в зависимости от направления угла скручивания димера воды или твист-ванны. Хорошо известно, что существенной чертой биологически активных молекул является их гомохиральность. Особенность гидратации таких молекул хиральными параметрическими структурами связанной воды еще предстоит оценить.

Важной особенностью параметрических структур является накопление упругой энергии в кластерах, стержнях и спиралях [3]. Стержни с формулами спирали 30/11 и 40/9 начинаются с 10-“th-цикла”. Показано, что по мере удлинения стержни накапливают упругую энергию в разной степени. Наименее напряженным является, обладающий минимальным диаметром и не имеющий молекул внутри, стержень 30/11. Структура такого простейшего стержня, фактически спирали, состоящей лишь из элементов 10-“th-цикла”

наилучшим образом соответствует структуре связанной с биополимерами воде. Запасенная энергия в связанной воде может быть использована в механохимических процессах и играть роль рабочего тела в молекулярных машинах, в отличие от льдообразной структуры, требующей затраты энергии на ее разрушение. Этот аспект возможной роли связанной с биополимерами воды также требует дальнейшего развития.

В качестве заключения хочется еще раз отметить выдающуюся роль Н.А. Бульenkova в развитии обобщенной кристаллографии и стимулировании анализа топологических особенностей структуры связанной воды, а не только энергию парных взаимодействий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бульенков Н.А. // Кристаллография. 1990. Т. 35. № 1. С. 147.
2. Бульенков Н.А. // Биофизика. 1991. Т. 36. № 2. С. 181.
3. Лобышев В.И., Соловей А.Б., Бульенков Н.А. // Биофизика. 2003. Т. 48. № 6. С. 1011.
4. Бульенков Н.А. // Там же. 2005. Т. 50. № 5. С. 934.
5. Bulienkov N.A. // Fields Institute Monographs. 1998. V. 10. P. 67.
6. Марченко А.О., Соловей А.Б., Лобышев В.И. // Биофизика. 2013. Т. 58. № 1. С. 27.
7. Рубцова Е.В., Соловей А.Б., Лобышев В.И. // Там же. 2014. Т. 59. № 6. С. 1071.
8. Рубцова Е.В., Соловей А.Б., Лобышев В.И. // Вестн. Московского университета. Серия 3. Физика, астрономия. 2015. № 5. С. 33.
9. Solovei A.B., Lobyshev V.I. // Russ. J. Phys. Chem. 2006. V. 80. P. 1578.
10. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М.: Изд. АН СССР, 1957.
11. Chumaevskii N.N., Rodnikova M.N. // J. Mol. Liq. 2003. V. 106. P. 167.
12. Лобышев В.И., Соловей А.Б. // Биофизика. 2011. Т. 56. № 5. С. 848.
13. Досон Р., Эллиот Д., Эллиот У., Джонс К. Справочник биохимика. М.: Мир, 1991. 544 с.
14. Franks F. // Pure. Appl. Chem. 1982. P. 59. 1189.

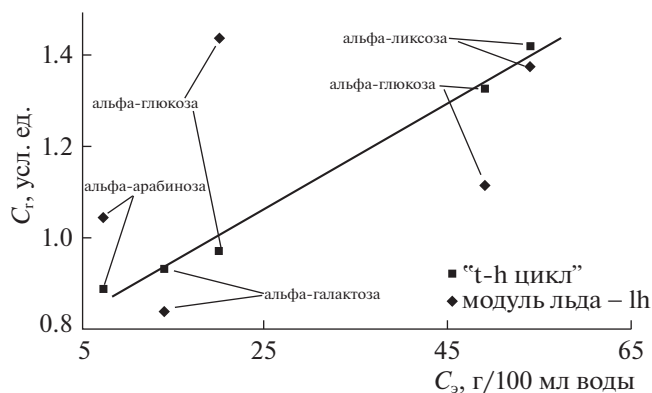


Рис. 7. Соответствие геометрической растворимости (C_r) экспериментальному значению (C_g).

О ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ ВОДЫ В ЦИТОПЛАЗМЕ КЛЕТОК РАСТЕНИЙ

© 2023 г. Л. Н. Галль^{а,*}, Т. Э. Кулешова^{б,с}, Н. Р. Галль^с, А. С. Бердников^а, И. Р. Галль^а

^аИнститут аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург, Россия

^бАгрофизический научно-исследовательский институт, Санкт-Петербург, Россия

^сФизико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

*e-mail: lngall@yandex.ru

Поступила в редакцию 31.05.2022 г.

После доработки 22.06.2022 г.

Принята к публикации 23.06.2022 г.

Рассматриваются физико-химические свойства водной компоненты цитоплазмы живой клетки и межклеточной жидкости, связанные с их структурной организацией. Структура водной компоненты растения, как единой целостной системы, играет важнейшую роль в его водном режиме, и в силу этого определяет развитие и приспособляемость растения к условиям внешней среды. В экспериментальных исследованиях водного режима растений впервые применена низкочастотная L-диэлькометрия. По изменению интенсивностей пиков в спектре зависимости тангенса диэлектрических потерь от частоты ЭМП в условиях искусственной засухи различных фитотест-объектов, показано присутствие в живых растениях воды двух типов: свободной и самоорганизованной связанной. Свободная вода ответственна за режим испарения, а связанная участвует в процессе организации сложной сети межклеточных коммуникаций, включая передачу различных сигналов через предполагаемые синапсоподобные контакты. Полученные результаты полностью коррелируют с результатами фитомониторинга растений, проводимых в Казанской научной школе физиологов методом импульсного ЯМР. Вывод об одновременном присутствии в живом растении структур воды двух типов теоретически обосновывается на основе обобщенной кристаллографии с использованием модульного компьютерного дизайна Бульенкова и является важнейшей составляющей концепции квантовой биоэнергетики.

Ключевые слова: растения, вода, цитоплазма, биополимеры, L-диэлькометрия, компьютерный модульный дизайн, квантовая биоэнергетика, метод импульсного ЯМР

DOI: 10.31857/S0044453723010089, EDN: BBQNKU

ВВЕДЕНИЕ

Цитоплазма является главным реакционным пространством любой живой клетки. Именно в цитоплазме, до 70% которой составляет вода, протекает большинство процессов деградации питательных веществ и синтеза структурных компонентов клетки, а также почти весь промежуточный метаболизм: гликолиз, биосинтез жирных кислот и белков и множество других биохимических процессов. Во всех этих процессах принимает участие водная компонента цитоплазмы, и именно состояние воды в ней определяет водный режим клетки, признанно играющий важнейшую роль во всех клеточных физиологических процессах. Не менее важную роль играет межклеточная водная составляющая, состояние воды в которой определяет связь между клетками в цельном растении. Под состоянием воды далее будут пониматься проявляемые водой физико-химические свойства, в свою очередь зависящие от структур-

ной организации водной компоненты растения, как единой целостной системы цитоплазмы и межклеточной среды.

Несмотря на несомненную важность вопроса о структурной организации воды в цитоплазме клетки, соответствующие исследования длительное время проводились крайне ограниченно, поскольку еще в 80-х годах прошлого века в молекулярной биологии “изучение особой роли воды в живых системах” было отнесено к “ложной биофизике” [1] и практически в большинстве научных центров такие исследования были прекращены.

Огромную роль в признании водной компоненты цитоплазмы не просто растворителем, а элементом целостной системы воды, структурированной находящимися в ней клеточными органеллами, биополимерами, молекулами и ионами, сыграли работы Казанской школы физиологов растений, созданной в 30-х годах прошлого сто-

летия в Казанском государственном университете учеником выдающегося биофизика В.В. Лепешкина профессором А.М. Алексеевым. Исследования водного обмена растений в этой научной школе ведутся в КГУ с 60-х годов прошлого века с использованием наиболее мощных физических методов, в том числе — метода импульсного ЯМР, весьма информативного при изучении состояния водной среды живой клетки. Этот метод является также очень удачным в изучении клеточного и организменного водного обмена для живых растений, т.е. без их уничтожения. Результаты проведенных исследований представлены в публикациях этой научной школы, систематизированных в обзоре [2].

Мощным физико-химическим методом, позволяющим получать информацию о структуре водной среды растворов, является метод низкочастотной L-диэлькометрии [3]. Этот метод был нами использован в экспериментах по получению информации об изменении свойств водной среды цитоплазмы растительных клеток и межклеточного пространства живых растений в условиях искусственной засухи, проводимых в Институте аналитического приборостроения (ИАП РАН) совместно с Агрофизическим научно-исследовательским институтом (АФИ) и Физико-техническим институтом им. А.Ф. Иоффе РАН (ФТИ РАН). Полученные результаты, свидетельствующие об одновременном присутствии в живом растении воды с двумя различными типами структурной организации, как оказалось, полностью коррелируют с результатами, изложенными в публикациях Казанской школы фитофизиологов. Это позволяет далее при обсуждении результатов распространить предлагаемую теоретическую модель на обе группы результатов о структурировании воды в растениях, включая данную работу и работы Казанской школы фитофизиологов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования

Объектами исследования физико-химических свойств водной компоненты живой системы, обсуждаемых в данной работе, являлись растения различных видов, различающихся по своей реакции на такие внешние условия, как дефицит воды (искусственная засуха). В качестве объектов использовались листья хлорофитума, лимона и кресс-салата, выращенного в контролируемых условиях.

Метод исследования

Низкочастотная L-диэлькометрия является экспериментальным методом, позволяющим получать достоверную и воспроизводимую струк-

турную информацию об изменениях водной компоненты в любых водных растворах сложного состава [3–5], к которым относится и цитоплазма живых клеток, и структура водной компоненты межклеточного пространства. В диэлькометрии для характеристики растворов, как правило, в качестве параметра, передающего информацию о структурированности водной компоненты, используется тангенс угла диэлектрических потерь ($\operatorname{tg} \delta$). В низкочастотной L-диэлькометрии исследуемый объект в стеклянной пробирке — раствор, подготовленный препарат, цельные растения, насекомые, мелкие животные и т.д. — помещается в соленоид колебательного контура. Измерения проводятся при резонансе контура на заданной частоте электромагнитного поля. При этом измеряемыми параметрами являются добротность Q и емкость C контура в резонансе без пробы (индекс 1) и при введении пробирки с пробой в соленоид L колебательного контура (индекс 2). Далее по величинам $Q_{1,2}$ и $C_{1,2}$ рассчитывается тангенс диэлектрических потерь для этой частоты по формуле $\operatorname{tg} \delta = (Q_1 C_1 - Q_2 C_2) / (Q_1 Q_2 (C_1 - C_2))$ [4]. Методика измерений методом L-диэлькометрии и полученные ранее результаты исследования модельных растворов, как электролитов, так и биологически активных соединений, подробно изложены в [3, 5].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В процессе исследований рассматривались изменение состояния водной компоненты клеток и межклеточной жидкости зеленой массы растений хлорофитума, листьев лимона и кресс-салата, различающихся по своей засухоустойчивости. Для каждого из растений полный цикл измерений проводился трижды. Измерения проводились следующим образом. Зеленая масса свежесрезанных растений взвешивалась, а затем помещалась в пробирку и проводилось измерение спектра $\operatorname{tg} \delta$ в частотном диапазоне 100–600 КГц. После каждого измерения растения извлекались из пробирки и выдерживались на воздухе для подсушивания, после чего потери воды определялись взвешиванием. Затем растения вновь помещались в пробирку и измерение $\operatorname{tg} \delta$ повторялось. Эта процедура выполнялась до полного высыхания растений, которое для кресс-салата составляло не более трех дней, а для листьев хлорофитума — около двух недель.

На рис. 1 приведен участок спектра в диапазоне частот 100–250 КГц, демонстрирующий сложный спектральный состав зависимости тангенса диэлектрических потерь ($\operatorname{tg} \delta$) от частоты, отражающий структурирование молекул воды цитоплазмы клеток зеленой части кресс-салата.

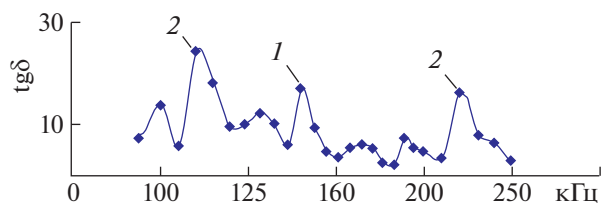


Рис. 1. Типовой спектр тангенса диэлектрических потерь свежей зеленой массы кресс-салата. Обозначения см. текст.

Такие спектры для каждого пучка зеленой массы кресс-салата снимались 7 раз до его полного высыхания по внешнему виду. Высыхание также фиксировалось по отсутствию каких-либо изменений резонанса колебательного контура диэлькометра при внесении в него пробирки с растением. При этом, как показывают эксперименты, набор пиков в спектре в процессе высыхания зеленой массы растения не изменяется ни по числу, ни по положению пиков, хотя сами пики в спектре $\text{tg } \delta$ ведут себя по-разному. Для идентификации этих пиков пока недостаточно данных, но зато отмечено, что пики $\text{tg } \delta$ на частотах 110 КГц и 220 КГц (2), несмотря на высыхание зеленой массы и потерю ею веса, длительное время практически не изменялись по высоте, в то время как пик $\text{tg } \delta$ на частоте 145 КГц (1), вначале несколько возрастал, а затем резко падал еще до окончания полного высыхания. Это позволяет считать, что эти пики относятся к структурам воды разного происхождения.

На рис. 2 представлены две зависимости изменения высоты пиков $\text{tg } \delta$ в спектре при высыхании зеленой массы кресс-салата, отражающие водные структуры этих двух типов. Под индексом 1 показано изменение амплитуды пика на частоте 145 КГц. Ранее этот пик в модельном растворе NaCl [5] был идентифицирован, как пик, соответствующий напряжению сетки водородных связей дистиллированной воды ионом Na^+ . Для исследуемых растений такой пик представляет сумму структур, создаваемых ионом Na^+ в цитоплазме клеток и межклеточной жидкости всех растений в пробирке. Как следует из рисунка, этот пик вначале несколько возрастает, а затем уменьшается по высоте, и при потере более 50% воды практически выходит за пределы измерения. Аналогично ведут себя пики на частотах 190 и 350 КГц, которые по этому признаку можно также отнести к водным структурам, созданным какими-либо ионами.

Индексом 2 на рис. 2 представлено изменение в тех же условиях пиков на частоте 110 КГц. Этот пик практически не изменяется по величине $\text{tg } \delta$

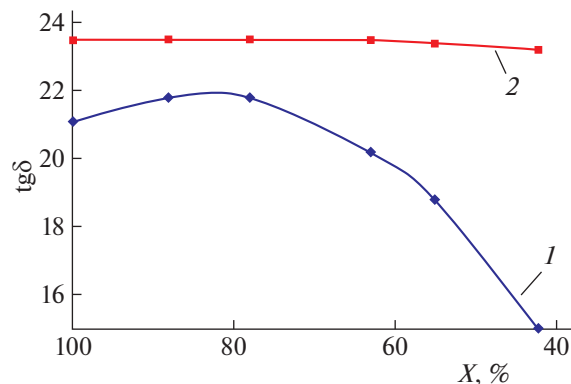


Рис. 2. Изменение величины $\text{tg } \delta$ пиков структур воды, образованных: 1 — ионом Na^+ в "свободной" воде; 2 — структурами биополимеров.

диэлектрических потерь почти до полного высыхания зеленой массы.

Аналогичное поведение структур воды как первого, так и второго типа при высыхании растений отмечалось и для спектров зелени хлорофитума и листьев лимона. Разница между ними заключалась только в скорости уменьшения амплитуды для группы пиков, соответствующих свободной воде, напряженной ионами. При этом для хлорофитума наблюдалось следующее: для листьев, внешне полностью засохших, диэлькометр, тем не менее, показывал наличие воды: в спектре сохранялось несколько пиков, почти не изменившихся по величине. Пучок этих, внешне засохших листьев, был поставлен в воду, и несколько листьев вновь позеленели. После этого в спектре $\text{tg } \delta$ этих листьев вновь появились ранее исчезнувшие пики, относящиеся, как следует из эксперимента, к свободной воде, напряженной ионами.

СРАВНЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ С РЕЗУЛЬТАТАМИ ИССЛЕДОВАНИЙ КАЗАНСКОЙ ШКОЛЫ ФИТОФИЗИОЛОГОВ

Экспериментальные результаты более чем 60-летних исследований состояния и транспорта воды в тканях и клетках растений, полученные на кафедре физиологии растений Казанского государственного университета (КГУ) методом импульсного ЯМР-спиновое эхо, безусловно, представляют собой эксклюзивные данные для интерпретации водного клеточного и межклеточного обмена растений. Метод, использованный в этих исследованиях, отличается высокой чувствительностью к движению частиц на атомно-молекулярном уровне и, кроме того, вследствие низкого уровня воздействия радиочастотного импульсного поля в течение микросекундных отрезков, он практически не нарушает состояния растения [6].

Это определяет его возможности при изучении состояния и транспорта воды в растениях [7]. Большое количество уникальных результатов, полученных в исследованиях при изучении засухоустойчивости растений, изложены в обзоре [2] и состоят в следующем.

1. Показано что во всех живых растениях наблюдаются два состояния спин-спиновой релаксации: короткое и длинное, связанные с особой структурной организацией водной компоненты цитоплазмы.

2. Показано, что в лиофильно высушенных растениях медленная релаксация отсутствует, что позволяет отнести это состояние к свободной воде, а состояние с быстрой релаксацией — к связанной.

3. Установлена прямая зависимость между подвижностью молекул воды и интенсивностью испарения воды, что свидетельствует о влиянии молекулярной динамики воды на ход физиологических процессов.

4. Проведено изучение межклеточного транспорта воды и отмечено исключительно важное значение в связи с его участием в организации сложной сети межклеточных коммуникаций, включая передачу различных сигналов через предполагаемые синапсоподобные контакты [8, 9]. Предложена гипотеза существования двух транспортных каналов — цитоплазматического и вакуолярного, соединяющих в единые надклеточные континуумы соответствующие компартменты соседних клеток.

Как следует из предыдущего раздела, все экспериментальные результаты, полученные в данной работе методом Л-диэлькометрии, полностью коррелируют с результатами, полученными методом ЯМР-спиновое эхо в работах Казанской школы физиологов. Особенно важно совпадение результатов, демонстрирующих существование двух типов водных структур: свободной воды, связанной с процессом испарения, и связанной воды, присутствующей и в клетках, и в листьях растений, где наблюдается организация воды в межклеточных коммуникациях.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как уже отмечалось во введении, жесткое неприятие “особого состояния воды в живом” [1] на многие десятилетия остановило исследования водной компоненты растений, как целостной молекулярно-водной системы, практически прекратив их в большинстве научных центров, занимающихся цитологией. Длительное время даже упоминание о структурировании воды в цитоплазме клеток в статьях, посвященных физиологии клеток, не допускалось. Но уже в 2006 году директор ИХФ РАН академик А.Ю. Цивадзе в

предисловии к коллективной монографии “Структурная самоорганизация в растворах и на границе раздела фаз” писал: “За сравнительно небольшой промежуток времени термин “самоорганизация” по отношению к воде стал одним из наиболее часто используемых в современной науке” [10]. К настоящему времени в ИОНХ РАН проведены фундаментальные теоретические и экспериментальные исследования, посвященные эффекту напряжения сетки водородных связей ионными примесями в водных растворах. В этих исследованиях всесторонне рассмотрено электростатическое структурирование воды ионами, так что этот эффект не требует дополнительного обсуждения [11]. Именно к этому эффекту структурирования следует отнести водную компоненту в цитоплазме клеток растений, по данным ЯМР-спиновое эхо характеризующую, как подвижная “свободная” вода. При этом Л-диэлькометрия показывает, что эту же компоненту цитоплазмы следует характеризовать как водный раствор ионов и нейтральных примесей, в котором сетка водородных связей воды электростатически напряжена примесями, и, прежде всего, ионами.

Иное дело — эффект структурирования воды на гидрофильных центрах биополимеров, имеющий важнейшее физиологическое значение и составляющий одно из основополагающих звеньев биоэнергетики. Этот эффект впервые был обнаружен и описан Д. Александером [12], но в полной мере его стало возможно не только объяснить, но и достаточно надежно предсказать на основе предложенного и обоснованного Н.А. Бульенковым эффекта структурирования жидкой воды в широком диапазоне температур выше температуры фазового перехода. Разработанный Н.А. Бульенковым метод модульного дизайна [13, 14], впервые позволил установить три главных признака, характеризующих структурирование воды на гидрофильных центрах биополимеров, определяющее второе состояние воды в живых клетках. Во-первых, молекулы воды в цитоплазме при температуре, существенно выше температуры фазового перехода воды в лед, самоорганизуются в упорядоченные, но некристаллические структуры. Во-вторых, эти структуры являются энергонапряженными, т.е. их образование и длительное существование и иерархическое наращивание намного лучше происходит при поддержании потоком квантов энергии, идущими от биополимеров. В-третьих, при своем разрушении эти структуры выделяют избыток своей энергии [15, 16]. Именно энергонапряженность водородных связей — неотъемлемое состояние структур жидкой воды, образующихся на биополимерах в клетках, позволяет объяснить многие, ранее не объяснимые экспериментальные факты, наблюдаемые для живых организмов.

Рассматриваемые структуры состоят из фрагментов спиралей 30/11, которые получаются введением определенной диспирации в гексагональный канал структуры кристаллического льда 1h [13]. Из тех закрученных друг за друга смежных спиралей 30/11 была получена стержневая структура, которая, во-первых, может образовывать различные приближения к фракталу; во-вторых, способна путем кооперативного перехода переходить в стержневой фрагмент структуры льда 1h и, в-третьих, выделять при этом запасенную упругую энергию связей, так как является напряженной [15, 16].

В квантовой биоэнергетике живого [17, 18] было предложено считать, что именно подобные фрактальные структуры, образованные молекулами воды, связывающие между собой биополимеры и биомолекулы в цитоплазме живой клетки и между клетками, образуют протяженные молекулярно-водные системы, проходящие через весь живой организм, в данном случае – через все растение. Эта интерпретация полностью совпадает с результатом экспериментов, полученных методом ЯМР-спиновое эхо, представленном ранее под номером 4.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОоды

Таким образом, результаты, полученные методом низкочастотной Л-диэлькометрии высокого разрешения, и дополненные результатом, полученным методом импульсного ЯМР, совместно интерпретированные на основе современных теоретических представлений о структурировании воды ионами (электростатическое напряжение структуры воды) и гидрофильными центрами биополимеров, позволяют сделать следующие общие выводы.

1. Вода в клетках и между клетками растений находится в структурированном состоянии.
2. Во всех живых растениях наблюдаются два состояния структурированной воды: свободное и связанное, характеризующие состояние водной среды живых растений.
3. Отсутствие свободного состояния в лиофильно высушенных растениях, показанное методом спинового эха, и снижение, по мере высыхания растений, величин пиков, относящихся к напряжению сетки водородных связей воды ионами, показанное методом Л-диэлькометрии, позволяет отнести первое состояние к свободной воде, структурированной ионами и другими примесями.
4. Длительное, почти до полного высыхания растения, сохранение неизменными по величине ряда пиков в спектре тангенса диэлектрических потерь позволяет подтвердить их связь с биопо-

лимерами в цитоплазме, и отнести второе состояние структурированной воды в живом к эффекту гидратации биополимеров.

5. Гидратация биополимеров с образованием стержневых энергонапряженных фрактальных кристаллических связей, описанных в работах Н.А. Бульёноква и его учеников, между биополимерами в цитоплазме живых клеток и между клетками может являться полноценной физической моделью при изучении межклеточного транспорта воды и передачи энергетических сигналов в живом организме.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Волькенштейн М.* Физика и биология. М.: Наука, 1980. 152 с.
2. *Хохлова Л.П., Бочкарева М.А.* // Ученые записки Казанского государственного университета 2009. Т. 151. № 4. С. 73.
3. *Галль Л.Н., Максимов С.И., Скуридина Т.С., Галль Н.Р.* // Научное приборостроение. 2016. Т. 26. № 1. С. 12.
4. *Семихина Л.П.* // Там же. 2005. Т. 15. № 4. С. 38.
5. *Галль Л.Н., Бердников А.С., Галль И.Р. и др.* // Там же. 2020. Т. 30. № 2. С. 3.
6. *Анисимова А.В., Раткович С.* Транспорт воды в растениях. Исследования методом импульсного ЯМР. М.: Наука, 1992. 144 с.
7. *Анисимов А.В., Евarestов А.С., Самуилова И.Ф., Гусев Н.А.* // Докл. АН СССР. 1983. Т. 271. № 5. С. 1246.
8. *Великанов Г.А., Волобуева О.В., Опанасюк О.А., Хохлова Л.П.* // Структура и динамика молекулярных систем. М.: 2000. Вып. 7. С. 126.
9. *Великанов Г.А.* // Физиол. растений. 2007. Т. 54. № 5. С. 770.
10. Структурная самоорганизация в растворах и на границе раздела фаз. Серия: Проблемы химии растворов. Отв. редактор – ак. А.Ю. Цивадзе. М.: Изд-во ЛКИ, 2008. 544 с. Предисловие ак. А.Ю. Цивадзе.
11. *Лященко А.К., Новскова Т.А.* // Структурная самоорганизация в растворах и на границе раздела фаз. Серия: Проблемы химии растворов. Гл. 7. С. 417.
12. *Alexander D.M., Krumhansl A.* // Phys. Rev. B. 1986. V. 33. P. 7172.
13. *Бульёнок Н.А.* // Биофизика. 1991. Т. 36. № 2. С. 181.
14. *Бульёнок Н.А.* // Там же. 2005. Т. 50. № 5. С. 620.
15. *Bulienkov N.F., Zheligovskaya E.A.* // Structural Chemistry. 2017. V.28. № 1. P. 75.
16. *Желиговская Е.А., Бульёнок Н.А.* // Биофизика. 2017. Т. 62. № 5. С. 837.
17. *Галль Л.Н., Галль Н.Р.* // Человек и электромагнитные поля. Саров, ИЭФ. 2014. Т. 5. С. 67.
18. *Галль Л.Н.* Физические принципы функционирования материи живого организма. Монография. С.-Петербург: Изд. СПбГПУ, 2014. 400 с.

УДК 538.91

СТРУКТУРНЫЕ МЕХАНИЗМЫ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ ВОДНЫХ ЛЬДОВ II, IV И V В МЕТАСТАБИЛЬНЫЙ ЛЕД Ic ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

© 2023 г. Е. А. Желиговская^{a,*}

^aИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

*e-mail: lmm@phche.ac.ru

Поступила в редакцию 01.06.2022 г.

После доработки 01.06.2022 г.

Принята к публикации 10.06.2022 г.

Предложены модельные структурные механизмы переходов между кристаллическими водными льдами $II \rightarrow Ic$, $IV \rightarrow Ic$ и $V \rightarrow Ic$. Установлено, что при реализации предложенного механизма перехода $II \rightarrow Ic$ сохраняется одна из трех систем бесконечных параллельных цепочек из смежных гексациклов, вытянутых вдоль направления $\langle 0001 \rangle$ льда II; эти цепочки становятся параллельными одному из направлений $\langle 211 \rangle$ льда Ic. При реализации предложенного механизма перехода $V \rightarrow Ic$ сохраняются обе системы бесконечных параллельных цепочек из смежных гексациклов, вытянутых вдоль направлений $[101]$ и $[10\bar{1}]$ льда V; они становятся вытянутыми вдоль двух направлений $\langle 211 \rangle$ льда Ic, параллельных одной из его плоскостей $\{120\}$. Согласно предложенному механизму перехода $IV \rightarrow Ic$, сохраняются гофрированные поверхности из гексациклов. Во всех трех случаях при переходе сохраняется 3/4 всех водородных связей, а 1/4 связей перестраивается. Показано, что структуры льдов II, IV и V состоят из одного и того же структурного элемента, который в случае льда V слегка модифицирован.

Ключевые слова: кристаллические водные льды II, IV и V, фазовые переходы, структурный механизм

DOI: 10.31857/S0044453723010399, **EDN:** BEDKRW

ВВЕДЕНИЕ

Научная деятельность Николая Александровича Бульенкова была посвящена изучению структурных механизмов физико-химических процессов в кристаллических и некристаллических твердых телах [1]. В частности, большое внимание он уделял моделированию возможных структур связанной воды и структурных переходов в них [2–6]. Построенные им модельные параметрические структуры связанной воды соответствуют по метрическим параметрам, симметрии и топологии биомолекулам, кристаллам биомолекул, вирусам, биологическим тканям [2–6]. Кроме того, они могут объединяться друг с другом и образовывать иерархические структуры, так как являются приближениями различного уровня к фрактальным структурам [2, 6]. Относящаяся к этому же классу структур стержневая структура связанной воды способна запасать упругую энергию и выделять ее при кооперативном превращении в стержневой фрагмент структуры льда Ih, причем размеры этой структуры и количество запасенной ею энергии соразмерны тому, что происходит в биологических процессах [5, 6]. Все это позволило Николаю Александрови-

чу высказать и структурно обосновать смелую и оригинальную идею о том, что подобные водные структуры лежат в основе самоорганизации биосистем, так как являются общей системообразующей структурной составляющей биосистем, которая по соразмерности с собой подбирает другие структурные составляющие [2–6].

Н.А. Бульенков предложил модельную структуру и для совершенно другого водного объекта аperiодического строения — областей некристаллического локального порядка в водном аморфном льду низкой плотности [7, 8]. Был построен структурный механизм кооперативной перестройки этой структуры в кристаллические структуры типа вюрцита, сфалерита и их политипов [8].

Переходами между кристаллическими водными льдами Н.А. Бульенков не занимался. Однако изучение возможности взаимных кооперативных превращений структур кристаллических водных льдов позволило бы объяснить на этой основе некоторые особенности кинетики фазовых переходов в водных льдах и возможность перехода в термодинамически неравновесную фазу при заданных условиях перехода.

В настоящее время известно 18 кристаллических фаз водного льда [9, 10]. Во всех них, кроме льда X, существующего при очень высоких давлениях (выше 70 ГПа), молекулы воды сохраняют свою целостность. Наблюдается большое количество переходов между этими кристаллическими фазами [9]. Их можно разделить на два типа: между кристаллическими льдами с одинаковыми кислородными каркасами, когда меняется только степень протонной упорядоченности, и между льдами с разными кислородными каркасами, когда меняется вся структура. Переходы с изменением кислородных каркасов не всегда приводят к образованию фазы, термодинамически стабильной при заданных экспериментальных значениях давления и температуры перехода. Во многих случаях можно предположить, что переходы между кристаллическими льдами имеют кооперативный характер, когда часть молекул воды согласованным образом меняет свои позиции и партнеров по водородным связям, что вызывает изменение всей структуры.

Если водные льды, получаемые при высоком давлении, охладить до температуры ~ 100 К и затем снизить давление до атмосферного, то они могут долго сохраняться в таком закаленном метастабильном состоянии при атмосферном давлении и низких температурах. При последующем нагреве при атмосферном давлении многие из этих льдов сначала превращаются в метастабильный кубический лед Ic, а уже только потом в стабильный гексагональный лед Ih [9]. Недавно было установлено, что во многих случаях это не чистый лед Ic, а политип, в котором некоторые соседние слои из гексагональных циклов соединены по закону гексагональной, а не кубической упаковки [11]. Такой лед был назван лед Isd, как содержащий оба вида состыковки соседних слоев из гексагональных циклов в неопределенном соотношении и порядке (stacking disorder).

До последнего времени считалось, что “наиболее кубический” лед Isd получается нагреванием закаленного льда II при атмосферном давлении или замораживанием нанокпель переохлажденной воды в вакууме (соответственно, 73.3 и 78% состыковок слоев по закону кубической упаковки) [11]. Однако недавно откачиванием газа H_2 из клатратного гидрата водорода с водной составляющей, изоструктурной льду Ic, был получен “чистый” лед Ic без гексагональных состыковок соседних слоев из гексациклов [12]. Также чистый лед Ic был получен нагреванием закаленного льда XVII при атмосферном давлении [10]. Имея в виду это обстоятельство, а также большую кубическую составляющую льда Isd, получаемого из закаленных кристаллических льдов высокого давления нагреванием при атмосферном давлении, далее будем изучать структурные механизмы их переходов в этих условиях именно в лед Ic.

Структурные механизмы переходов закаленных льдов при атмосферном давлении в лед Ic представляют интерес в частности потому, что в этом случае переход происходит в метастабильную фазу Ic, а не в стабильную при условиях перехода фазу Ih. Так как при низких температурах переходов диффузия замедлена, можно предположить, что они происходят по кооперативному структурному механизму. Ранее [13] был описан возможный механизм перехода закаленного льда II в лед Ic, однако оказалось, что это описание неполное. В настоящей работе показано, что структуры льдов II, IV и V состоят из одного и того же структурного элемента, доведено до конца описание структурного механизма перехода $II \rightarrow Ic$ и рассмотрены возможные механизмы переходов $V \rightarrow Ic$ и $IV \rightarrow Ic$.

СТРУКТУРЫ ЛЬДОВ Ic, II, IV и V

Кристаллы льда Ic описываются пространственной группой $Fd\bar{3}m$, их кубическая элементарная ячейка с параметром $a = 6.350$ Å содержит восемь молекул воды [14]. Во льду Ic атомы кислорода занимают позиции атомов C в структуре алмаза. Как и в случае льда Ih, во льду Ic наблюдается полная ориентационная разупорядоченность по возможным положениям протонов воды на водородных связях.

Структура льда II принадлежит к пространственной группе $R\bar{3}c$. Ее ромбоэдрическая элементарная ячейка описывается параметрами $a = 7.78$ Å, $\alpha = 113.1^\circ$ и содержит 12 молекул воды (соответствующие параметры гексагональной ячейки $a_{\text{hex}} = 12.92$, $c_{\text{hex}} = 6.23$ Å, 36 молекул воды) (рис. 1а) [15]. Она состоит из гексагональных каналов (рис. 1б), но эти каналы связаны между собой иначе, чем в структуре Ih, и, в отличие от этой структуры, составлены из чередующихся гексациклов двух типов: гофрированных и более плоских. Соседние каналы сдвинуты друг относительно друга на треть периода вдоль оси c . Структура полностью упорядочена по расположению протонов.

Структура льда IV [16] также принадлежит к пространственной группе $R\bar{3}c$. Ее ромбоэдрическая элементарная ячейка описывается параметрами $a = 7.60$ Å, $\alpha = 70.1^\circ$ и содержит 16 молекул воды (соответствующие параметры гексагональной ячейки $a_{\text{hex}} = 8.74$, $c_{\text{hex}} = 17.05$ Å, 48 молекул воды) [16]. Структура состоит из сильно гофрированных слоев из гексациклов, в которых одна четверть гексациклов “проткнута” связями между молекулами соседних слоев (рис. 1в, 1г) [16]. Во льду IV наблюдается полная ориентационная разупорядоченность по положению протонов.

Структура льда V (рис. 1д) [17] принадлежит к пространственной группе $B2/b$. Ее моноклинная

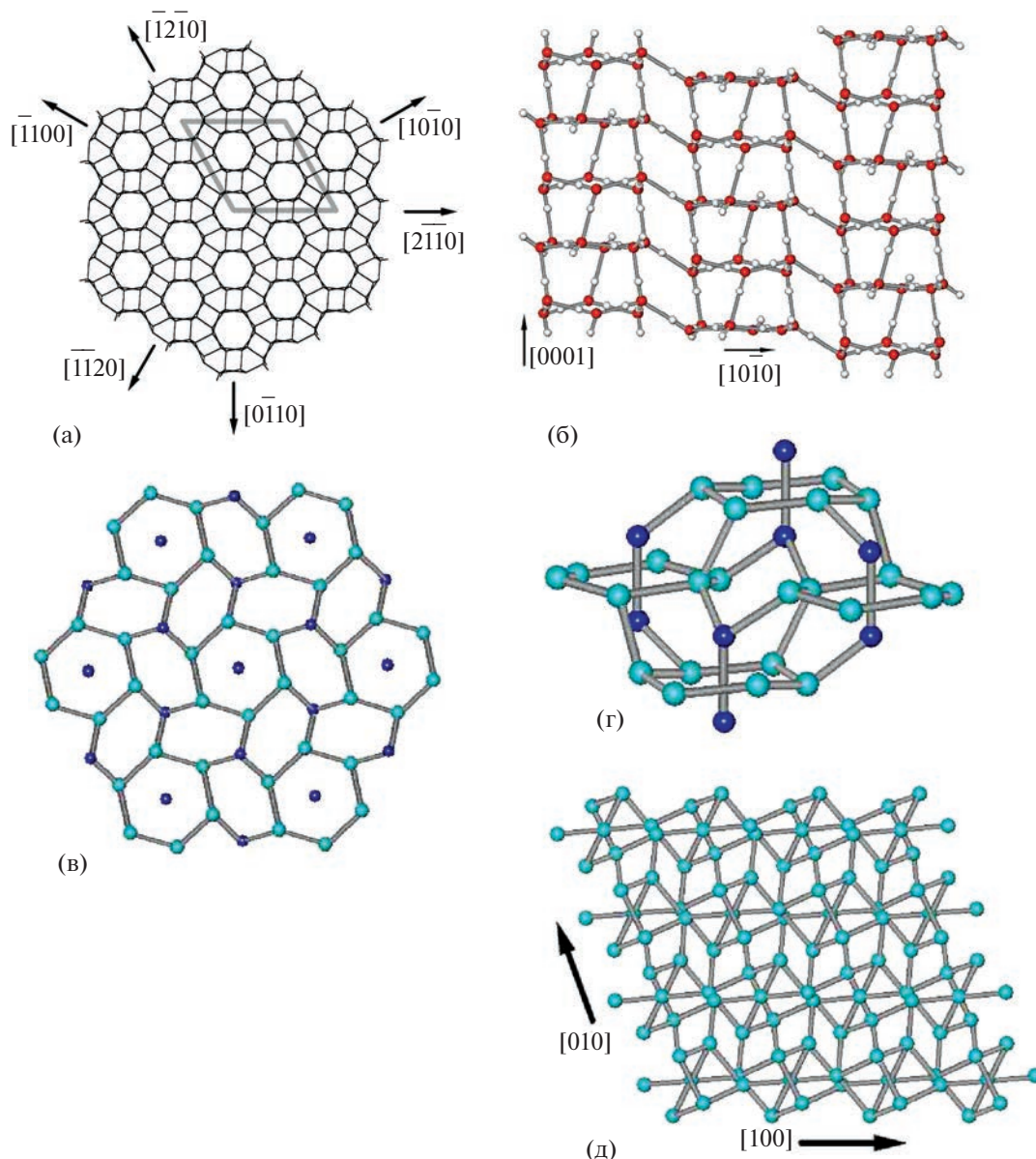


Рис. 1. Структуры льдов II, IV и V. Структура льда II: вид вдоль оси c (а) и в направлении $[10\bar{1}0]$ (б). Лед IV: поверхность из гексациклов, вид вдоль оси c (в); соединение соседних поверхностей из гексациклов (г); кристаллографически различные атомы О показаны разными цветами. Лед V, вид вдоль оси c (д). Положения атомов Н в протоннеупорядоченных льдах IV и V не указаны.

элементарная ячейка описывается параметрами $a = 10.35$, $b = 9.22$, $c = 7.54$ Å, $\gamma = 109.2^\circ$ и содержит 28 молекул воды. Лед V разупорядочен по положению протонов.

Оказалось, что льды II и IV состоят из одного и того же структурного элемента (рис. 2а, 2б), который в этих льдах образует области, протяженные вдоль направлений $\langle 0001 \rangle$ (ось c) льда II (рис. 2г, 2д) и $\langle 11\bar{1} \rangle$ (рис. 2е, 2ж) льда IV. Во льду V этот структурный элемент лишь слегка модифицирован (рис. 2в) и образует аналогичные

области, протяженные вдоль направлений $[101]$ и $[10\bar{1}]$ (рис. 2з–2й).

СТРУКТУРНЫЙ МЕХАНИЗМ ПЕРЕХОДА ЛЬДА II В ЛЕД Ic

В структуре льда II стенки между гексагональными каналами представляют собой полосы из гексациклов в конформации “кресло”, вытянутые вдоль оси c (средняя часть области на рис. 2г). Подобные полосы присутствуют также в структу-

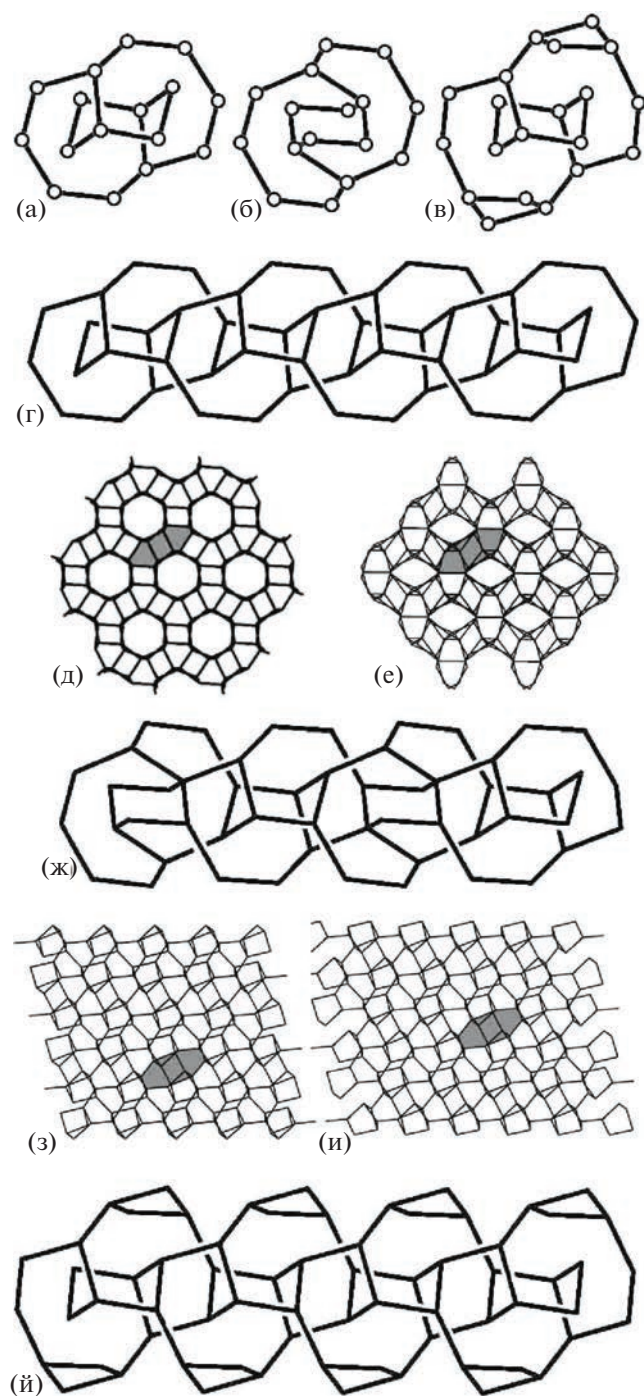


Рис. 2. Льды II, IV и V как состоящие из одного структурного элемента. Общий структурный элемент льдов II и IV в двух ориентациях (а, б) и он же, но слегка модифицированный в структуре льда V (в). Области во льдах II, IV и V, состоящие из этого структурного элемента и вытянутые вдоль направлений $\langle 0001 \rangle$ льда II (г); $\langle 11\bar{1} \rangle$ льда IV (ж) и $[101]$ и $[10\bar{1}]$ льда V (и). Вид на эти области вдоль направления $\langle 0001 \rangle$ льда II (д); $\langle 11\bar{1} \rangle$ льда IV (е) и $[101]$ (з) и $[10\bar{1}]$ (и) в одном и том же фрагменте льда V.

ре льда Ic, где они вытянуты вдоль направлений $\langle 211 \rangle$ этой структуры.

На рис. 3а приведено разбиение структуры льда II на одинаковые области, изображенные на рис. 2г, которые не ограничены по оси c и содержат одинаково ориентированные полосы из гексациклов в конформации кресло. При перестройке некоторых водородных связей в одной из таких областей (см. рис. 3б, 3в) и последующей релаксации эта область переходит во фрагмент структуры льда Ic, изображенный в двух проекциях на рис. 3г и 3д. Из таких фрагментов, сдвигая их, но не меняя их ориентации, можно составить более крупный фрагмент структуры Ic, что и изображено на рис. 4а и 4б.

Таким образом, в структуре льда II можно поворачивать все связи между одинаково ориентированными областями, перестроить каждую такую область во фрагмент структуры льда Ic и соединить эти фрагменты в один большой фрагмент структуры льда Ic. При этом сохраняются 7/12 всех связей структуры льда II, а 5/12 от общего числа связей перестраиваются [13].

Более детальное рассмотрение показывает, что при переходе $II \rightarrow Ic$ может сохраниться также половина связей между соседними одинаково ориентированными областями, вытянутыми вдоль оси c льда II. На рис. 4в, 4г это показано на примере перестройки фрагмента льда II из двух таких связанных между собой соседних областей во фрагмент лед Ic, изображенный на рис. 4а, 4б. Видно, что половина связей между соседними областями сохраняется. Проверено, что во фрагменте льда II, состоящем из многих одинаково ориентированных областей, вытянутых вдоль оси c , сохранение соответствующей половины связей между соседними областями не мешает их согласованному переходу в единый цельный фрагмент льда Ic.

Из рис. 3б, 4в видно, что $2/3$ атомов образуют 3 связи внутри рассматриваемых областей и одну связь между ними, а $1/3$ атомов — 2 связи внутри областей и 2 между ними. Таким образом, на связи внутри областей приходится $(3 \times (2/3) + 2 \times (1/3))/4 = 2/3$, а на связи между областями — $(1 \times (2/3) + 2 \times (1/3))/4 = 1/3$ всех связей. Так как при рассматриваемом механизме перехода $II \rightarrow Ic$ внутри областей сохраняются все связи, кроме двух, т.е. $14/16$ связей внутри областей, а между областями — половина связей, то всего при переходе $II \rightarrow Ic$ сохраняется $(14/16) \times (2/3) + (1/2) \times (1/3) = 3/4$ всех связей исходной структуры, а $(2/16) \times (2/3) + (1/2) \times (1/3) = 1/4$ всех связей перестраивается.

Можно пересчитать сохраняющиеся связи другим способом. На рис. 4в показаны связи области, вытянутой вдоль оси c льда II, только с одной ее соседней такой же областью. Если же учи-

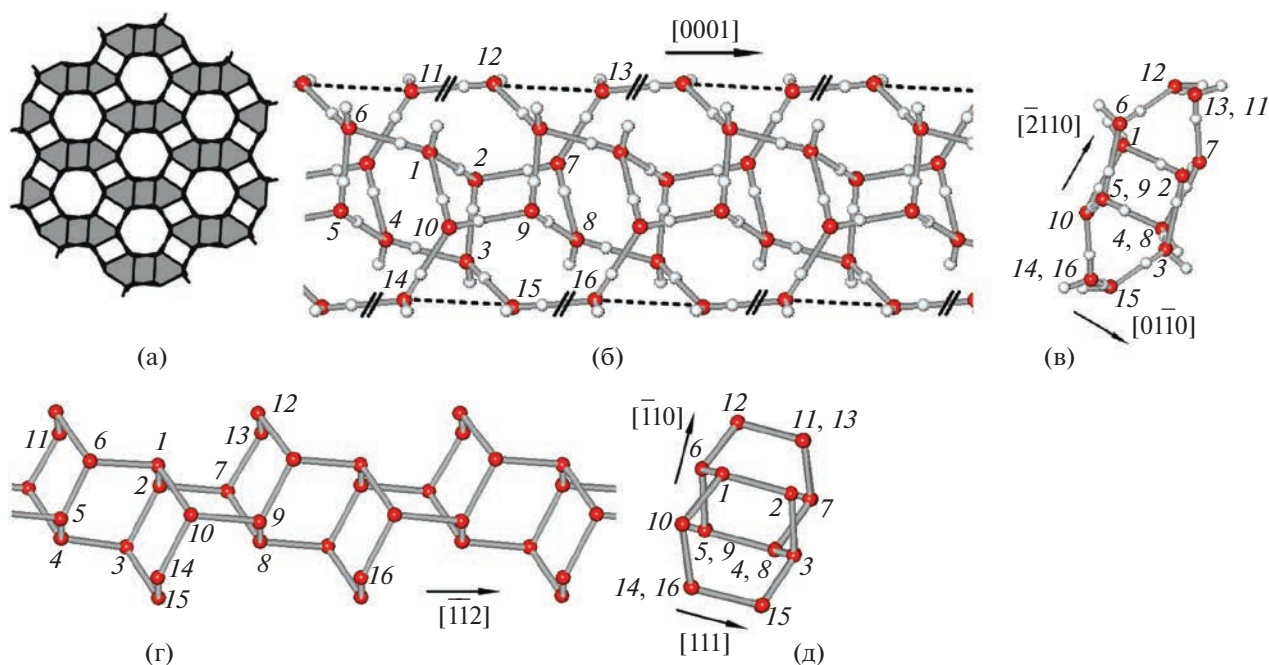


Рис. 3. К переходу $\text{II} \rightarrow \text{Ic}$. Разбиение структуры льда II (вид вдоль оси c) на одинаково ориентированные области, не ограниченные вдоль направления $[0001]$ и содержащие полосы из гексациклов в конформации “кресло” (а). Одна подобная область, вид перпендикулярно $[0001]$ (б) и вдоль $[0001]$ (в). Видна полоса из гексациклов в конформации “кресло”, атомы О двух из них перенумерованы (1–2–3–4–5–6 и 1–2–7–8–9–10); двумя линиями перечеркнуты связи, которые надо разорвать (11–12, 15–16 и аналогичные), а штриховыми линиями обозначены связи, которые надо образовать (12–13, 14–15 и аналогичные) для перехода указанного фрагмента структуры льда II во фрагмент структуры льда Ic. Полученный фрагмент структуры льда Ic, вид перпендикулярно $\langle 112 \rangle$ (г) и вдоль $\langle 112 \rangle$ (д); атомы Н (D) не указаны. На рис. б–д соответствующие атомы О обозначены одинаковыми номерами.

тывать ее связи со всеми четырьмя ее соседними областями, то из рис. 4в можно видеть, что при рассматриваемом механизме перехода $\text{II} \rightarrow \text{Ic}$ у одной трети всех атомов сохраняется все четыре связи, у еще одной трети – три и у последней трети – две связи, то есть всего сохраняется $(4/3 + 3/3 + 2/3)/4 = 3/4$ связей.

Так как в структуре льда II есть три различных ориентации полос с гексациклами в конформации “кресло”, а в структуре Ic нет оси симметрии третьего порядка вдоль направлений $\langle 211 \rangle$, то при рассмотренном кооперативном механизме перехода $\text{II} \rightarrow \text{Ic}$ из монокристалла льда II может получаться текстура из нано- или микрокристаллов льда Ic с направлением $\langle 112 \rangle$, параллельным оси c исходного монокристалла II.

СТРУКТУРНЫЙ МЕХАНИЗМ ПЕРЕХОДА ЛЬДА V В ЛЕД Ic

Как видно из рис. 2з, 2и, смежные области, протяженные вдоль $[101]$, образуют слои, параллельные плоскости (010), которые чередуются с аналогичными слоями из таких же смежных областей, но протяженных вдоль $[10\bar{1}]$. Толщина этих слоев, измеренная не перпендикулярно по-

верхности слоя, а вдоль оси $[010]$, равна $b/2$, где b – период вдоль этой оси.

Плоскостями (010) структуру льда V можно разбить также на одинаковые слои толщиной b , содержащие смежные области, протяженные вдоль $[101]$, или на такие же слои, но содержащие смежные области, протяженные вдоль $[10\bar{1}]$ (рис. 5а). На рис. 5б изображен один такой слой. Показано, какие связи нужно в нем разорвать, чтобы он мог перейти в слой со структурой Ic. Все эти связи напряжены, так как принадлежат четырех- и гофрированным пятизвенным циклам. После разрыва этих связей, образования новых связей, указанных на рис. 5б, и последующей релаксации слоев льда V, параллельной плоскости (010), перейдет в слой льда Ic, параллельный плоскости $\{210\}$ структуры Ic (рис. 5в). При этом станет возможным образование недостающих связей в полученном фрагменте льда Ic.

При подобном механизме перехода фрагмента льда V, состоящего из нескольких слоев, таких как изображен на рис. 5б, во фрагмент льда Ic перестройки связей между атомами соседних слоев не требуется, что установлено непосредственной проверкой. При этом сохраняются цепочки из гексациклов, и лежащие внутри слоев (голубые

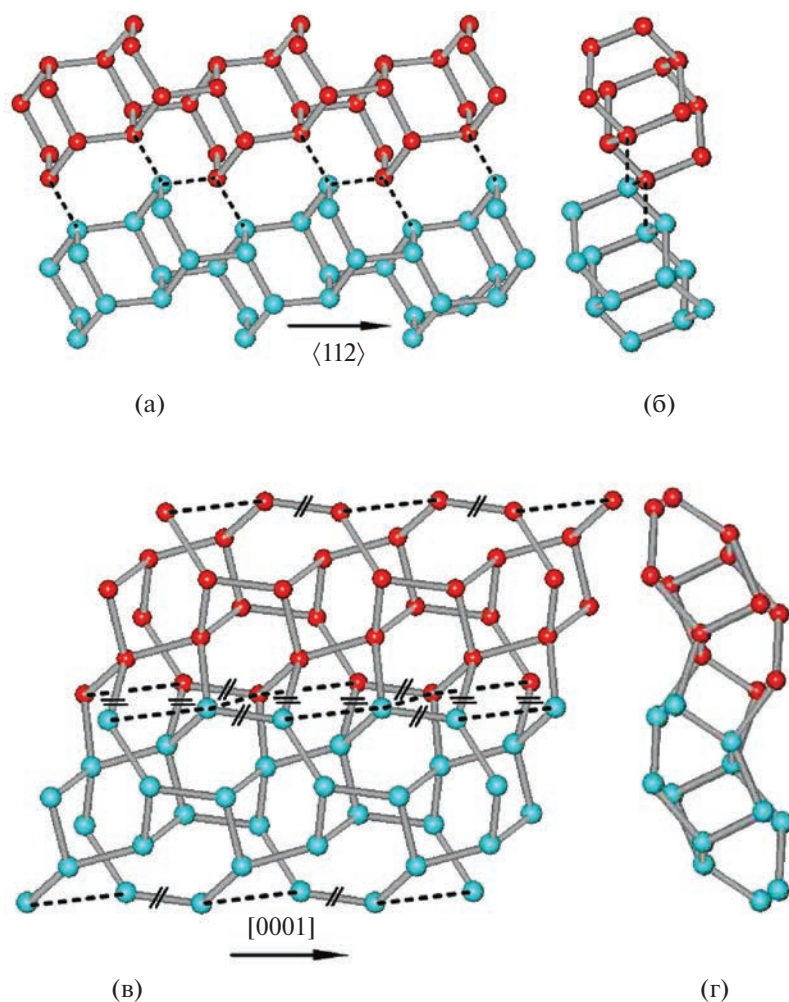


Рис. 4. Объединение двух фрагментов структуры льда Ic в ее более крупный фрагмент, вид перпендикулярно (а) и вдоль (б) $\langle 112 \rangle$. Получение этого фрагмента льда Ic из двух соседних одинаково ориентированных областей льда II, параллельных его оси c , вид перпендикулярно (в) и вдоль (г) $[0001]$. Атомы одной области закрашены красным цветом, а другой – синим. Связи, которые при этом переходе разрываются, зачеркнуты штрихами; образующиеся связи обозначены штриховыми линиями; атомы водорода не указаны.

атомы на рис. 5), и состоящие из граничных атомов соседних слоев (красные и синие атомы на рис. 5).

Легко посчитать долю связей, которые необходимо перестроить при данном механизме перехода в лед Ic. На рис. 5б около каждого из 14 атомов, представляющих собой повторяющийся фрагмент слоя льда V, подписано число сохраняющихся водородных связей (с учетом сохраняющихся водородных связей между слоями). Два атома кислорода сохраняют две водородные связи, 10 – три связи и еще два – четыре связи. Всего на атом сохраняется $(1/4)(2 \times 2 + 10 \times 3 + 2 \times 4)/14 = 21/28 = 3/4$ связей, как и при переходе $\text{II} \rightarrow \text{Ic}$, рассмотренном выше. Одна четверть связей перестраивается.

Угол между направлениями $[101]$ и $[10\bar{1}]$, вдоль которых вытянуты цепочки из гексациклов во

льду V, составляет $\sim 72^\circ$. Плоскость (010) , в которой лежат направления распространения цепочек, переходит в одну из плоскостей $\{210\}$ льда Ic (рис. 5в), а направления цепочек из гексациклов во льду Ic становится $\langle 211 \rangle$. В плоскости, например, (210) льда Ic могут находиться только два направления $\langle 211 \rangle$: $[\bar{1}21]$ и $[\bar{1}2\bar{1}]$, угол между которыми равен $\arccos(2/3) \approx 48^\circ$. Таким образом, при переходе угол между направлениями двух систем цепочек изменяется с 72° до 48° .

СТРУКТУРНЫЙ МЕХАНИЗМ ПЕРЕХОДА ЛЬДА IV В ЛЕД Ic

Решающим фактором в предложенных структурных механизмах переходов $\text{II} \rightarrow \text{Ic}$ и $\text{V} \rightarrow \text{Ic}$ является наличие фрагментов льда Ic (бесконечных непрерывных цепочек из смежных гексациклов)

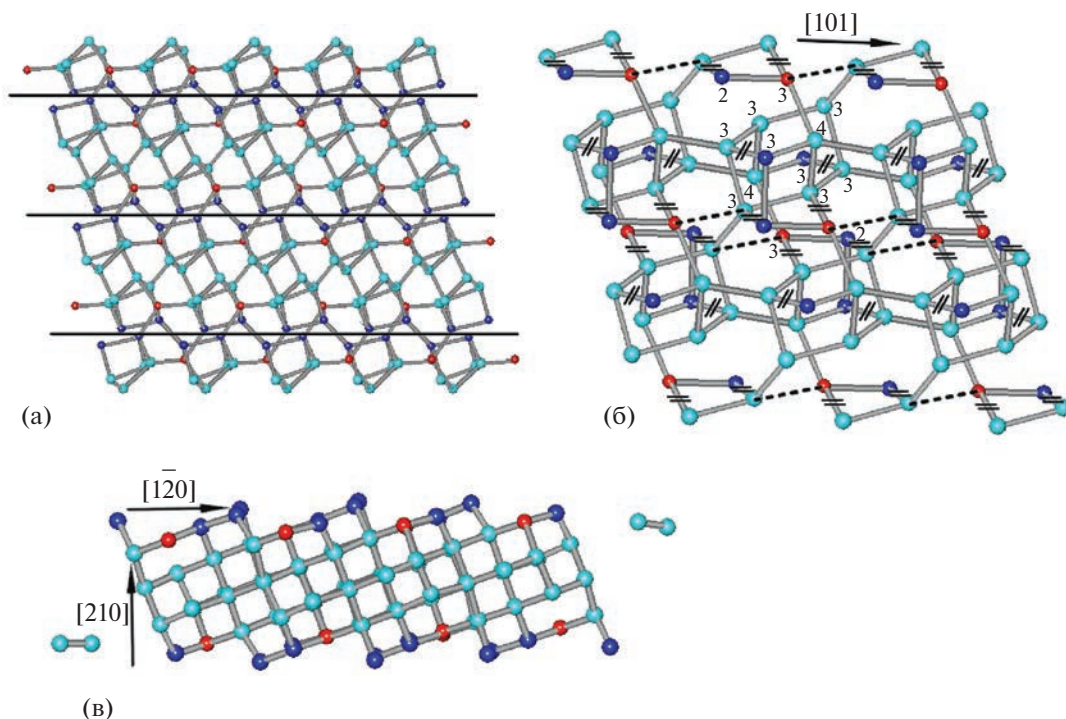


Рис. 5. Переход V $\rightarrow$ Ic. Разбиение структуры льда V (вид вдоль [101]) на слои, параллельные плоскостям (010), содержащие смежные области, протяженные вдоль [101] (а). Один такой слой, вид вдоль [010] (б). Двумя линиями перечеркнуты связи, которые надо разорвать, а штриховыми линиями обозначены связи, которые надо образовать, чтобы указанный фрагмент структуры льда V сложился во фрагмент структуры льда Ic с последующим образованием недостающих связей. Полученный фрагмент льда Ic, вид вдоль [001] (в). Голубым цветом обозначены атомы кислорода, образующие водородные связи только внутри слоя, красным и синим — имеющие водородные связи с атомами соседних слоев; атомы водорода не указаны.

в областях, протяженных вдоль направлений $\langle 0001 \rangle$ (оси c) льда II (рис. 2г, 2д) и $\langle 101 \rangle$ льда V (рис. 2з–2й). В аналогичных областях льда IV, протяженных вдоль его направлений $\langle 11\bar{1} \rangle$ (рис. 2е, 2ж), подобные цепочки из смежных гексациклов отсутствуют, так как эти области состоят из одного структурного элемента, но в двух различных ориентациях (рис. 2а, 2б). Поэтому структурный механизм перехода IV $\rightarrow$ Ic, видимо, отличается от структурных механизмов переходов II $\rightarrow$ Ic и V $\rightarrow$ Ic.

Лед IV состоит из гофрированных поверхностей из искаженных гексациклов (рис. 1в), параллельных $\{111\}$. Они топологически эквивалентны поверхностям из гексациклов во льдах Ic (параллельных $\{111\}$) и Ih (параллельных $\{0001\}$). В [16] описан способ перестройки структуры льда Ic в структуру льда IV с сохранением всех связей внутри таких параллельных гофрированных поверхностей и перестройкой всех связей между ними. Для такой перестройки сначала разрываются все связи между параллельными гофрированными поверхностями из гексациклов, эти поверхности выворачиваются наизнанку (выпуклости становятся впадинами и наоборот), а затем образуются

новые связи между поверхностями. При этом одна четверть из них “протыкает” гексациклы соседних поверхностей и образует связи между несоседними поверхностями, а гексациклы поверхностей, не “проткнутых” такими связями, искажаются, чтобы было возможно образовать связи между соседними гофрированными поверхностями.

Отметим, что если все новые связи будут не с соседними поверхностями, а будут “протыкать” их через гексациклы, то получится структура льдов VII и VIII.

По-видимому, переход IV $\rightarrow$ Ic происходит по такому же механизму, но в обратном порядке: сначала рвутся связи между гофрированными поверхностями (в структуре льда IV они самые длинные), затем искаженные гексациклы приобретают правильную форму, поверхности выворачиваются наизнанку и образуются новые связи между ними, соответствующие структуре Ic. При этом в структуре сохраняется 3/4 связей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, предположено, что переходы между кристаллическими фазами могут быть ко-

оперативными, когда согласованно изменяются положения атомов структуры и некоторые связи между ними. Это представление оказалось весьма плодотворным для описания возможных структурных механизмов переходов в водных системах.

Ранее были рассмотрены подобные кооперативные структурные механизмы переходов ограниченной области локального порядка в аморфном льду низкой плотности в лед Ic и одномерной стержневой структуры (одномерного кристалла конечной толщины) в стержневой фрагмент льда Ih. Концепция кооперативных структурных механизмов переходов оказалась плодотворной и для описания переходов между трехмерными кристаллическими структурами, что показано в настоящей работе на примере переходов закаленных льдов II, IV и V в метастабильный лед Ic при атмосферном давлении.

Структуры льдов II, IV и V состоят из одного и того же структурного элемента, слегка модифицированного в случае льда V. Из этого элемента образованы области, протяженные вдоль направлений $\langle 0001 \rangle$ (ось *c*) льда II, $\langle 11\bar{1} \rangle$ льда IV и $\langle 101 \rangle$ льда V. Во льдах II и V эти области содержат бесконечные цепочки из смежных гексациклов, такие же, как и во льду Ic вдоль направлений $\langle 211 \rangle$ этой структуры. Во льду IV в аналогичных областях, протяженных вдоль направлений $\langle 11\bar{1} \rangle$, подобные цепочки из гексациклов отсутствуют.

При реализации построенных модельных кооперативных структурных механизмов в случае перехода II $\rightarrow$ Ic сохраняется одна из трех систем параллельных подсистем бесконечных цепочек из смежных гексациклов, а в случае перехода V $\rightarrow$ Ic сохраняются обе системы бесконечных цепочек из смежных гексациклов. В случае перехода IV $\rightarrow$ Ic сохраняются гофрированные поверхности из гексациклов. Во всех трех случаях при переходе сохраняется 3/4 всех водородных связей, а 1/4 связей перестраивается.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Памяти Н.А. Бульenkova // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 6. С. 917.
2. Бульenkov H.A. // Биофизика. 1991. Т. 36. № 2. С. 181.
3. Бульenkov H.A. // Там же. 2005. Т. 50. № 5. С. 934.
4. Бульenkov H.A. // Кристаллография. 2011. Т. 56. № 4. С. 729.
5. Bulienkov N.A., Zheligovskaya E.A. // Struct. Chem. 2017. V. 28. № 1. P. 75.
<https://doi.org/10.1007/s11224-016-0837-3>
6. Zheligovskaya E.A., Bulienkov N.A. // Physics of Wave Phenomena. 2021. V. 29. No. 2. P. 141.
<https://doi.org/10.3103/S1541308X21020163>
7. Бульenkov H.A. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 284. № 6. С. 1392. (Физическая химия)
8. Желиговская Е.А., Бульenkov H.A. // Кристаллография. 2008. Т. 53. № 6. С. 1126.
9. Желиговская Е.А., Маленков Г.Г. // Успехи химии. 2006. Т. 75. № 1. С. 64.
10. del Rosso L., Celli M., Grazzi F. et al. // Nature Materials. 2020. V. 19. P. 663.
<https://doi.org/10.1038/s41563-020-0606-y>
11. Salzmann C.G. // J. Chem. Phys. 2019. V. 150. P. 060901 (1–10).
<https://doi.org/10.1063/1.5085163>
12. Komatsu K., Machida S., Noritake F. et al. // Nature Communications. 2020. V. 11. P. 464 (1–5).
<https://doi.org/10.1038/s41467-020-14346-5>
13. Желиговская Е.А. // Кристаллография. 2015. Т. 60. № 5. С. 779.
14. Kamb B. // Sci. 1965. V. 150. P. 205.
<https://doi.org/10.1126/science.150.3693.205>
15. Kamb B. // Acta Cryst. 1964. V. 17. P. 1437.
<https://doi.org/10.1107/S0365110X64003553>
16. Engelhardt H., Kamb B. // J. Chem. Phys. 1981. V. 75. P. 5887.
<https://doi.org/10.1063/1.442040>
17. Kamb B., Prakash A., Knobler C. // Acta Cryst. 1967. V. 22. P. 706.
<https://doi.org/10.1107/S0365110X67001409>

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СПЕЧЕННЫХ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ, АРМИРОВАННЫХ ЧАСТИЦАМИ АМОРФНОГО БОРА

© 2023 г. И. Н. Лукина^а, О. П. Черногорова^{а,*}, Е. И. Дроздова^а, Е. А. Екимов^б

^аИнститут металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия

^бИнститут физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина, Москва, Троицк, Россия

*e-mail: tchern@imet.ac.ru

Поступила в редакцию 31.05.2022 г.

После доработки 31.05.2022 г.

Принята к публикации 10.06.2022 г.

Металломатричные композиционные материалы (КМ), армированные частицами бора, синтезируются при давлении 8 ГПа и температурах 500–1000°C из порошков аморфного бора и металла (Ni, Ti). Установлено, что аморфный бор при синтезе кристаллизуется при температурах выше 800°C, частицы аморфного бора характеризуются твердостью ~30 ГПа, модулем упругости при индентировании до 270 ГПа, упругим восстановлением более 60%. Исследованы закономерности образования боридов при высокobarическом синтезе. Показано, что износостойкость КМ Ni–В, синтезированного при 600°C, увеличивается более чем в 30 раз по сравнению с износостойкостью чистого никеля; армирование титана 30% аморфного бора повышает износостойкость более чем на два порядка, но коэффициент трения КМ снижается незначительно.

Ключевые слова: композиционные материалы, аморфный бор, термобарический синтез, кристаллизация, твердость, трибологические свойства

DOI: 10.31857/S0044453723010193, **EDN:** BCKIXS

Элементарный бор, благодаря его уникальным свойствам (низкой плотности, высокой твердости, высокой химической и термической стойкости), рассматривается как перспективный материал, способный работать в экстремальных условиях абразивного износа, при высоких механических нагрузках, а также в химически активных средах. Обнаружение в боре эффекта самосмазывания благодаря его окислению на воздухе и образованию твердой смазки – борной кислоты – делает бор перспективным материалом триботехнического назначения [1]. Несмотря на востребованность бора как конструкционного материала, задача его получения в виде объемных образцов с высокими механическими свойствами до настоящего времени остается нерешенной. Высокая хрупкость бора, особенно в кристаллической форме, препятствует его применению на практике.

Создание мелкозернистой структуры методом спекания могло бы повысить трещиностойкость бора, но из-за направленного характера жестких ковалентных связей, низкой поверхностной энергии и низкой диффузионной подвижности бора в структурах с локальным икосаэдрическим порядком задача спекания бора становится чрезвычайно сложной [2, 3]. Уплотнения прессовок

кристаллического бора при спекании в вакууме не происходит вплоть до температуры плавления ~2370 К [2]. Частицы бора не обнаруживают сцепления между собой даже после прессования взрывом до почти теоретической плотности [3]. Уплотнение бора наблюдали [4] в процессе горячего прессования при давлениях ~40 МПа и температурах ~2100 К, однако, полученные образцы не были должным образом охарактеризованы: данные по микроструктуре и механическим свойствам образцов в работе представлены не были. Спеканием аморфного бора при давлениях 2–8 ГПа и температурах 750–1050 К удалось получить плотные образцы без трещин с сохранением исходной структуры [5, 6]. Изотропность механических свойств аморфного бора делает его особенно привлекательным в качестве конструкционного материала. Высокая твердость и высокие модули упругости полученных образцов свидетельствуют о прочном сцеплении частиц аморфного бора после спекания. Однако кристаллизация аморфного бора под давлением при температурах спекания выше 1300 К приводила к появлению многочисленных трещин в образцах, образцы легко разрушались при шлифовке.

Проблема хрупкости керамических материалов в целом и бора в частности может быть решена созданием металломатричных композиционных материалов [7, 8]: с одной стороны, в дисперсной фазе керамического наполнителя уменьшается вероятность образования дефектов, а с другой стороны, создание сжимающих напряжений в хрупких фазах препятствует зарождению в них критической трещины. В разработке углеродсодержащих композиционных материалов и в моделировании структуры армирующей фазы, полученной из фуллеренов путем термобарического синтеза, деятельное участие принимал Николай Александрович Бульенков [8]. Для аморфного бора, полученного в виде волокон, наблюдали колоссальное улучшение гибкости и прочности на разрыв [9] благодаря созданию сжимающих напряжений в поверхностном слое волокон в процессе их получения [10]. Это позволяет надеяться на то, что при получении композиционных материалов на основе металлической матрицы с аморфным бором в качестве армирующей дисперсной фазы могут быть реализованы условия наследования уникальных физико-механических свойств бора.

Цель настоящей работы — термобарический синтез объемных образцов аморфного бора и композиционных металломатричных материалов с армирующими частицами аморфного бора, а также сравнительное исследование их микроструктуры, трибологических и механических свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Агрегаты (размером <10 мкм) наночастиц аморфного бора в смеси с порошками титана и никеля размером 6–12 и 3–5 мкм, соответственно, а также без металла спекали при давлении (P) 8 ГПа и при температурах (T) в диапазоне от 500 до 1000°C с использованием камер высокого давления “тороид-15”. Порошки в виде таблеток, предварительно спрессованных под давлением менее 1 ГПа, помещали внутрь нагревателя в центральную часть с целью снижения градиента температуры по образцу в процессе последующего спекания. Под давлением образцы нагревали с фиксированной скоростью до 100 К/мин до заданной температуры пропусканием тока через нагреватель. Продолжительность спекания при фиксированных параметрах P и T составляла 30–40 с. Давление в камерах высокого давления определяли при комнатной температуре по изменению электросопротивления реперных материалов Вi и Sn при фазовых переходах под давлением. Температуру в ячейке высокого давления определяли по показаниям хромель-алюмелевой термопары. Спаи термопары располагали в центре образца или на внешней стенке графитового

нагревателя на середине его высоты. Получали образцы в виде таблеток диаметром 5 мм и высотой 2–3 мм. Измерение физико-механических свойств (ГОСТ Р 8.748–2011) проводили с помощью динамического микротвердомера DUN-211 (Shimadzu, Япония). Триботехнические испытания образцов КМ проводили на установке UMT-3MO фирмы CETR по схеме палец–диск с круговым движением.

Обработка порошка аморфного бора давлением 8 ГПа при 600–1000°C позволила получить компактные беспористые образцы. Рентгеновские дифрактограммы образцов, синтезированных при температурах 600–800°C, содержат размытые максимумы в области дифракционных рефлексов кристаллического бора, что свидетельствует об их аморфном состоянии. Образцы, синтезированные при 1000°C, частично кристаллизованы, на что указывает появление острых пиков кристаллического бора с ромбоэдрической решеткой ($R\bar{3}m$, $a = 4.91 \text{ \AA}$, $c = 12.57 \text{ \AA}$) на фоне размытых максимумов аморфного бора (рис. 1).

Для получения композиционных материалов (КМ), армированных частицами аморфного бора, выбраны матрицы из металлов, сильно различающихся по температурным интервалам образования боридов: никель, образующий бориды в диапазоне температур синтеза 500–1000°C, и титан, у которого образование боридов в условиях синтеза маловероятно [11].

На рентгеновских дифрактограммах КМ Ni–B, полученных с 10 мас. % аморфного бора, интенсивность рефлексов бора незначительна по сравнению с таковой рефлексов матричного металла и боридов (рис. 2). По мере повышения температуры синтеза фазовый состав КМ Ni–B меняется вследствие реакционного взаимодействия между металлом и бором: образуются бориды с более высоким содержанием бора, а при 800°C уже наблюдаются только бориды, на образование которых расходуются все частицы бора (рис. 2). Синтез при 1000°C приводит фазовый состав КМ Ni–B ($\text{Ni}_2\text{B} + \text{Ni}_4\text{B}_3$) в соответствие с равновесной диаграммой состояния Ni–B [11].

В КМ Ni–B после синтеза при низких температурах наблюдается дисперсная структура с однородным распределением фазы аморфного бора (рис. 3), поскольку при получении КМ на основе Ni исходные порошки металла и аморфного бора были подвергнуты тщательному перемешиванию и измельчению. Поверхность разрушения КМ Ni–B, синтезированного при 600°C, демонстрирует раковистый излом частиц бора, типичный для аморфных материалов.

В КМ на основе Ti, синтезированных при 800°C из смесей, содержащих 10, 20 и 30 мас. % аморфного бора, согласно результатам рентгенофазового анализа, бориды титана отсутствуют.

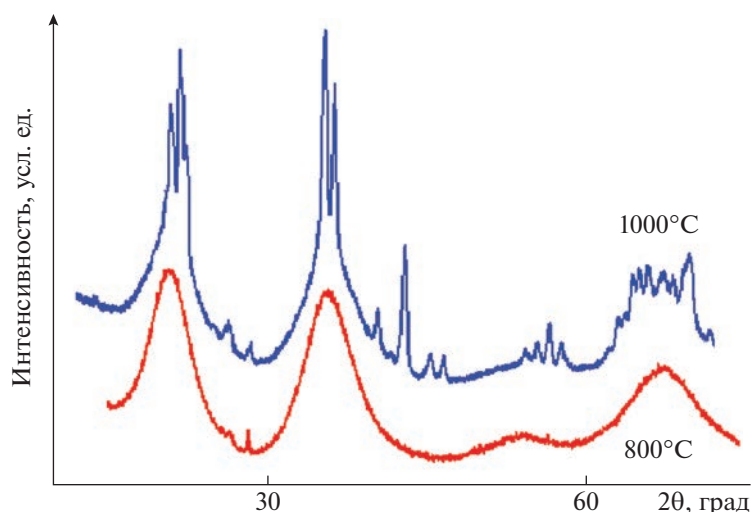


Рис. 1. Дифрактограммы образцов бора, синтезированных под давлением 8 ГПа при разных температурах.

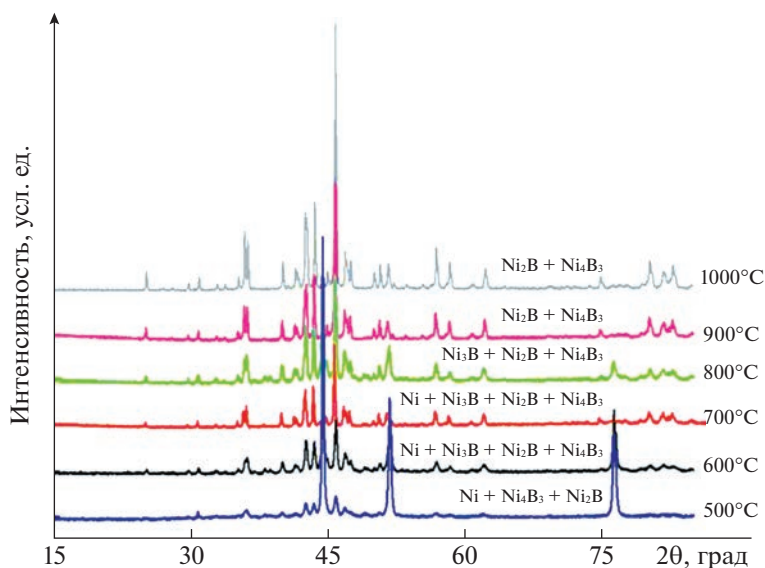


Рис. 2. Дифрактограммы КМ из смеси Ni—10 мас. %, синтезированных под давлением 8 ГПа при разных температурах.

Это позволяет в КМ Ti—В полностью сохранить бор в виде сплошной сетки включений второй фазы, которые равномерно распределены в структуре. Доля таких включений возрастает с повышением содержания аморфного бора.

Значения твердости H_{IT} , модуля упругости при индентировании E_{IT} и упругого восстановления при индентировании η_{IT} для объемных образцов бора и армирующих частиц в КМ приведены в табл. 1. Сравнение этих результатов показывает, что частичная кристаллизация аморфного бора не приводит к существенному изменению свойств. Следует отметить достаточно высокие значения упругого восстановления бора (>60%).

Отношение твердости к модулю упругости образцов и частиц бора имеет довольно высокие значения (>0.1), что показывает их перспективность для триботехнического применения [12].

Испытания на абразивную износостойкость показали чрезвычайно низкую интенсивность изнашивания у образцов чистого бора (табл. 3), при этом они практически не имеют микроскопически видимых следов износа. Коэффициент трения таких образцов достаточно низкий (0.26). Износостойкость КМ Ni—В, синтезированного при 600°C, благодаря армированию твердыми частицами аморфного бора увеличивается более чем в 30 раз по сравнению с таковой чистого никеля (рис. 4). Однако при повышении температуры

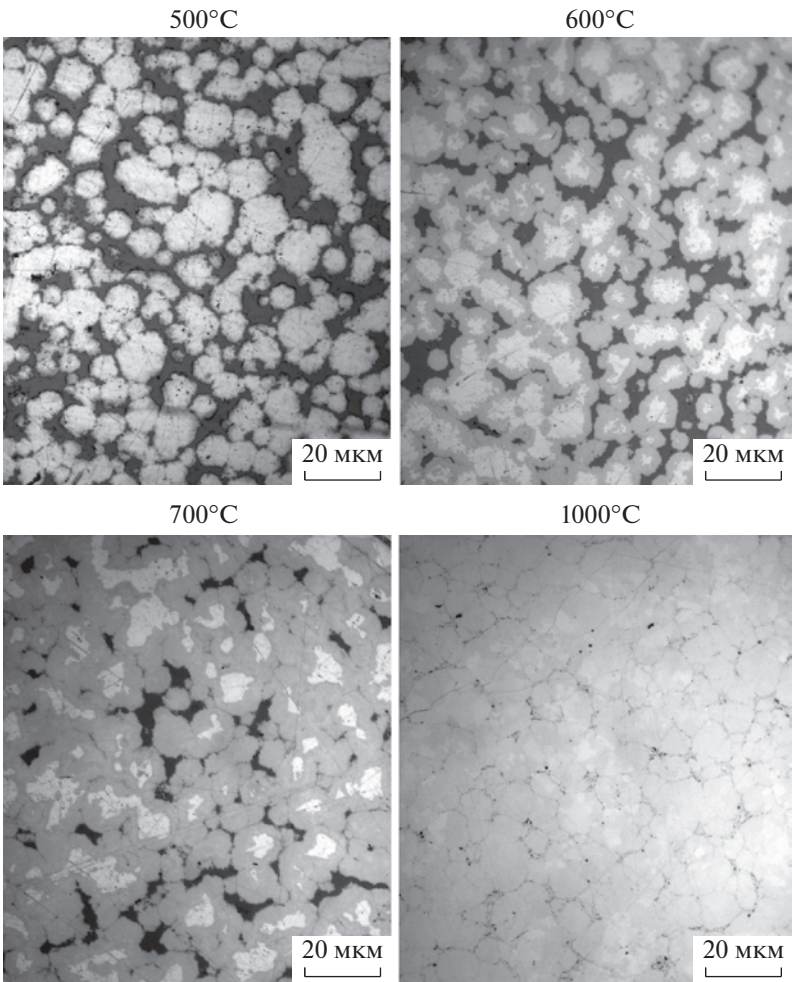


Рис. 3. Влияние температуры синтеза на микроструктуру КМ Ni-B.

синтеза от 500–600°C до 1000°C КМ системы Ni–B демонстрируют значительное (в 15–20 раз) повышение интенсивности изнашивания (рис. 4), что обусловлено растворением дисперсных включений аморфного бора с образованием боридов

никеля. Износостойкость КМ на основе Ti при повышении содержания бора от 10 до 30% возрастает в 7 раз и превышает износостойкость чистого титана более чем на два порядка величины (табл. 2). Коэффициент трения при армировании

Таблица 1. Механические характеристики (твердость индентирования H_{IT} , модуль индентирования E_{IT} и упругое восстановление $\eta_{IT} = W_{elast}/W_{total}$, где W_{elast} и W_{total} – упругая и полная работа индентирования, соответственно) образцов бора и КМ, полученных при разных температурах синтеза T

Образец	T , °C	H_{IT} , ГПа	E_{IT} , ГПа	η_{IT} , %
B	630	30.1	227	65.4
B	700	31.7	229	67.1
B	800	30.8	240	65.6
B	1000	32.5	257	64.8
Ni–B	500	29.1	274	61
Ti–B	800	32.4	274	61

Таблица 2. Трибологические характеристики образцов аморфного бора, титана и КМ на основе Ti, армированных частицами аморфного бора

Образец	Интенсивность изнашивания, мг/м	Коэффициент трения
100% B	0.003	0.26
100% Ti	2.5	0.79
Ti + 10% B	0.15	0.60
Ti + 20% B	0.04	0.67
Ti + 30% B	0.02	0.66

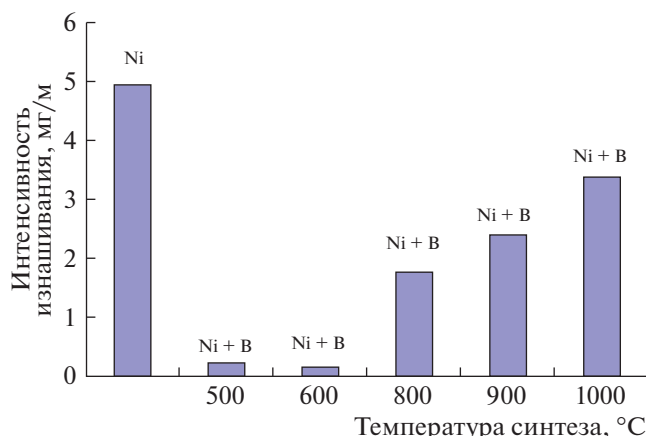


Рис. 4. Влияние температуры синтеза на интенсивность изнашивания КМ Ni–B. Для сравнения приведен результат для чистого никеля.

титана аморфным бором снижается незначительно (от 0.79 до 0.66).

Таким образом, методом высокотемпературного (500–1000°C) синтеза под давлением 8 ГПа получены компактные образцы аморфного бора в виде макроскопических таблеток и микроскопических частиц, армирующих композиционные материалы (КМ) на основе Ni и Ti. Повышение температуры синтеза сопровождается кристаллизацией аморфного бора в интервале температур 800–1000°C. По мере повышения температуры синтеза фазовый состав КМ Ni–B меняется вследствие реакционного взаимодействия между металлом и бором: образуются бориды с более высоким содержанием бора. Образцы и частицы аморфного бора демонстрируют высокие значения твердости ($H_{IT} = 27–33$ ГПа), модуля упругости ($E_{IT} = \sim 200–300$ ГПа) и отношения работы упругой деформации к общей работе деформации при индентировании ($\eta_{IT} > 60\%$). Благодаря армированию твердыми частицами аморфного бора

износостойкость КМ Ni–B, синтезированного при 600°C, увеличивается более чем в 30 раз по сравнению с износостойкостью чистого никеля. Износостойкость КМ Ti–B при повышении содержания бора от 10 до 30% возрастает в 7 раз и более чем на два порядка превышает износостойкость чистого титана.

Работа выполнена в рамках государственного задания 075-00715-22-00.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shah F.U., Glavatskih S., Antzutkin O.N.* // Tribol. Lett. 2013. V. 51. № 3. P. 281.
<https://doi.org/10.1007/s11249-013-0181-3>
2. *German R.M., Mar R.W., Hastings J.C.* // Ceram. Bull. 1975. V. 54. № 2. P. 178.
3. *Kalanadze G.I., Shalamberidze S.O., Peikrishvili A.B.* // J. Solid State Chem. 2000. V. 154. P. 194.
<https://doi.org/10.1006/jssc.2000.8835>
4. *Brodhag C., Thevenot F.* // J. Less-Common Met. 1986. V. 117. P. 175.
<https://doi.org/10.1006/jssc.2000.8835>
5. *Екимов Е.А., Садыков Р.А., Громницкая Е.Л. и др.* // Неорган. матер. 2006. Т. 42. № 5. С. 538.
6. *Ekimov E.A., Sidorov V.A., Sadykov R.A. et al.* // High Pressure Res. 2007. V. 27. P. 179.
<https://doi.org/10.1080/08957950601101902>
7. *Chernogorova O., Drozdova E., Ovchinnikova I. et al.* // J. Appl. Phys. 2012. V. 111. P. 112601.
<https://doi.org/10.1063/1.4726155>
8. *Черногорова О.П., Дроздова Е.И., Блинов В.М., Бульленков Н.А.* // Росс. нанотехнол. 2008. № 5–6. С. 150.
9. *Talley C.P.* // J. Appl. Phys. 1959. V. 30. № 7. P. 1114.
10. *Bhardwaj J., Krawitz A.* // J. Mater. Sci. 1983. V. 18. P. 2639.
11. *Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник в 3-х т. / Под ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1996.*
12. *Leyland A., Matthews A.* // Surf. Coat. Technol. 2004. V. 177–178. P. 317.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2003.09.011>

УДК 699.87+539.1.047+544.7

СИМПЛИЦИАЛЬНО-МОДУЛЬНЫЙ ДИЗАЙН Н.А. БУЛЬЕНКОВА КАК ОСНОВА МОДЕЛИРОВАНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КЛАСТЕРОВ

© 2023 г. Д. Л. Тытик^{а,*}

^аИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119991 Москва, Россия

*e-mail: dtytik@yandex.ru

Поступила в редакцию 31.05.2022 г.

После доработки 31.05.2022 г.

Принята к публикации 10.06.2022 г.

Рассмотрены основные принципы симплициально-модульного дизайна Н.А. Бульенкова металлических кластеров (ГЦК-, ОЦК- и ГП-металлы). Приведены модели кластеров и алгоритмы их построения на основе применения операций двойникования ($\bar{1}$, 2 , m) к симплексам и модулям соответствующих металлов.

Ключевые слова: металлические кластеры, симплициально-модульный дизайн Н.А. Бульенкова, операции двойникования

DOI: 10.31857/S0044453723010314, **EDN:** BDITLP

ВВЕДЕНИЕ

Кластеры металлов, благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам, как в отдельном проявлении, так и в ансамбле, играют существенную роль в нанотехнологии. Н.А. Бульенков всегда уделял большое внимание моделированию структуры кластеров, поскольку они служат удобными объектами для исследования возникновения детерминированного порядка в иерархических некристаллических структурах. Его интересовала проблема эволюции структуры кластеров, вывод алгоритмов их формирования, причины стабильности и ограниченности роста. Н.А. Бульенков подчеркивал тесную взаимосвязь проблем формирования наночастиц и явлений самоорганизации. Поэтому вполне закономерно, что он был одним из организаторов Межинститутского семинара “Наночастицы и явления самоорганизации”, который долгие годы (1999–2010 гг.) работал под руководством члена-корреспондента РАН Ю.М. Полукарова в ИФХЭ РАН.

В последние годы разработка теоретических методов самоорганизации атомов в иерархические структуры является важной темой для материаловедения, особенно “мягкого” материаловедения (soft materials) и нанотехнологии. Когда речь идет о моделировании самосборки стабильных наночастиц, авторы, как правило, методами численных экспериментов (молекулярная динамика, Монте-Карло) рассчитывают равновесные атомные конфигурации [1]. При этом выбор конфигурации атомов не всегда очевиден в силу сложности задачи описания многочастичного взаимодействия. Н.А. Бульенков

активно развивал “локальный” подход в кристаллографии, который, как он считал, достаточен для объяснения самоорганизации кристалла. Следует отметить, что Н.А. Бульенков всегда опирался на традицию, сложившуюся в науке. В случае локального подхода он считал своими предшественниками Е.С. Федорова (кристаллическая молекула), Б.Н. Делоне и его школу (Н.П. Долбилин, М.И. Штогрин, Р.В. Галиулин – локальная теорема), Л. Полинга (правила Полинга). В результате многолетних размышлений Н.А. Бульенкова появилось новое для современной кристаллографии фундаментальное конструктивное понятие – кристаллической модуль [2], при построении которого он опирался на правила Полинга [3, 4]. В продолжение этих работ в [5, 6] показано, что кристаллический модуль для неорганических кристаллов можно построить, используя разбиение Делоне.

Данная статья посвящена основам разработанного Н.А. Бульенковым метода симплициально-модульного дизайна, а также иллюстрации его применения для моделирования структуры кластеров металлов (ГЦК-, ОЦК- и ГП-металлы)¹.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Моделирование структуры кластеров обусловлено отсутствием прямых методов определения

¹ Модели всех металлических кластеров и кластеров сложных соединений, рассматриваемых в статье, предложил Н.А. Бульенков. Компьютерная реализация этих моделей осуществлена Д.Л. Тытиком.

положения (координат) атомов. Это обстоятельство в некоторой степени компенсируется данными, например, масс-спектрометрии, в которых регистрируется набор максимумов интенсивности, отвечающий определенному числу атомов в ряду стабильных кластеров (магические числа атомов). В [7, 8] показано, что, если в основу ряда кластеров положить минимальное “ядро” из атомов, размещенных в вершинах правильных многогранников (тела Платона и Архимеда), то каждое магическое число соответствует завершению очередного слоя по модели плотной упаковки атомов. Это относится, например, к кластерам ряда Кини с магическими числами атомов: 13, 55, 147, 309, 561... [8]. С развитием нанотехнологии появлялись все новые данные о регистрации стабильных наночастиц разных металлов с другими магическими числами [9, 10]. Стало ясно, что для объяснения их строения недостаточно использовать только модель плотной упаковки и послойного заполнения атомами очередного внешнего слоя наночастицы. Н.А. Бульенков показал, что проблема моделирования строения аperiодических структур, к которым относятся кластеры, может быть решена с применением локального подхода [2, 11]. Согласно локальному подходу, для правильности структуры кристалла достаточно одинаковая скоординированность всех атомов одного сорта в сфере, радиус которой того же порядка, что и межатомные расстояния (“химические связи”) [11]. Несколько упрощая фундаментальную проблему локальности как поиск минимального кластера атомов, достаточного для описания структуры кристалла, отметим следующее. В случае локальной теоремы [11] ее авторы искали достаточный минимальный кластер в виде окружения центрального атома определенного сорта (“стабильный паучок точки (r , R) — системы”). Н.А. Бульенков проблему минимального кластера кристаллической структуры (кристаллический модуль) рассматривал как поиск некоторой “обобщенной” пустоты, которая “стягивает” на свою “поверхность” атомы разных сортов. Кристаллический модуль однозначно выделяется из структуры, например, кристалла в виде параллелоэдра, у которого в вершинах, на ребрах или на гранях находятся атомы, соединенные реальными химическими связями. В кристаллическом модуле содержится полная информация о дальнем порядке структуры, стехиометрической формуле, морфологии кристалла и строении его важнейших граней [2].

Кристаллический модуль плотноупакованных кристаллических структур металлов можно также разбить на симплексы по реальным химическим связям², представленные правильными или искаженными тетраэдрами и октаэдрами. Дизайн структур из модулей и симплексов с использова-

нием только бинарных операций симметрии ($\bar{1}$, m , 2) гарантирует сохранение высокой симметрии, как для локального порядка, так и для всего кластера. В основу симплициально-модульного дизайна положена идея завершения полиэдров модулей и симплексов за счет присоединения минимально возможного числа атомов как необходимого условия стабильности структуры. Полиэдрическое представление модуля позволяет однозначно выбрать место присоединения очередного атома или группы атомов. Например, в случае металлов, кластеры которых будут рассмотрены далее, кристаллические модули для ГЦК-, ОЦК- и ГП-металлов представлены ромбоэдрами (8 атомов в вершинах). Алгоритмы “сборки” (дизайн) кластеров металлов определяются локальным порядком, характерным для твердого тела, и выбором операций симметрии, с помощью которых осуществляется симплициально-модульный дизайн кластеров.

Основные принципы, сформулированные Н.А. Бульенковым, для симплициально-модульного дизайна металлических кластеров:

- 1) принцип эволюции гомологического ряда наночастиц, когда каждый предыдущий член гомологического ряда наночастиц служит ядром последующего члена ряда;
- 2) ограниченные возможности роста при максимальном сохранении глобальной симметрии;
- 3) наночастицы должны быть одинакового размера;
- 4) желательно, чтобы большинство атомов наночастицы лежало на поверхности.

Возможно, что в дальнейшем для учета “химизма” гетерогенных кластеров (например, перенос и локализация заряда) эти принципы будут уточняться и развиваться.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Модульный дизайн наночастиц металлов с ГЦК-структурой (Ag, Au, Cu)

Раннее в [12, 13] было показано, что различие в морфологии наночастиц с плотной упаковкой определяется еще на локальном уровне в наночастице из 13 атомов. Известны многогранники с одинаковыми ребрами и равными объемами: кубооктаэдр, гексагональный кубооктаэдр (объем этих полиэдров равен 20 объемам правильного тет-

² В дальнейшем изложении будут использованы следующие понятия (термины), использованные Н.А. Бульенковым в методе симплициально-модульного дизайна: симплекс — полиэдр, образованный атомами структуры, лежащими на поверхности пустой сферы, ребрами которого являются кратчайшие межатомные расстояния (химические связи); модуль — однозначно выделенная только по химическим связям в структуре кристаллов пустота в виде параллелоэдра, образованного несколькими симплексами.

раэдра). Этот факт следует из геометрического соотношения между объемами идеального тетраэдра и октаэдра (кубооктаэдр, гексагональный кубооктаэдр) с равными ребрами $V_{\text{октаэдра}} = 4V_{\text{тетраэдра}}$. По величине объема к этим телам близки икосаэдр и пентагональная бипирамида, но их упаковка несколько отличается от плотной упаковки. Следует отметить, что в случае, если центральный атом окружают 12 равновеликих атомов (1 + 12), объем икосаэдра, построенного на центрах атомов больше, чем, например, объем кубооктаэдра. Объем пентагональной бипирамиды, составленной из пяти полуоктаэдров и 10 тетраэдров, также больше, поскольку составлен из полиэдров большего объема, чем идеальные тела. Тем не менее, свободного пространства между атомами в этих упаковках недостаточно для размещения в первой координационной сфере еще одного атома.

Таким образом, наночастицы с одинаковым числом частиц (1 + 12) могут иметь разный габитус, а, следовательно, разные поверхностные свойства вследствие разного соотношения граней с упаковкой, например, как в плоскостях (111) или (100) в ГЦК-структуре. В масс-спектрометрическом эксперименте эти наночастицы не различимы.

Молекулярно-динамическое (МД) моделирование магических кластеров ГЦК-металлов показало, что нанокристалл с морфологией кубооктаэдра при температурах ниже температуры плавления не стабилен. Через несколько пикосекунд МД-эксперимента наночастица с морфологией кубооктаэдра спонтанно переходит в наночастицу с морфологией икосаэдра с более низкой плотностью и энергией, чем у кубооктаэдра [14, 15]. Оценка плотности икосаэдрической упаковки атомов показала, что ее значение близко к плотности расплава, т.е. отличается на ~7% от плотности твердого металла. Поэтому до определенного размера (диаметра) наночастицы, зависящие от соотношения числа поверхностных и объемных атомов, упаковка атомов в них отличается от кристаллической упаковки полисинтетических двойников. В этом случае, по-видимому, правы И.И. Моисеев и сотрудники, когда отмечали, что наночастицы могут находиться в особом “кластерном состоянии”, например, гигантские кластеры палладия (Pd_{561}) в оболочке из органических молекул [16]. В [12] показано, что в случае дальнейшего роста наночастицы ГЦК-металлов икосаэдрический габитус может сохраняться, а наночастица переходит в форму комплексного двойника. Механизм перехода обусловлен тем, что в процессе роста наночастиц дефекты икосаэдрической упаковки перераспределяются на “ребра” и “вершины” икосаэдрической наночастицы, что ведет к формированию “бороздок” (ребра) и “ямок” (вершины) в комплексном двойнике с ГЦК-упаковкой. Эти наночастицы не име-

ют ограничений в росте и регистрируются, например, при электрокристаллизации металлов [17].

Для ГЦК-металлов наряду с кластерами икосаэдрического габитуса [12] Н.А. Бульенковым была найдена еще одна возможная ветвь эволюционного роста наночастиц³, когда предыдущая частица становится ядром последующей (рис. 1). Первый член стабильного ряда это кластер из девяти атомов, в полиэдрическом представлении два октаэдра связанные плоскостью симметрии (рис. 1а). Следующая стадия – формирование “пятерника” из “октаэдрических симплексов”⁴, который содержит 16 атомов (рис. 1б). На этом этапе появляется возможная точка ветвления для развития эволюционного ряда наночастиц. В ГЦК-структурах октаэдры должны соединяться по ребрам, а в пятернике они соединяются по граням, что характерно для локального порядка в ГП-структурах.

Дальнейшая эволюция с локальным ГЦК-порядком возможна в направлении периферии наночастицы или присоединением пятерников вдоль оси C_5 (рис. 1е). При этом октаэдры соединены по ребрам, что характерно для ГЦК-структур. Отличие двугранного угла октаэдра от 72° приводит к зазорам на периферии пятерника, что соответствует в трактовке Н.А. Бульенкова нарастанию напряжений в структуре и ее нестабильности при дальнейшем росте. При этом напряжения в структуре наночастицы может быть компенсировано удалением атомов, находящихся на оси C_5 . Эта ветвь эволюции кластеров приводит к наночастицам пластинчатой формы с атомами, находящимися на поверхности, тем самым, обуславливая максимальную активность и стабильность наночастицы. На рис. 1с–к показаны стадии роста наночастицы, для некоторых из них кружочками указаны позиции атомов после соответствующего присоединения полиэдра. Последняя стадия роста наночастицы пластинчатой формы завершается присоединением тетраэдрических симплексов по граням полуоктаэдров, находящихся на границе центрального канала – пять симплексов сверху и пять симплексов снизу наночастицы. Такой способ присоединения тетраэдра к грани октаэдра соответствует локальному порядку ГЦК-структур. В результате сформирована наночастица с центральным каналом, у которой все 60 атомов лежат на поверхности (рис. 1к, л – полиэдрическое и атомное представление, соответственно). Для заравнивания канала необходимы два атома, которые могут находиться в вершинах октаэдров (рис. 1б), лежащих на оси пятого порядка.

³ Компьютерная реализация симплициально-модульного дизайна металлических кластеров приведена в приложении.

⁴ Для упрощения изложения к симплексам ГЦК-структуры отнесен также октаэдр, состоящий из четырех искаженных симплексов.

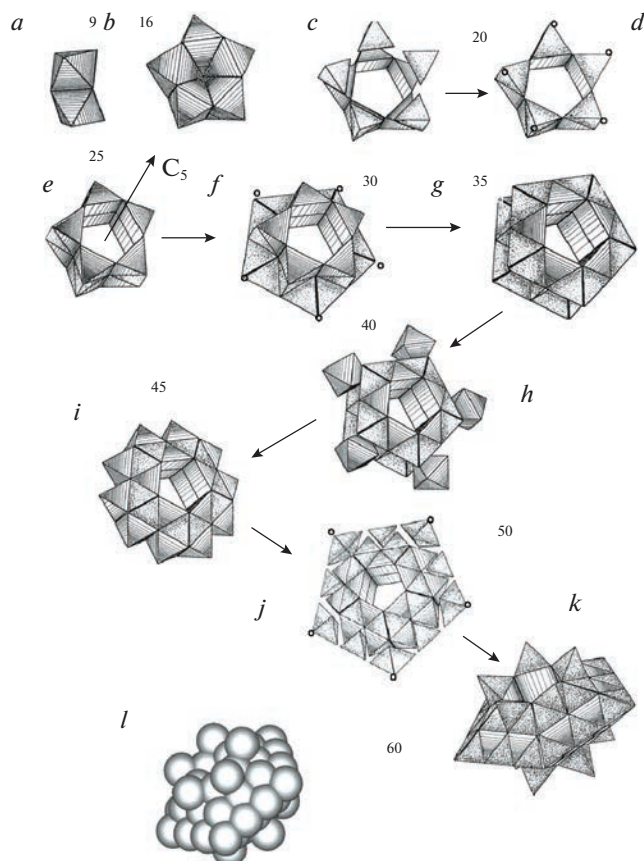


Рис. 1. Симплициально-модульный дизайн кластеров ГЦК-металлов. Двойник из октаэдров (a), пятерник из октаэдров (b), пятерник из полуоктаэдров и присоединение пяти симплексов (c), кружочки в вершинах пяти симплексов указывают позиции атомов (d), колонка из двух пятерников полуоктаэдров (e), кружочками маркированы вершины 10 симплексов в “нижнем” пятернике, соответствующие пяти атомам (f), присоединение 10 симплексов в “верхнем” пятернике, соответствует пяти атомам (g), показаны позиции присоединения пяти октаэдров (h), показан результат присоединения еще пяти октаэдров (i), заполнение “лунок” 15 симплексами, что соответствует присоединению пяти атомов (j), присоединении 10 симплексов (снизу и сверху) вокруг канала (k), атомное представление строения кластера (l). Числами указано количество атомов на очередной стадии дизайна.

Модульный дизайн атомной структуры наночастиц щелочных металлов на примере лития

Модулем ОЦК-структуры лития (группа $\text{Im}\bar{3}\text{m}$) является искаженный ромбоэдр, с двумя сортами ребер, соответствующих межатомным расстояниям 3.039 и 3.509 Å, в вершинах которого находятся восемь атомов лития. Координаты атомов модуля, выраженные в долях ячейки можно взять, например, $((0, 1, 0); (1/2, 1/2, -1/2); (-1/2, 1/2, -1/2); (0, 0, -1); (0, 0, 0); (1/2, -1/2, -1/2); (-1/2, -1/2, -1/2); (0, -1, -1))$ (на рис. 2a слева в вершинах ромбоэдра изображены восемь атомов, соединенных связями). Ромбоэдр имеет грани двух сортов (плоскости (011) и (101)), две в виде

ромба с ребрами, соответствующим коротким связям с углом 70.53° , и четыре в виде параллелограмма с короткими и длинными ребрами с углом 54.74° . В модуле атомы связаны неодинаково, два атома имеют по три связи (две короткие и одну длинную). Шесть остальных атомов модуля имеют по пять связей (четыре короткие и одну длинную). Разбиение граней модуля по химическим связям выделяет три симплекса в виде искаженных двух тетраэдров и октаэдра (на рис. 2a справа изображены один искаженный тетраэдр и искаженный октаэдр). Выбирая различные правила (бинарные операции) сочленения модулей и симплексов, можно получить аperiодические структуры, которые на локальном уровне сохраняют порядок, свойственный кристаллическому состоянию данного вещества, и, следовательно, близки к минимуму свободной энергии.

Модульный дизайн предполагает эволюционное развитие моделируемой структуры, согласно которому, структура предыдущего члена семейства наночастиц служит “ядром” структуры последующего члена того же ряда магических чисел. Данные масс-спектрометрии и потенциалов ионизации [9, 10] указывают, что первыми стабильными наночастицами являются димеры и наночастица из восьми атомов лития (рис. 2a), причем последний совпадает по форме и по числу атомов с модулем кристаллической структуры лития. Последующий очередной шаг развития модели должен приводить к максимально завершенной (и по самим модулям или симплексам и по симметрии) структуре стабильного кластера.

Соединяя два модуля по граням плоскости модуля, образованным короткими связями, получим кластер из 12 атомов в форме буквы “V” (рис. 2b). Его можно достроить до полного завершения цикла из четырех модулей двумя способами: во-первых, развернуть два кластера предыдущего уровня (рис. 2b) на 180° (рис. 2c) вокруг оси, перпендикулярной плоскости симметрии. Во-вторых, можно соединить два кластера (рис. 2b) двух модулей плоскостью симметрии, параллельной коротким ребрам (рис. 2d). Последний способ более предпочтителен вследствие того, что симметрия такой “петли” более высокая (C_{2v} , а не C_{2h}) и позволяет на последующих уровнях эволюции получать наночастицы с глобальной пентагональной симметрией (D_{5h} ⁵). Подобная форма замкнутых петель из ромбоэдрических модулей, образованных из 20 атомов (рис. 2d), допускает их периодическое повторение (рис. 2e) и (рис. 2f) в направлении общей оси петель, перпендикулярной оси симметрии пятого порядка пентаго-

⁵ Символ D_{5h} в дальнейшем изложении используется не только для обозначения симметрии наночастицы, но и как обозначение модуля (“пятерник” из тетраэдров, 7 атомов) в симплициально-модульном дизайне.

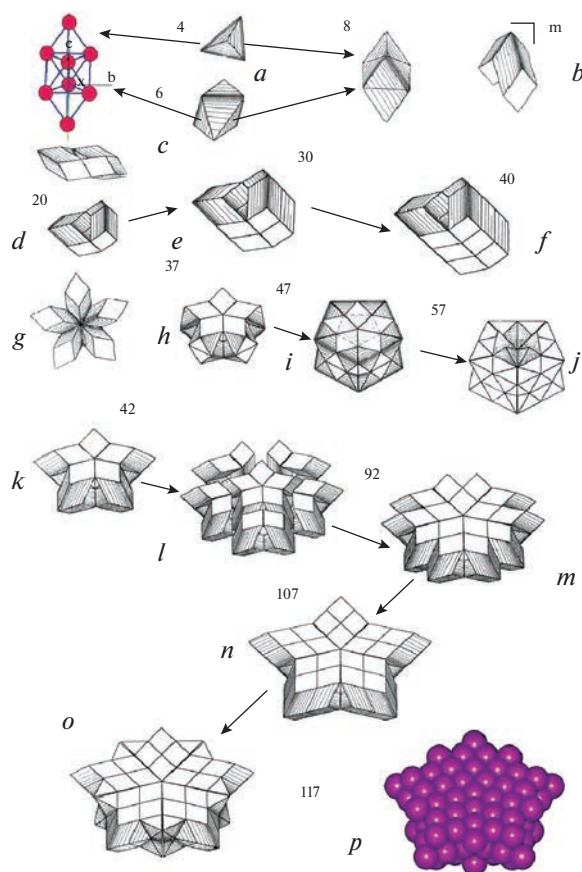


Рис. 2. Симплициально-модульный дизайн кластеров ОЦК-металлов. Кристаллический модуль ОЦК в шариково-стержневом (слева) и полиэдрическом (справа) представлении, который составлен из двух искаженных тетраэдров и одного октаэдра (а), применение операции двойнирования плоскости симметрии к кристаллическому модулю ОЦК V-кластер (b), применение к V-кластеру операции $\bar{1}$ (c), две возможные ветви роста наночастиц ОЦК-металлов: “линейный” рост двойника “ласточкин хвост” (d–f) и ветвь пятерников на основе симплексов ОЦК (g–o), атомное представление строения кластера ОЦК-металлов. Числами указано количество атомов в кластере на очередной стадии дизайна.

нального кластера (рис. 2k). Количество атомов во всех этих кластерах из одного, двух и трех замкнутых петель из четырех модулей соответствует максимумам интенсивности по данным масс-спектрометрии кластеров щелочных металлов (20, 30, 40).

Таким образом, в эволюционном развитии наночастиц ОЦК-металлов возможна точка ветвления, после которой развитие может пойти по пути стержневых наночастиц, либо пластинчатых с пентагональной симметрией.

Возможность эволюционного развития наночастиц в виде пентагонального комплексного двойника определяется не столько симметрией (C_{2v}) этих кластеров, а сколько тем, что вершинный угол грани модуля лития, ограниченной ко-

роткими связями, составляет 70.53° , что всего на 1.5° отличается от значения 72° , характерного для структур с осью пятого порядка (рис. 2g).

Более тонкие детали структуры стабильных наночастиц обнаруживаются, если при дизайне использовать симплексы в виде искаженных тетраэдров. Например, удаление всех пяти вершин кластера из 42 атомов или 10 тетраэдрических симплексов (рис. 2k) приводит к образованию кластера из 37 атомов (рис. 2h). Присоединение 20 тетраэдрических симплексов, отмеченных на рис. 2i штриховкой, соответствует присоединению 10 атомов и приводит к созданию стабильной наночастицы из 47 атомов (рис. 2i). При добавлении еще 10 тетраэдрических симплексов (пять сверху и пять снизу) в позиции, отмеченные на рис. 2i точечной штриховкой, образуется наночастица из 57 атомов (рис. 2j). Продолжая рост наночастиц только за счет присоединения модулей в виде искаженных ромбоэдров, можно образовывать наночастицы с числом атомов 92 (рис. 2l,m), 107 (рис. 2n) и 117 (рис. 2o,p).

В модульном дизайне наночастиц щелочных металлов можно косвенно учесть особенности их электронной структуры, используя идею Полинга о возможности реализации поворотного резонанса связей с кратностью меньше 1 в их кристаллической структуре [18]. Например, кристаллической структуре лития кратность связи восьми коротких связей ($3.039\text{\AA}$) равна $n_8 = 1/9$, а шести длинных — $n_6 = 1/54.6$. Для увеличения стабильности структур этих наночастиц необходимо, чтобы значения указанных индексов связи были максимальными, и это обстоятельство определяет нахождение большинства атомов на поверхности наночастиц, за счет чего уменьшается их координационное число. Вследствие этого морфология наночастиц лития будет уплощенная пентагональная пластина “толщиной” в два ромбоэдрических модуля (рис. 2o,p). На рис. 2o,p показано строение наночастицы в полиэдрическом и атомном представлении. Двойниковый или нанокристаллический характер этих наночастиц с двумерной периодичностью затрудняет решение проблемы их монодисперсности (по размерам и форме).

Модульный дизайн наночастиц металлов с ГП-структурой

Если в предыдущем случае ОЦК-структур симплексы представляли собой искаженные тетраэдр и октаэдр, то в случае ГП-структуры эти симплексы имеют более правильную форму. Различия между ГП- и ГЦК-упаковками определяется разным способом сочленения симплексов (октаэдров и тетраэдров) в структурах [12]. В ГЦК-структуре однотипные симплексы соединяются только по вершинам и ребрам. В ГП-структуре

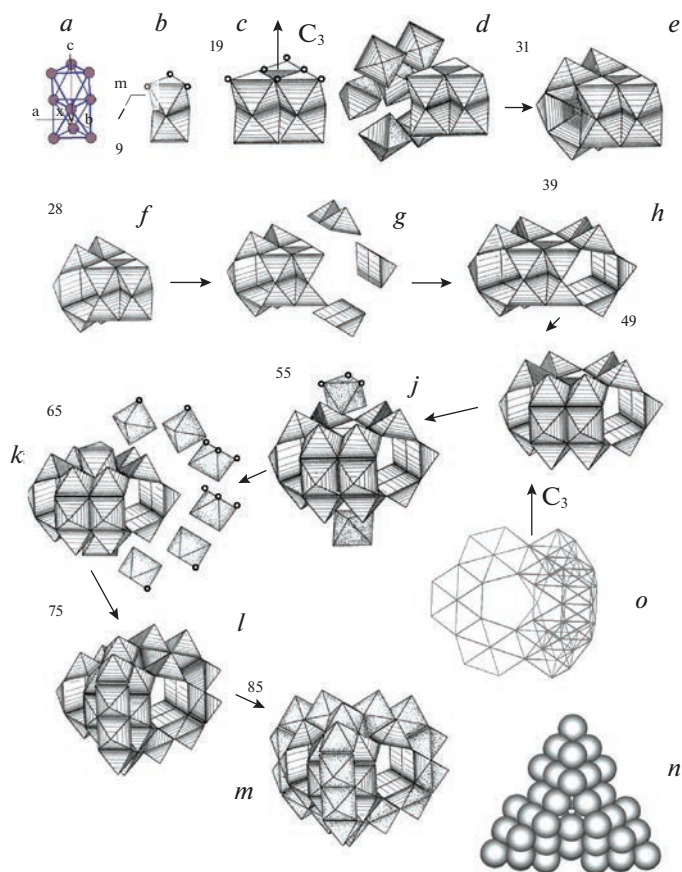


Рис. 3. Симплициально-модульный дизайн кластеров ГП-металлов. Двойникование октаэдра плоскостью симметрии в шарико-стержневом (*a*) и полиэдрическом представлении (*b*), получение тройника из 19 атомов (*c*), формирование двух пятерников из октаэдров (*d*, *e*), изъятие атомов и формирование сквозного канала (*f*), стадии дальнейшей эволюции тройника присоединением полуоктаэдров (*g*–*m*), атомное строение кластера ГП-металлов вдоль оси C_3 , “связность” в кластере (*o*). Числами указано количество атомов на очередной стадии дизайна.

однотипные симплексы могут сочленяться по вершинам, ребрам и граням (рис. 3*a*), образуя колонки из тетраэдров, с чередующимся соединением вершина–вершина, грань–грань, и октаэдров с сочленением по граням (рис. 3*c*). Модулем в идеальной ГП-структуре с соотношением осей $c/a = 1.633$ является ромбоэдр с одинаковыми ребрами, соответствующими длинам связей в металле. В большинстве ГП-металлов это соотношение отклоняется не более, чем на 4%, что ведет к небольшому искажению ромбоэдра. Следует отметить, что исключение составляют Zn, Cd с соотношением осей 1.856 и 1.886 соответственно, что приводит к искаженному ромбоэдру с 10 короткими и восемью длинными связями. Для цинка длины связей составляют 2.6647 и 2.9085 Å, для кадмия – 2.9764 и 3.2937 Å.

Двугранный угол октаэдра при вершине остается близким к 72° . Это позволяет, применяя последовательно двойникование (плоскость симметрии *m*) к октаэдрическим симплексам (рис. 3*c*), замкнуть их в “пятерник” с осью пятого

порядка, проходящую через общую вершину октаэдров (рис. 3*d,e*).

Атомное строение девятиатомного кластера показано на рис. 3*a*. Цифрами на рисунках обозначено число атомов в наночастице на очередной стадии эволюции (дизайна/роста). Два октаэдра, соединенные плоскостью симметрии *m* (бинарная операция), образуют колонку из октаэдров (рис. 3*b*). После этой операции число атомов возрастает с шести (октаэдрический симплекс) до девяти, позиции вновь присоединенных трех атомов показаны на рис. 3*c* кружочками в вершинах октаэдра. Связывание трех колонок октаэдров тройной осью приводит к кластеру из 19 атомов (на рис. 3*c* показано полиэдрическое строение кластера, положения атомов верхнего слоя выделено кружочками). Этот фрагмент кристаллической ГП-структуры содержит всевозможные комбинации сочленения симплексов, необходимые для кристаллической сборки, в нем есть колонки из тетраэдров, соединенные по вершинам и граням, и колонки из октаэдров. Если

продолжать соединять по ребрам колонки октаэдров, то получим кристаллическую ГП-упаковку. Чтобы исключить возможность для кристаллического роста наночастицы, необходимо изменить алгоритм присоединения модулей (симплексов) при сохранении максимальной, в нашем случае тригональной, симметрии кластера. Для этого к граням цепочки тетраэдров, идущим вдоль оси C_3 , необходимо присоединить два октаэдра сверху и снизу (рис. 3d). Как и в предыдущем случае, присоединяемые атомы лежат в вершинах полиэдров (октаэдров). Следующие члены эволюционного ряда наночастиц получаются последовательным присоединением шести октаэдров к боковым граням тройника из октаэдров (рис. 3d) с помощью бинарной операции m . При этом появляются пятерники из октаэдров (рис. 3e). На этой стадии появляется возможность дизайна наночастицы с максимально развитой поверхностью. Если использовать только октаэдры, то конечным членом ряда будет компактный кластер с тригональной симметрией. Поскольку важным для нанотехнологий свойством является наличие у наночастиц развитой поверхности, то для дизайна необходимо использовать половинки октаэдра, которые позволяют получить наночастицу с каналами. Оси таких каналов перпендикулярны тройной оси наночастицы. Полиэдрическая сборка однозначно указывает место присоединения очередного симплекса/модуля, а, следовательно, и определяет позицию очередного атома в структуре. При этом, как видно, на рисунках полиэдры (октаэдры, полуоктаэдры) выполняют функцию строительных лесов, которые затем “убираются”, при этом реально присоединяется на каждом шаге небольшое число атомов (см. позиции кружочков на рис. 3). Всего по такому алгоритму образованы шесть пятерников, причем вследствие наличия трех каналов общее кристаллическое ядро из шести октаэдров (19 атомов, рис. 3c) содержит всего $19 - 3 \times 2 = 13$ атомов. Когда завершается присоединение полуоктаэдров (стадии присоединения изображены на рис. 3f-i), то наночастица содержит 49 атомов (рис. 3i). Дальнейший рост наночастицы возможен присоединением к граням тетраэдров двух октаэдров сверху и снизу, расположенных на тройной оси наночастицы, после этой стадии получается $49 + 3 \times 2 = 55$ атомов. Кружочками показаны атомы, которые реально добавляются к структуре (рис. 3j). Затем октаэдрами заполняются бороздки между октаэдрами предыдущей стадии сборки (рис. 3k). Всего на этой стадии присоединяется шесть октаэдров, соединение октаэдров по грани чередуется соединением октаэдров по ребру. На рис. 3k позиции вновь присоединенных атомов, которые войдут в структуру, выделены на полиэдрах кружочками. Формируется наночастица из 65 атомов. Оставшиеся две бороздки заполняют-

ся октаэдрами по такому же алгоритму, при этом на каждой стадии присоединяется 10 атомов, соответственно получают промежуточные наночастицы с числом атомов 75 и 85 (рис. 3l,m). На рис. 3n,o показана конечная структура наночастицы в атомном представлении (тройная ось перпендикулярна плоскости чертежа рис. 3n) и в виде проволоочной модели (рис. 3o), на которой изображена связность в наночастице (показан один из трех каналов, оси которых перпендикулярны тройной оси).

Таким образом, получен весь эволюционный ряд наночастиц, известный из масс-спектрометрических экспериментов для ГП-металлов, например, для Zn и Cd [9], и найдена ветвь эволюции наночастиц, у которых все атомы расположены на поверхности. Существование таких форм выгодно, потому что напряжения, которые возникают на двойниковых границах наночастицы, могут быть более равномерно распределены в структуре в случае удаления шести атомов из кристаллического ядра (рис. 3c) наночастицы и появления трех каналов, перпендикулярных тройной оси.

В симплицально-модульном дизайне наночастиц ГП-металлов используются симплексы, характерные для кристаллического строения, поэтому на локальном уровне кластер имеет схожее окружение и энергию, близкую к минимуму свободной энергии.

Дизайн кластеров сложных соединений

В [19] приведены масс-спектрометрические данные о числе молекул в стабильных кластерах из молекул C_{60} , на которых проявлена “тонкая структура” распределения максимумов интенсивности. Магический ряд, составленный из чисел молекул C_{60} в стабильных кластерах [19] содержит члены: 13, 19, 23, 27, 31, 35, 39, 43, 46, 49, 55, 58, 61, 64, 67, 70, 73, 76 и 79 молекул. Н.А. Бульенков [13], используя метод симплицально-модульного дизайна, предложил эволюционную модель роста для этого ряда кластеров, позволившую объяснить смену алгоритма роста стабильных кластеров на начальной стадии. На первой стадии реализуется алгоритм присоединения по четыре молекулы (в ряду от 19 до 43 молекул), что проявлено в максимумах интенсивности масс-спектрометров, который затем изменяется на алгоритм присоединения по три молекулы (в ряду от 43 до 79 молекул) в стабильных кластерах из молекул C_{60} . На рис. 4d показано, что для кластера из 19 молекул с морфологией октаэдра (рис. 4c) его дальнейший рост можно моделировать присоединением восьми октаэдров (соответствует присоединению трех молекул) в соответствующие позиции на гранях наночастицы из 19 молекул. Такой алгоритм присоединения, по-видимому,

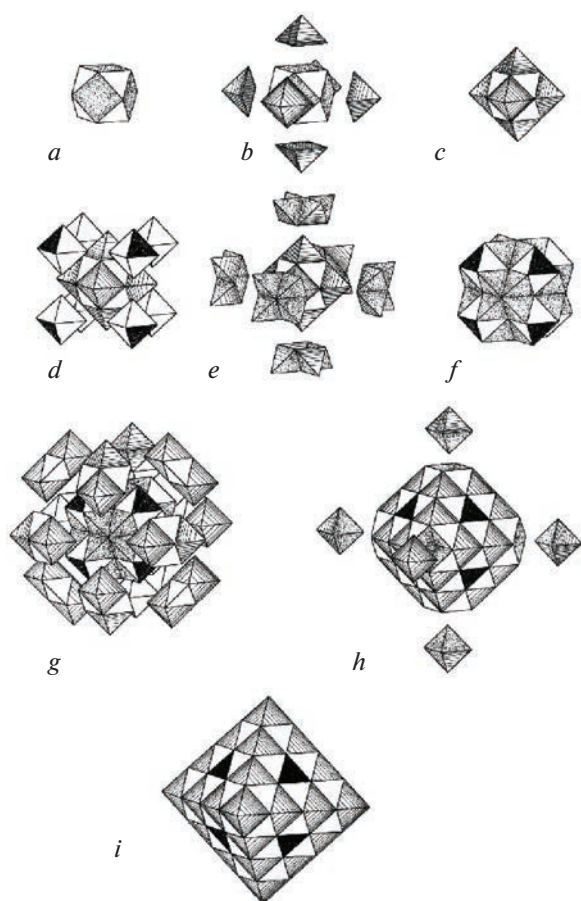


Рис. 4. Симплициально-модульный дизайн кластера из фуллеренов C_{60} . Ядро кластера в форме кубооктаэдра (a), присоединение шести полуюктаэдров (b, c), две возможные ветви эволюции кластера: присоединением октаэдров (d) и присоединением четверок симплексов (e, f), которое регистрируется в масс-спектрометрии. Завершение эволюции кластера присоединением троек атомов, представленных в полиэдрическом виде (g) и шести- и октаэдров (i).

энергетически не выгоден, и Природа “выбирает” вариант последовательного присоединения “четверок” из симплексов по вершинам октаэдра (рис. 4e), что приводит к очередному стабильному кластеру (рис. 4f). Дальнейшее присоединение “троек” в полиэдрическом представлении показано на рис. 4g и в окончательном виде на рис. 4h. Формирование ряда стабильных кластеров завершается присоединением шести октаэдрических симплексов (рис. 4h), что приводит к кластеру с октаэдрическим габитусом из 85 молекул C_{60} (рис. 4i).

В [20] приведены данные о кластере $Pd_{145}(CO_x)(PEt_3)_{30}$, который был закристаллизован, и для него с помощью рентгеновского метода определены координаты атомов. Авторы статьи для объяснения самоорганизации металлического ядра этого кластера из атомов палладия предложили модель трехоболочечного строения на основе вложенных правильных многогранников. Н.А. Бульенков,

используя метод симплициально-модульного дизайна, нашел альтернативное решение, которое демонстрирует еще одну возможную эволюцию кластеров нового ряда для ГЦК-металлов (13, 43, 55, 115, 145, 157, 217, 229, 309 атомов), отличного от ряда Кини (13, 55, 147, 309, 561, ...) (рис. 5).

Следует отметить, что при сохранении общей икосаэдрической симметрии эволюционные ряды этих кластеров отличаются по алгоритмам дизайна. Например, второй член ряда кластеров при симплициально-модульном дизайне получается размещением на 20 гранях икосаэдра 20 октаэдров, в этом случае число атомов ($13 + 3 \times 20/2 = 43$). На следующем шаге, двойникая бинарной операцией (плоскость симметрии m) модули D_{5h} вдоль 12 радиальных направлений икосаэдра получим кластер из 55 атомов ($43 + 1 \times 12 = 55$) (икосаэдр Маккея, рис. 5c). Поскольку для симплициально-модульного дизайна выбраны два “строительных блока” — октаэдр и модуль D_{5h} , то для 55-атомного кластера появляется точка “ветвления” — два “пути” дальнейшей эволюции кластера. В случае ветви кластеров ряда Кини дизайн осуществляется двойникованием бинарной операцией (плоскость симметрии m) модулей D_{5h} (вершина модуля указана на рис. 5c стрелкой и таких модулей 12) вдоль радиальных направлений икосаэдра с последующим заполнением секторов октаэдрами по мотиву ГЦК-упаковки. Если на грани икосаэдра Маккея поместить октаэдры, а затем во всех зазорах “оболочки” из октаэдров с помощью операции двойникования (m) разместить октаэдры (одна из соответствующих позиций октаэдра указана стрелкой на рис. 5d), то получим заверщенный 145-атомный кластер. При этом различие в числе атомов на этой стадии дизайна (145 атомов) отличается менее чем на 2% от члена ряда Кини (147 атомов). Строение же нового ряда кластеров на локальном уровне иное. Н.А. Бульенков называл это обстоятельство “чувствительностью” метода симплициально-модульного дизайна. Следует отметить простоту расчета числа атомов на каждой стадии эволюции кластеров, поскольку в основе (ядро кластера) лежит икосаэдр (12 вершин, 20 граней и 30 ребер, рис. 5a):

$$13 \text{ (рис. 5a)} + 3 \times 20/2 = 43 \text{ (рис. 5b)} + 1 \times 12 = 55 \text{ (рис. 5c)} + 3 \times 20 = 115 \text{ (рис. 5d)} + 1 \times 30 = 145 \text{ (рис. 5e)} + 1 \times 12 = 157 \text{ (рис. 5f)} + 5 \times 12 = 217 \text{ (рис. 5g)} + 1 \times 12 = 229 \text{ (рис. 5h)} + (3 + 1) \times 20 = 309 \text{ (рис. 5k)}.$$

Эти примеры показывают удивительную способность Н.А. Бульенкова за деталями видеть целое — системную самоорганизацию материи на основании законов симметрии. Использование операций двойникования кристаллических симплексов и модулей, сохраняющих в своей структуре локальный порядок твердого тела, позволило моделировать и

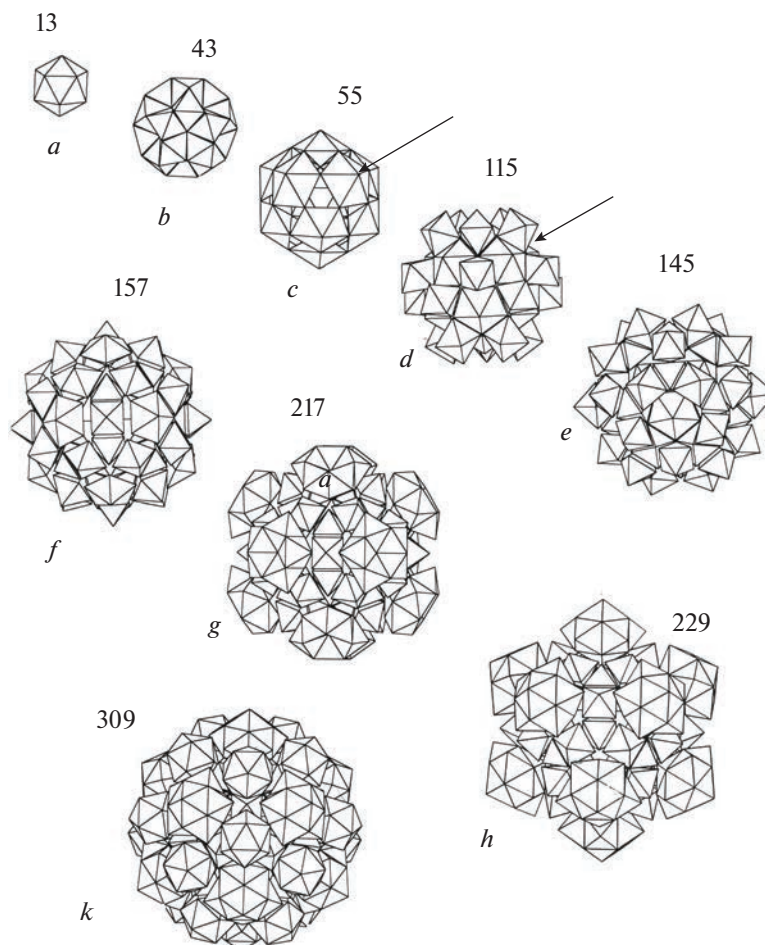


Рис. 5. Симплициально-модульный дизайн металлического ядра кластера $\text{Pd}_{145}(\text{CO}_x)(\text{PEt}_3)_{30}$ (*a–e*). Возможная дальнейшая эволюция кластера из 145 атомов (*f–k*). Числами указано количество атомов на очередной стадии дизайна. Стрелкой (*c*) указано одно из двенадцати направлений двойникования модулей D_{5h} , которое при дальнейшем заполнении секторов октаэдрами приведет к ряду кластеров Кини. Стрелкой (*d*) указано место присоединения октаэдра, в этом случае можно сформировать ветвь кластеров, членом которой является металлическое ядро кластера $\text{Pd}_{145}(\text{CO}_x)(\text{PEt}_3)_{30}$ (*e*). Числами указано количество атомов на очередной стадии дизайна.

предсказывать ветви возможной эволюции наночастиц при сохранении симметрии ядра кластера.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В своих научных поисках Н.А. Бульенков придавал большое значение методологическому и философскому обоснованию как уже используемых в науке категорий, так и предложенных им самим — кристаллический модуль, самоорганизация, симплициально-модульный дизайн и ряд других [21, 22]. Для него одной из ключевых категорий была категория пропенсивности, введенная в науку К. Поппером [23], которую в первом приближении можно трактовать как пространство возможностей в эволюции системы. Н.А. Бульенков подчеркивал, что, если правильно выбраны основы моделирования, например, “строительные блоки-модули”, то даже на основе косвенных экспериментальных данных можно сделать важные фундаментальные выводы о строе-

нии (структуре) и возможных “путях” самоорганизации материи на разных иерархических уровнях.

Одним из фундаментальных достижений Н.А. Бульенкова является создание трех ветвей обобщенной кристаллографии — основы для решения многих теоретических проблем современного материаловедения: мозаики Пенроуза, квазикристаллы, кластеры, структуры связанной воды [24]. Следующим поколениям исследователей предстоит кропотливая и длительная работа по осмыслению огромного теоретического наследия Н.А. Бульенкова, развитию его идей и подходов в самых разных областях естествознания.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Компьютерная реализация симплициально-модульного дизайна

Симплициально-модульный дизайн предполагает применение операций симметрии не к от-

дельным атомам, а к группам атомов, собранных в полиэдры. Для модульного дизайна простого координатного описания недостаточно, поскольку структура моделируется на основе группы атомов (симплексов или модулей структуры), при этом атомы структуры могут располагаться в вершинах, на ребрах или гранях соответствующих многогранников (модулей структуры). Модульная сборка структуры кластера состоит в нахождении алгоритмов, по которым размножается отдельный модуль или симплекс. Соседние модули (симплексы) связаны бинарными операциями симметрии ($\bar{1}$, m , 2). Чтобы решить задачу модульного дизайна структуры кластеров из модулей (симплексов) методами компьютерной математики, необходимо использовать *однородные координаты* [25, 26].

В системе однородных координат для представления точек и векторов трехмерного пространства используются четырехмерные матрицы-столбцы. В системе координат, заданной набором параметров (v_1, v_2, v_3, P_0) , любую точку P можно однозначно представить соотношением $P = P_0 + a_1v_1 + a_2v_2 + a_3v_3$.

Если на множестве точек операцию умножения на скаляры 0 и 1 определить следующим образом:

$$\begin{aligned} 0 \times P &= 0, \\ 1 \times P &= P, \end{aligned}$$

то приведенное выше соотношение можно записать в матричной форме с помощью перемножения матриц:

$$P = [a_1 \ a_2 \ a_3 \ 1] \begin{bmatrix} v_1 \\ v_2 \\ v_3 \\ P_0 \end{bmatrix}.$$

Вообще говоря, это выражение не является скалярным произведением, так как элементы матрицы разнородны, но в компьютере такое выражение реализуется такой же процедурой, что и скалярное произведение. Четырехмерная матрица-строка в правой части уравнения — это представление в однородных координатах точки P в системе координат, определенной параметрами (v_1, v_2, v_3, P_0) . Точку P можно представить матри-

цей-столбцом $P = \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \\ 1 \end{bmatrix}$.

В той же системе координат любой вектор v можно представить в виде $P = [b_1 \ b_2 \ b_3 \ 0]$

$$\begin{bmatrix} v_1 \\ v_2 \\ v_3 \\ P_0 \end{bmatrix}.$$

Следовательно, вектор v можно представить матрицей-столбцом $a = \begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_3 \\ 0 \end{bmatrix}$.

Таким образом, в случае применения операций симметрии к полиэдрам (симплексы и модули) можно воспользоваться однородными координатами, для которых операции над точками и векторами производятся с помощью обычных операций матричной алгебры. При этом для представления двойниковых операций симметрии достаточно определить операции: трансляции, масштабирования и поворота на некоторый угол. Отметим, что в некоторой системе координат любое аффинное преобразование может быть представлено матрицей 4×4

вида $A = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} & a_{14} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} & a_{24} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} & a_{34} \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$.

Сдвиг (трансляция)

Преобразование сдвига (трансляции) смещает точки в новые позиции в соответствии с заданным вектором смещения $\mathbf{p}' = \mathbf{p} + \mathbf{d}$. С помощью перемножения матриц сдвиг (трансляция) пред-

ставляется $\mathbf{p}' = T\mathbf{p}$, где $T = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & a_x \\ 0 & 1 & 0 & a_y \\ 0 & 0 & 1 & a_z \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$.

Масштабирование

В однородных координатах масштабирование можно выразить матричным уравнением $\mathbf{p}' = S\mathbf{p}$,

где $S = \begin{bmatrix} b_x & 0 & 0 & 0 \\ 0 & b_y & 0 & 0 \\ 0 & 0 & b_z & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$.

Поворот

В матричном виде поворот вокруг оси z на угол θ можно представить матричным уравнением

$$\mathbf{p}' = \mathbf{R}_z \mathbf{p}, \text{ где } R_z(\theta) = \begin{bmatrix} \cos \theta & -\sin \theta & 0 & 0 \\ \sin \theta & \cos \theta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}. \text{ Аналогично}$$

можно сформировать матрицы поворота вокруг осей x и y :

$$R_x(\theta) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \theta & -\sin \theta & 0 \\ 0 & \sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix},$$

$$R_y(\theta) = \begin{bmatrix} \cos \theta & 0 & -\sin \theta & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ \sin \theta & 0 & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}.$$

Следовательно, любое сложное преобразование модуля можно представить как суперпозицию базовых преобразований, которые были рассмотрены выше. Например, поворот вокруг произвольной оси, проходящей через геометрический центр модуля $\mathbf{p}_0$ можно получить перемножением трансляций и поворотов:

$\mathbf{M} = \mathbf{T}(\mathbf{p}_0) \mathbf{R}_x(-\theta_x) \mathbf{R}_y(-\theta_y) \mathbf{R}_z(\theta_z) \mathbf{R}_y(\theta_y) \mathbf{R}_x(\theta_x) \mathbf{T}(-\mathbf{p}_0)$.
Последовательность выполнения преобразований справа налево.

Таким образом, применение однородных координат в модульном дизайне позволяет проводить преобразование координат групп атомов (модулей) и получать объекты с регулярной апериодической структурой. Поскольку модульный дизайн апериодических структур приводит к появлению зазоров в структуре, необходимо после сборки структуры их устранить. Это приводит к удлинению связей и локальным неравновесным напряжениям, для релаксации которых можно использовать, например, трехчастичный потенциал как в методе молекулярной механики [27]. В этом случае необходимо рассчитать таблицу связности между атомами в кластере и провести геометрическую оптимизацию структуры кластера, после которой внутреннее строение кластера и внешняя форма становятся более симметричными.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jonathan P.K. Doye and Lars Meyer // Phys. Rev. Lett. 2005. № 95. P. 063401.
2. Бульенков Н.А. // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. Сер. Физика тв. тела. 1998. Вып. 1. С. 19.
3. Pauling L. // J. Am. Chem. Soc. 1929. V. 51. № 4. P. 1010.
4. Pauling L. The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals. London: Oxford University Press, 1940. P. 470.
5. Tytik D.L. // Crystallography Reports. 2008. V. 53. № 6. P. 915.
6. Tytik D.L. // J. Struct. Chem. 2008. V. 49. № 5. P. 865.
7. Chini P. // Gazzetta Chimica Italiana. 1979. № 109. P. 225.
8. Teo B.K., Sloane N.J.A. // Inorg. Chem. 1985. № 24. P. 4545.
9. de Heer W.A. // Rev. Modern Physics. 1993. V. 65. № 3. P. 611.
10. Knight W.D., Clemenger K., deHeer W.A. et al. // Phys. Rev. Lett. 1984. V. 52. № 24. P. 2141.
11. Делоне Б.Н., Долбилин Н.П., Штогрин М.И., Галиулин Р.В. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 227. № 1. С. 19.
12. Бульенков Н.А., Тытик Д.Л. // Изв. РАН. Сер. хим. 2001. Т. 50. № 1. С. 1.
13. Бульенков Н.А., Тытик Д.Л. / В сб. научных трудов VI Всероссийской (международной) конференции "Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем". М., 2003. С. 36.
14. Kuzmin V.I., Tytik D.L., Belashchenko D.K. et al. // Colloid J. 2008. V. 70. № 3. С. 284.
15. Tytik D.L. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2009. V. 45. № 2. С. 187.
16. Vargaftik M.N., Zagorodnikov V.P., Stolarov I.P. et al. // J. Mol. Catalysis. 1989. № 53. P. 315.
17. Викарчук А.А., Воленко А.П., Ясников И.С. Дефекты и структуры, формирующиеся при электрокристаллизации ГЦК-металлов. СПб.: Политехника, 2004. 214 с.
18. Coulson C.A. Valence. L.: Oxford University Press. 1961. 338 p.
19. Martin T.P. // Solid State Ionics. 2000. № 131. P. 3.
20. Tran N.T., Powell D.R., Dahl L.F. // Angew. Chem. Int. Ed. 2000. № 39. P. 4121.
21. Бульенков Н.А. Нанотехнологии и смена типов рациональности. Институт философии РАН. М., 2005. С. 223–254.
22. Бульенков Н.А. // Современные проблемы физической химии. М.: Научное издание РАН и ИФХ, 2005. С. 71–93.
23. Popper K. Unended Quest: An Intellectual Autobiography. L.: Routledge, 2002. 328 p.
24. Bulienkov N.A. Three Possible Branches of Determinate Modular Generalization of Crystallography / Fields Institute Monographs. V. 10. Quasicrystals and Discrete Geometry. J. Patera, Editor. American Mathematical Society, Providence, Rhode Island, 1998. P. 67–134.
25. Никулин Е.А. Компьютерная геометрия и алгоритмы машинной графики. СПб.: БХВ-Петербург, 2003. 550 с.
26. Preparata F.P., Shamos M.I. Computational Geometry: An Introduction. N.Y.—Berlin—Heidelberg—Tokyo: Springer-Verlag, 1985. 398 p.
27. Vinter J.G., Davis A., Saunders M.R. // J. Computer-Aided Molecular Design. 1987. № 1. P. 31.

СТРУКТУРНЫЕ АРХЕТИПЫ ПОВЕРХНОСТИ ЗЕМЛИ И Т-УЗЕЛ Н.А. БУЛЬЕНКОВА

© 2023 г. В. И. Кузьмин^{а,*}^аМИРЭА – Российский технологический университет, Москва 119454, Россия

*e-mail: vik271935@yandex.ru

Поступила в редакцию 01.06.2022 г.

После доработки 01.06.2022 г.

Принята к публикации 10.06.2022 г.

Обсуждена взаимосвязь структуры Т-узла Н.А. Бульенкова и кольцевых геологических структур на поверхности Земли, сформировавшихся за всю историю. Позиции атомов в Т-узле Н.А. Бульенкова соответствуют вершинам тел Платона – двум тетраэдрам, икосаэдру и октаэдру (всего 27 позиций включая центральную). Если поместить центральный атом Т-узла Н.А. Бульенкова в центр сферы (геоид) и радиально спроецировать остальные позиции на ее поверхность, то, используя проекции как центры, на поверхности сферы можно восстановить классические кольцевые структуры известные в геологии. Использование Т-узла Н.А. Бульенкова позволило получить не только однозначную иерархическую взаимосвязь между икосаэдрической, октаэдрической и тетраэдрической моделями кольцевых структур Земли, но и определить/подтвердить критические зоны на Земле известные аномальными геологическими структурами и процессами.

Ключевые слова: тела Платона, тетраэдр, октаэдр, куб, икосаэдр, додекаэдр, Т-узел

DOI: 10.31857/S0044453723010156, EDN: BCBXQD

ВВЕДЕНИЕ

Исследованию закономерностей в структуре земной поверхности посвящено большое количество работ, восходящих к античной Греции. Их основой была система правильных выпуклых многогранников (тела Платона – тетраэдр, куб, октаэдр, икосаэдр и додекаэдр), рис. 1. В процессе развития знаний об окружающем мире набор этих структур фигурировал как в мифологической трактовке (построение миров Демиургом/Творцом) [1], так и в естественнонаучных моделях, например, в предложенной И. Кеплером модели строения Солнечной системы [2].

В настоящее время тела Платона, Архимеда, параллелепипеды Е.С. Федорова [3] широко применяются для моделирования строения разнообразных объектов от нанометрового масштаба размеров, например, кластеры, наночастицы, нанокристаллы, на следующем уровне иерархии кристаллы и так вплоть до размеров космического масштаба – планеты, звезды, Вселенная.

Одним из важных научных достижений Н.А. Бульенкова является конструктивное/структурное решение проблемы квазикристаллической самоорганизации материи (квазикристаллы, структуры связанной воды) на основе модульного подхода. Долгое время он исследовал тетракоординированные структуры и обнаружил, что существует

“квазикристаллический” способ заполнения пространства. Это стало возможно с использованием нового для кристаллографии понятия кристаллический модуль, введенного Н.А. Бульенковым [4]. Используя модульные представления о самоорганизации материи в конденсированном состоянии, он построил кристаллические модули для ряда веществ. Для тетракоординированных структур Н.А. Бульенков, например, предложил

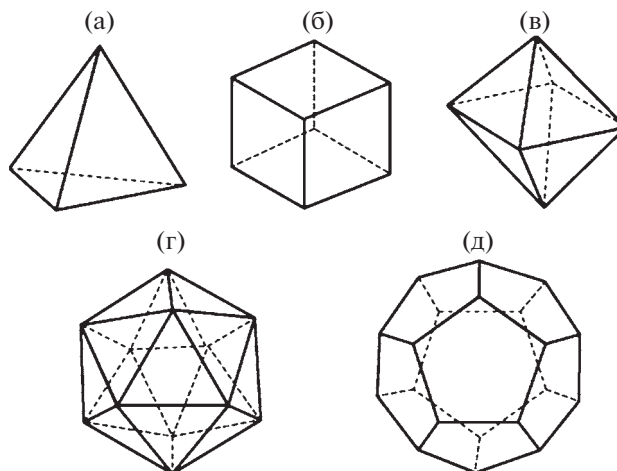


Рис. 1. Тела Платона: тетраэдр (а), куб (б), октаэдр (в); икосаэдр (г), додекаэдр (д).

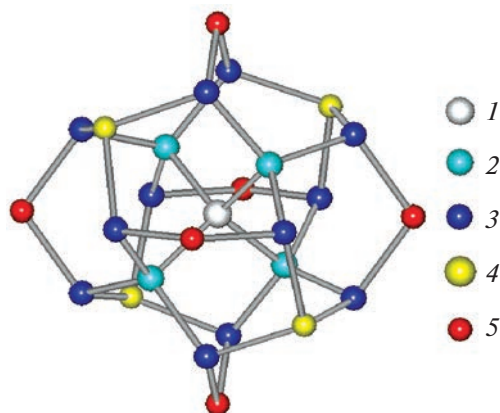


Рис. 2. Т-узел Н.А.Бульenkова. Цифрами обозначены позиции атомов в Т-узле, соответствующие вершинам многогранников: 1 — центральный атом, 2 — малый тетраэдр, 3 — икосаэдр, 4 — большой тетраэдр, 5 — октаэдр.

кристаллические модули нескольких модификаций льда, однозначно выделяемые в структуре (кубическая и гексагональная модификации льда состоят либо только из “кресел”, либо из “кресел” и “ванн”¹ в определенной пропорции). Осуществляя топологические преобразования кристаллических модулей льдов, он нашел еще одну “ветвь” эволюции систем с тетракоординированными связями, основанную целиком на конформации в виде “твист-ванн” из шести атомов/молекул. Структуры на основе твист-ванн формируют объекты разной “мерности”, оставляя часть пространства незаполненным. Следует отметить, что в нанотехнологии большую роль играют “нульмерные” объекты кластеры/наночастицы. Структурное моделирование объектов большей “мерности” для систем с тетракоординированными связями: стержни (“одномерные”), поверхности (“двухмерные”), фрактал (трехмерные) — одна из заслуг Н.А. Бульenkова [5].

Одной из таких структур, о которой пойдет речь в дальнейшем изложении является Т-узел² [6, 7] (рис. 2) или кластер из 27 атомов/молекул. Н.А. Бульenkов обнаружил, что позиции атомов в этом кластере соответствуют вершинам нескольких тел Платона (тетраэдра, октаэдра и икосаэдра). При этом все атомы в Т-узле связаны между своими ближайшими соседями практически не искаженными тетраэдрическими связями с не-

большим отклонением от идеального значения тетраэдрического угла 109.47° . В этом случае набор указанных тел Платона формируется из одного центра при правильной системе тетраэдрических связей. Предложено большое количество квазикристаллических структур, основа которых представлена Т-узлом [4, 5].

Статья посвящена изложению структурных иерархических взаимосвязей Т-узла Н.А. Бульenkова с моделями кольцевых структур Земли, обнаруженными на ее поверхности. Будут рассмотрены варианты кольцевых структур, определяемых тетраэдром, октаэдром и икосаэдром как центрами кольцевых покрытий.

ТЕОРИЯ И МОДЕЛИ

Проблема обнаружения кольцевых структур, широко представленных в природе, давно обсуждается в геологии [8] и привела к созданию нескольких моделей строения поверхности Земли: икосаэдро-додекаэдрической, октаэдро-кубической и тетраэдрической [9]. При этом взаимосвязь между этими моделями не очевидна.

Кольцевые структуры на поверхности Земли. Правильная система покрытия сферы кольцевыми структурами представлена телами Платона при использовании их вершин как центров окружностей. Платон так определил регулярную структуру разбиения поверхности Земли: “Та Земля, если взглянуть на нее сверху, похожа на мяч, сшитый из двенадцати кусков кожи и пестро расписанный разными цветами ... лик ее представляется единым и влияние нескончаемо разнообразным” [1]. Из тел Платона только додекаэдр имеет двенадцать граней, центры которых представлены двенадцатью вершинами икосаэдра.

У.Л. Брэгг, один из основателей рентгеноструктурного анализа, рассматривал связь тел Платона со структурой поверхности Земли: “Геометрия снова торжествует. Существование земной коры, из которой возможна жизнь, как видно, есть результат геометрических свойств тетраэдров и октаэдров” [10]. Тела Платона стали основой большого количества представлений о современном облике поверхности Земли [8].

Так, модели тетраэдрической структуры поверхности Земли разрабатывались с XIX века с выделением в рельефе вершин тетраэдра, приходящихся на Южный полюс, Скалистые горы в Северной Америке, Альпы и Гималаи. Одна из четырех осей тетраэдра совпадала при этом с осью вращения Земли [9]. Детальные исследования соответствия реальной структуры Земли “геокристаллическим” моделям (модели многогранников) привели к выводу о том, что кольцевые структуры Земли не описываются лишь одним многогранником (телом Платона) [9].

¹ Ванна, кресло и твист-ванна — конформации из шести тетракоординированных молекул (в случае льда это молекулы воды, связанные водородными связями).

² В предложенном Н.А. Бульenkовым Т-узле икосаэдр, октаэдр и два тетраэдра выставлены так, что они имеют три общие для всех четырех многогранников двойные оси и четыре тройные оси. При этом атомы в вершинах икосаэдра лежат на его пятерных осях, а атомы в вершинах тетраэдров и октаэдра лежат на общих для всех многогранников тройных и двойных осях соответственно.

Таблица 1. Сопоставление первых нулей полиномов Лежандра в устойчивой области с половинами полярных углов тел Платона

Полиномы	Углы первых нулей в первой четверти	Половинный полярный угол тел Платона	Относительная погрешность	Тела Платона
P_1	$\pi/2 = 90^\circ$	$\pi/2 = 90^\circ$	0%	Октаэдр
P_2	54.736°	54.736°	0%	Тетраэдр
P_3	39.23°	35.3°	11%	Куб
P_4	30.56°	31.7°	3.6%	Икосаэдр

Очевидны экстремальные свойства таких покрытий, которые характеризуют последовательность кольцевых структур одного радиуса, занимающих максимальную поверхность при фиксированном их количестве. Фактически проблема сводится к решению задач о расстановке точек на сфере, образующих правильную структуру, основу которой составляет равная удаленность их друг от друга. Эта задача решена в “Началах” Евклида [11] как построение системы вписанных в сферу тел Платона (тетраэдра, куба, октаэдра, икосаэдра и додекаэдра). Отметим, что в связи с тем, что сферические треугольники в структуре покрытий имеют минимальное число сторон, можно ожидать повышенного ранга их значимости как геофизических аномалий по сравнению с другими типами покрытий.

Наиболее перспективным математическим аппаратом, описывающим формирование кольцевых структур на поверхности сферы (геоида) является аппарат специальных функций математической физики, в частности, сферические функции Лежандра [12]. При решении классической задачи деформации устойчивых сферических оболочек в [13] определена система устойчивых нулей полиномов Лежандра. Поверхность сферы корнями полиномов Лежандра разделяется по широте на зоны, в которых эти полиномы сохраняют знак. Показано (Приложение 1), что система устойчивых нулей полиномов Лежандра с хорошей точностью (Приложение 1, Таблица 1) соответствует половинным полярным углам тел Платона³. Следует отметить, что в случае геоида существенную роль играет гравитационное поле Солнца и планет Солнечной системы, которое определяет, в частности, ориентацию оси вращения, приливные явления литосферы и гидросферы Земли. Это может обуславливать конкретный физический механизм формирования регулярных кольцевых покрытий на поверхности сферы, соответствующих телам Платона. При этом оказалось, что взаимная ориентация кольцевых структур поверхности Земли, соответствующих тел Платона (икосаэдр, октаэдр,

тетраэдр) согласована с позициями атомов в Т-узле Н.А. Бульenkova [13].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Икосаэдрическая модель. Первичная система реализованных в литосфере кольцевых структур представлена контурами западного побережья Северной Америки и Зондской дуги в Юго-Восточной Азии [14]. Кольцевые покрытия с центрами в вершинах икосаэдра составляют половину радиуса описанной сферы [11]. Отметим, что Зондская дуга относится к системе выявленных в геологии гигантских кольцевых структур [14, 15]. При этом центры указанных структур принадлежат к вершинам одного и того же икосаэдра. Это дает возможность определить полную структуру икосаэдрического покрытия, рис. 3. При этом экваториальная плоскость проходит через Панамский перешеек в Западном полушарии и поляризует положение Северной и Южной Америки, а в Восточном полушарии является огибающей южной оконечности азиатского континента. Таким образом, данная система координат привязана к наклону земного экватора относительно плоскости эклиптики (обращение Земли относительно Солнца).

В этой системе координат оказываются регулярно расположенными двенадцать вершин икосаэдра, являющиеся центрами окружностей, радиус которых равен половине радиуса земного шара.

Промежуткам между окружностями соответствуют бифуркации (турбулентности) в структуре океанических течений. Особая роль принадлежит также точкам, которые маркируются как вершины икосаэдра. В частности, в северной части Тихого океана такой точке соответствует центр образования цунами (район севернее Гавайских островов) [16]. Мировые центры грозовой активности в Экваториальной Африке и Центральной Америке располагаются непосредственно в треугольниках между кругами.

Представленные результаты покрытия поверхности Земли кольцевыми структурами с центрами, расположенными в вершинах икосаэдра, значимо проявлены в геологических структурах. Выявленные Н.И. Вавиловым [17] мировые очаги

³ Половинный полярный угол — угол между нормалью к грани и радиус-вектором вершины тел Платона.

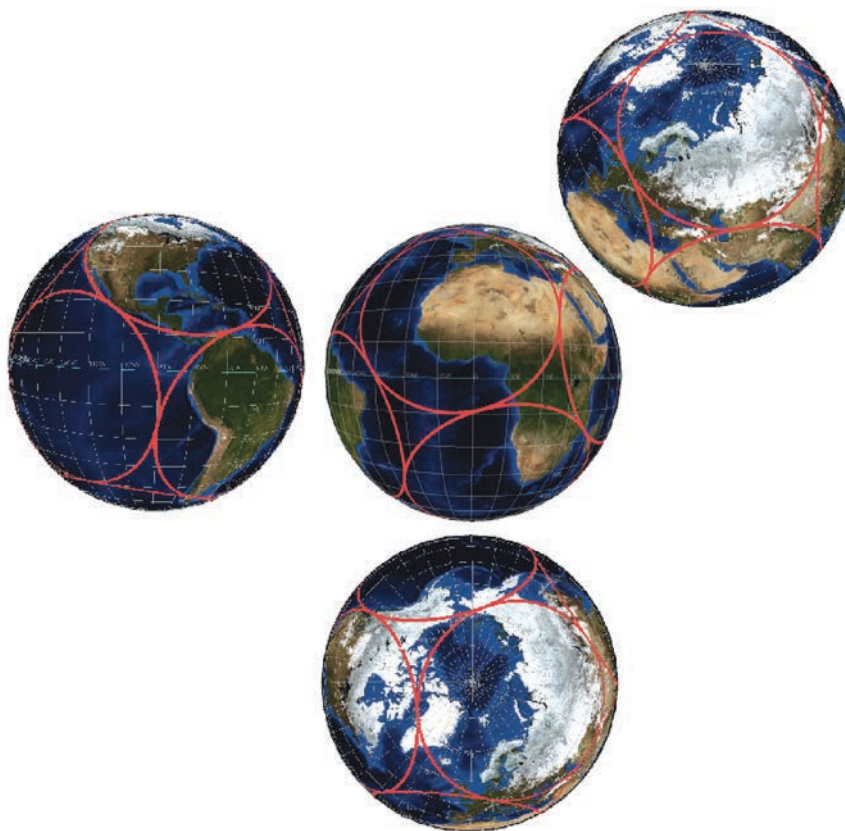


Рис. 3. Икосаэдрическая модель кольцевых структур на поверхности Земли. Показаны четыре проекции “поверхности Земли” с кольцевыми структурами, центры которых соответствуют икосаэдрическим позициям атомов в Т-узле (рис. 2, цифра 3).

культурных растений располагаются в основной части вдоль границ икосаэдрической модели.

Таким образом, икосаэдрическое разбиение отражает структуру геолого-географических и природно-климатических показателей.

В Европе икосаэдрическая кольцевая структура проходит по Кавказскому хребту, Крыму, Карпатам, Центральной Европе, оставляя справа Русскую плиту, а слева от нее — Альпийскую и Герцинскую складчатости. Очевидно, именно это предопределило совпадение указанной границы с границей Римской империи за все время ее существования.

Икосаэдр, наряду с тетраэдром и октаэдром, формирует согласованную структуру, представленную Т-узлом Н.А. Бульenkова [6, 7]. По привязке икосаэдра к земной системе координат можно определить положение вершин октаэдров и тетраэдров как центров кольцевых структур, реализующих правильное покрытие сферы.

Октаэдрическая модель. В соответствии с Т-узлом Н.А. Бульenkова, синхронизирующим взаимное расположение тетраэдра, октаэдра и икосаэдра, при представленном выше положении центров окружностей, как вершин икосаэдра, положение вершин октаэдра определяет дискрет-

ный набор вполне определенных кольцевых структур, рис. 4.

В этом случае, два из этих центров находятся на экваторе и соответствуют нулевому меридиану и оппозиции к нему (180°), а еще два располагаются на тропиках Рака ($B = 23.5^\circ$ с.ш.) и Козерога ($B = 23.5^\circ$ ю.ш.) и ($L = 90^\circ$ западной и восточной) долготы, а оставшиеся два располагаются на северном ($B = 66.5^\circ$ с.ш.) и южном ($B = 66.5^\circ$ ю.ш.) полярных кругах и ($L = 90^\circ$ западной и восточной долготы).

Здесь кольцевые структуры соответствуют Северной Америке, Тихому океану, Африке, основной части Азии, основной части Южной Америки и Антарктиде. При этом особенно примечательно, что граница кольцевой структуры, выделяющая Африку, проходит непосредственно по Красному морю, а также вдоль восточной и юго-восточной части Африки.

Отметим также, что переходные зоны в восточном и австрало-папуасском царстве, так же, как и в северо-западной части Аравийского полуострова, приходятся на треугольники между кольцевыми структурами.

Рассмотренные данные показывают, что октаэдрические кольцевые структуры значительно

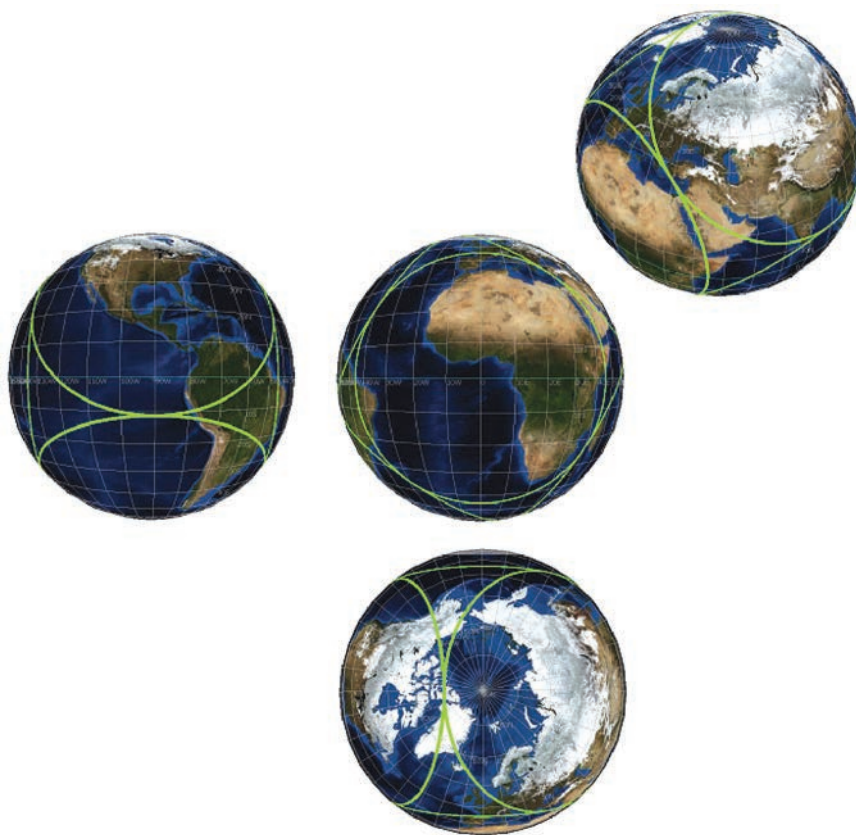


Рис. 4. Октаэдрическая модель кольцевых структур на поверхности Земли. Показаны четыре проекции “поверхности Земли” с кольцевыми структурами, центры которых соответствуют октаэдрическим позициям атомов в Т-узле (рис. 2, цифра 5).

проявлены в земной коре, например, в характеристиках геомагнитного поля и распределении флористических и фаунистических царств.

Тетраэдрическая модель. Расстановка вершин октаэдра и икосаэдра, являющихся центрами для кольцевых структур (в соответствии с Т-узлом Н.А. Бульenkова, рис. 2), определяют положение вершин тетраэдров, являющихся центрами для соответствующих кольцевых покрытий геоида (рис. 5). При этом центры вершин тетраэдра (на рис. 2, цифра 4) приходятся на полуостров Крым, в Тихом океане на тропик Рака и 132° западной долготы, между Австралией и Зондской дугой с координатами $B = 11^\circ$ ю.ш. и $L = 123^\circ$. В этом случае выделяются кольцевые структуры, включающие — Северную Америку и большую часть Тихого океана; вторая — Юго-Восточную Азию, Австралию и Океанию; третья — Европу, Центральную, Южную и Западную Азии и основную часть Африки (исключая ее южную часть) и четвертая — Южную Африку и основную часть Южной Америки (от Амазонки и южнее), а также Антарктиду.

Совокупность моделей типа тетраэдрических, октаэдрической и икосаэдрической, согласованных по расположению центров кольцевых структур

в соответствии с Т-узлом Н.А. Бульenkова, определяет систему выявленных к настоящему времени разломов земной коры верхнего ранга значимости.

Очевидно, принадлежность разлома к определенному типу разбиения из указанного набора моделей определяет его индивидуальные специфические свойства, существенно более сильно проявленные в геологических, географических, природно-климатических, флористических и фаунистических характеристиках.

Подводя итоги, следует отметить, что рассматриваемая структура разбиений поверхности земного шара выделяет ряд существенных особенностей геологических структур.

На земной поверхности выявляется иерархия структур, базовые характеристики которых связаны с икосаэдрической моделью, ориентированной по положению Земли относительно Солнца в день зимнего солнцестояния.

Вершины тел Платона, как центры кольцевых покрытий сферы, формируют иерархию кольцевых структур, значимо представленных на поверхности Земли. Кроме того, различные тела Платона формируют при кольцевых покрытиях

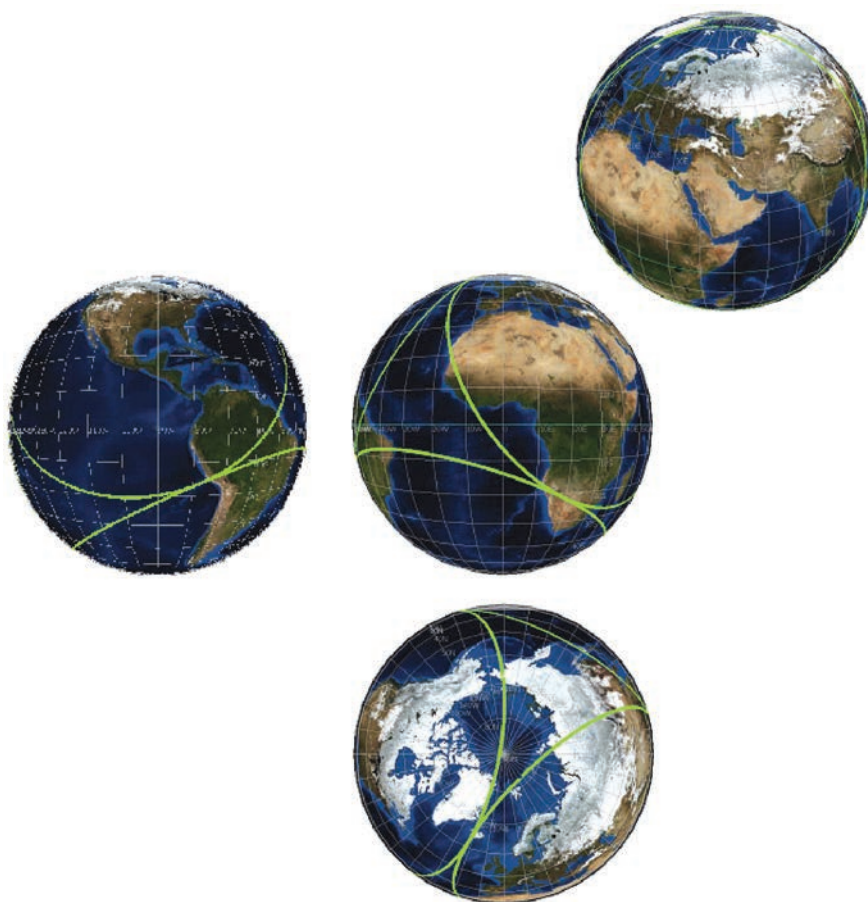


Рис. 5. Тетраэдрическая модель кольцевых структур на поверхности Земли. Показаны четыре проекции “поверхности Земли” с кольцевыми структурами, центры которых соответствуют тетраэдрическим позициям атомов в Т-узле (рис. 2, большой тетраэдр, цифра 4).

сферические треугольники, в которых проявлены специфические экстремальные физико-географические и физико-химические характеристики [13].

Икосаэдрическая модель выделяет сферические треугольники, в которых наиболее сильно проявлены климатические и гидрологические экстремизмы (например, атмосферное давление, воздушные и океанические течения, тепловые потоки в литосфере и др.) [13].

Октаэдрическая модель выделяет специфику структуры континентов, геомагнитного поля, флористических и фаунистических царств и др. [17].

Тетраэдрическая модель отражает положение границ основных глобальных тепловых зон, а также карту магнитного склонения и др.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Т-узел, подаренный мне Н.А. Бульенковым, стоял у меня дома, и представленные выше результаты были для меня полной неожиданностью. Однажды я увидел глобус диаметром около

1.5 м, который помещался на трех подшипниках, в результате чего была возможность непосредственно общаться с любой его частью. Я начал его вращать и увидел, что западное побережье Северной Америки представлено идеальной дугой окружности. Тряпка и мел позволили мне соорудить подобие циркуля и нарисовать такую окружность. Продолжая вращать глобус, я увидел дугу такой же окружности в Юго-Восточной Азии. Сфотографировав эти две окружности, я убедился, что они имеют одинаковые радиусы, равные половине радиуса глобуса. Мне было известно, что, по Евклиду, такие радиусы соответствуют икосаэдрическому покрытию сферы. Осталось проверить, принадлежат ли центры рассмотренных окружностей вершинам одного икосаэдра. Оказалось, что принадлежат. Т-узел Н.А. Бульенкова позволил по известному икосаэдрическому покрытию воспроизвести структуру октаэдрического и тетраэдрического покрытий.

И. Кеплер использовал совокупность тел Платона для определения расстояний планет от Солнца. Однако при этом ему не требовалась взаимная пространственная привязка тел Платона

друг к другу. Замечательной особенностью Т-узла является наличие такой привязки. Очевидно, структура Т-узла Н.А. Бульenkова будет выявляться в разных областях естествознания.

Автор выражает благодарность Д.Л. Тытику за творческое обсуждение результатов.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Устойчивые углы полиномов Лежандра и половинные полярные углы тел Платона. Уравнение Лежандра, имеющее решениями полиномы Лежандра первого рода, n -й степени, представлено в виде [13]

$$(1 - x^2) \frac{d^2 P_n}{dx^2} - 2x \frac{dP_n}{dx} + n(n+1)P_n = 0.$$

Полином Лежандра $P_n(\cos \Theta)$ имеет n корней, в результате чего поверхность сферы разделяется по широте на $(n+1)$ -зону, в каждый из которых полином Лежандра сохраняет знак.

Исследуем устойчивость уравнения Лежандра вторым методом А.М. Ляпунова [18]. Обозначим $P_n = y$. На основе интегрирования крайних членов уравнения Лежандра найдем выражение для функции Ляпунова [18]

$$y' = z,$$

$$z' = -n(n+1)y.$$

Переводя систему в фазовую плоскость

$$\frac{dy}{dz} = -\frac{z}{n(n+1)y},$$

разделяя переменные

$$y dy = -\frac{1}{n(n+1)} z dz$$

и интегрируя,

$$\frac{y^2}{2} = \frac{y^2}{2} + \frac{z^2}{2n(n+1)},$$

получим положительно определенную функцию, которая является функцией Ляпунова для уравнения Лежандра.

Ее производная в силу системы

$$\begin{aligned} \xi \xi' &= y y' + z z' / [n(n+1)] = \\ &= y z - \text{ctg } \Theta z^2 / [n(n+1)] - y z = -\text{ctg } \Theta z^2 / [n(n+1)]. \end{aligned}$$

Система устойчива по Ляпунову, если производная функции Ляпунова в силу системы отрицательна. Это условие выполняется при $\text{ctg } \Theta > 0$, что соответствует положению полярного угла в

первой и третьей четвертях $0 < \Theta < \pi/2$ и $\pi < \Theta < 3\pi/2$.

В результате первые нули полиномов Лежандра в сопоставлении с половинными полярными углами тел Платона представлены в табл. 1.

Таким образом, из первых четырех устойчивых нулей полиномов Лежандра три соответствуют углам между нормалью к грани и радиусом вектором вершины для тел Платона (октаэдру, тетраэдру и икосаэдру) с точностью, не превышающей 3.6%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Платон. Федон. Соч. в четырех томах. Т. 2. М.: Мысль, 1970, 611 с.
2. Белый Ю.А. Иоганн Кеплер, 1571–1630. У истоков современной астрономии. М.: URSS, 2013. 292 с.
3. Шубников А.В., Кончик В.А. Симметрия в науке и искусстве. М.: Наука, 1972. 339 с.
4. Бульenkов Н.А. // Вестн. нижегородского ун-та им. Н.И. Лобачевского. Сер. Физика тв. тела. 1998. Вып. 1. С. 19.
5. Bulienkov N.A. // Fields Institute Monographs. V. 10. Quasicrystals and Discrete Geometry. J. Patera, Editor. American Mathematical Society, Providence, Rhode Island, 1998. P. 67.
6. Бульenkов Н.А. Кристаллография. 1990. Т. 35. № 1. С. 147.
7. Бульenkов Н.А. Биофизика. 1991. Т. 36. № 2. С. 181.
8. Кац Я.Г., Козлов В.В., Полетаев А.И. и др. Кольцевые структуры Земли: миф или реальность. М.: Наука, 1989. 188 с.
9. Юшкин Н.П., Шафрановский И.И., Якулов К.П. Законы симметрии в минералогии. Л.: Наука, 1987. 297 с.
10. Брегг У.Л. Исследование минерального царства рентгеновскими лучами. Л.: НКТП Главгеоидрогеодезия, 1934. 14 с.
11. Ващенко-Захарченко М.Е. Начала Евклида с пояснительным введением и толкованиями. Киев: изд. Университета Св. Владимира, 1880. 748 с.
12. Янке Е., Эмде Ф., Леш Ф. Специальные функции. М.: Наука, 1964. 344 с.
13. Кузьмин В.И., Галуша Н.А., Яровой А.Н. Структурные архетипы поверхности Земли. М.: АВН, 2002. 127 с.
14. Ситтер де Л.У. Структурная геология. М.: ИЛ, 1960. 473 с.
15. Уолтхэм Т. Катастрофы: неистовая Земля. Л.: Недра, 1982. 223 с.
16. Степанов В.Н. Мировой океан. Динамика и свойства вод. М.: Знание, 1974. 256 с.
17. Вавилов Н.И. Происхождение и география культурных растений. Л.: Наука, 1987. 440 с.
18. Ляпунов А.М. Общая задача об устойчивости движения. М.-Л.: ГИТТЛ, 1950. 472 с.

Н.А. БУЛЬЕНКОВ И МЕТОД МОДУЛЬНОГО ДИЗАЙНА СТРУКТУР

© 2023 г. М. Н. Родникова^{а,*}

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 31.05.2022 г.

После доработки 31.05.2022 г.

Принята к публикации 07.06.2022 г.

DOI: 10.31857/S0044453723010272, EDN: BDA MNI

Для Н.А. Бульenkova была характерна безграничная любовь к научному поиску, смелость и оригинальность идей, видение актуальных фундаментальных проблем. Метод модульного дизайна структур в обобщенной кристаллографии — один из предложенных Н.А. Бульenkовым методов изучения структурных механизмов физико-химических процессов.

Заседание Всероссийского семинара по структуре жидкостей и растворов 19.04.2022 г. было посвящено памяти замечательного ученого, талантливого человека, выдающегося кристаллографа Николая Александровича Бульenkova.

В 1990 г. на Семинар по жидкому состоянию вещества Николая Александровича привел квантовый химик, ученик Я.К. Сыркина — Александр Аронович Левин. Это не было случайностью. Эти два человека одинаково, широко и с большой любовью относились к науке. Они не делали карьеры, не гнались за чинами и почестями. Они стремились к свободе, потому что именно свобода создает условие ученому — думать, без этого процесса не может существовать наука.

С тех пор Н.А. Бульenkov был на всех заседаниях семинара. Он сделал 10 докладов, три из которых в соавторстве с Е.А. Желиговской. Приведем названия его докладов.

1. Семинар № 143 18.12.1990

Регулярные тетраэдрические структуры: квазикристаллы, кристаллоиды, фракталы (связанная вода, аэрогели, аморфные: кремний, мышьяк, кремнезем).

2. Семинар № 149 02.03.1993

Возможности детерминированной эволюции живой природы на основе фрактальной структуры связанной воды.

3. Семинар № 176 27–28.10.1998 (Совместно с семинаром по теоретической биофизике, г. Пушино)

Системообразующие параметрические структуры связанной воды и их роль в биологических

структурах и в самоорганизующихся нанотехнологиях.

4. Семинар № 196 28.01.2003

Системы и золотое сечение.

5. Семинар № 221 24.10.2006 (в соавторстве с Желиговской Е.А.)

Поверхностный слой воды: его структура, свойства и роль как матрицы в самоорганизации коллоидных систем и наноматериалов на их основе.

6. Семинар № 222 24.11.2006

Иерархические фрактальные системообразующие структуры связанной воды и самоорганизация на них гетерогенных био- и наносистем.

7. Семинар № 250 29.11.2011 (в соавторстве с Желиговской Е.А.)

Физико-химические и биологические процессы в поверхностном слое воды.

8. Семинар № 269 20.05.2014 (в соавторстве с Желиговской Е.А.) Роль структур связанной воды в самоорганизации органических систем на поверхности и в объеме водного раствора.

9. Семинар № 273 29.09.2015

Обобщенная кристаллография, аксиоматика молекулярной биологии и возникновение жизни на Земле.

10. Семинар № 274 20.10.2015

Аксиоматика системной молекулярной биологии.

Даже из этих названий видно, что Н.А. Бульenkov обладал удивительной способностью за деталями видеть главное, умением обобщать, что сейчас редко случается. Например, название “Обобщенная кристаллография, аксиоматика системной молекулярной биологии и возникновение жизни на Земле” говорит об этом. А название доклада “Золотое сечение” подчеркивает широту видения науки. Его конструкции обладали красотой и оригинальностью, имели широкое применение в разных отраслях науки — физики, химии,

геологии и, что особенно хочется подчеркнуть, в биологии. Все это отражено в докладах, заслушанных на заседании семинара 19.04.2022 г. (*бесценный председатель семинара проф. М.Н. Родникова*)

1. В.В. Ключковская — Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН “Н.А. Бульенков и обобщенная кристаллография”.

2. Е.А. Желиговская — Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН “Научный путь Н.А. Бульенкова”.

3. Г.Г. Маленков — Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН “Красивые конструкции Н.А. Бульенкова”.

4. Д.Л. Тытик — Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН “Симплициально-модульный дизайн Н.А. Бульенкова как основа моделирования металлических кластеров”.

5. В.И. Кузьмин — РТУ (МИРЭА) “Структурные архетипы поверхности Земли и Т-узел Н.А. Бульенкова”.

Вклад Н.А. Бульенкова в исследование биосистем был очень ярко отражен в письме его ученика А.Б. Соловья, которое было зачитано на семинаре и выдержку из которого мы приводим: “Если, когда, рано или поздно, будет показано, что

базисом, рабочим телом биоэнергетики является не макроэргические фосфатные связи, а система закономерных искажений и динамики перестройки сетки водородных связей воды, я предлагаю назвать эту будущую смену парадигмы “бульенковский поворот в биоэнергетике”.

На семинаре прозвучали слова из некролога Н.А. Бульенкова в журнале “Кристаллография”: “Николай Александрович обладал безграничной любовью к научному поиску, смелостью и оригинальностью идей, видением актуальных фундаментальных проблем”. В конце семинара было сказано о трех ученых, памяти которых были посвящены последние семинары: об авторе открытия отрицательной гидратации ионов — Олеге Яковлевиче Самойлове, известном специалисте по теории жидкости — Георгии Александровиче Мартынове и о выдающемся кристаллографе — Николае Александровиче Бульенкове. Это были люди одного поколения. Поколения людей, для которых наука была их жизнью. Именно про них прозвучали в конце семинара стихи Марины Цветаевой:

До последнего часа
Обращенным к звезде —
Уходящая раса,
Спасибо тебе.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 669.017.13 + 554.016.2

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ Ag–In–Pd

© 2023 г. А. С. Павленко^а, Е. А. Пташкина^а, Г. П. Жмурко^а, Е. Г. Кабанова^{а,*},
М. А. Карева^а, А. В. Хорошилов^б, В. Н. Кузнецов^а

^аМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

^бИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва, Россия

*e-mail: kabanovaeg@gmail.com

Поступила в редакцию 11.05.2022 г.

После доработки 25.05.2022 г.

Принята к публикации 27.05.2022 г.

Фазовые равновесия в тройной системе Ag–In–Pd изучены с использованием сканирующей электронной микроскопии, микрорентгеноспектрального (МРСА) и рентгенофазового (РФА) методов анализа. Установлена растворимость третьих компонентов в двойных фазах систем Ag–In и In–Pd, а также границы существования (от 4 до 17.5 ат. % Ag при 25 ат. % In) и кристаллическая структура (Al₃Ti) тройного соединения τ . По полученным в настоящей работе и литературным экспериментальным результатам выполнен новый термодинамический расчет системы Ag–In–Pd. Достигнуто хорошее согласие с экспериментальными данными как по фазовым равновесиям, так и по термодинамическим свойствам фаз системы. Корректность полученного описания дополнительно подтверждена хорошей сходимостью результатов расчета с результатами ДСК/ДТА исследования трех образцов, которые в оптимизацию не включались.

Ключевые слова: палладиевые сплавы, фазовые равновесия, термодинамическое моделирование

DOI: 10.31857/S0044453723010235, **EDN:** BCRZNU

Сплавы на основе палладия находят широкое применение в различных областях промышленности: химической, электротехнической, автомобильной, в водородной энергетике и медицине. Компонентами палладиевых сплавов чаще всего являются металлы 11 группы, а также непереходные низкотемпературные элементы, например, индий и олово [1]. Два последних металла заметно понижают температуры обработки сплавов, но образуют большое число интерметаллических соединений, свойства которых необходимо учитывать при разработке составов и выборе способов технологической обработки новых материалов.

Основным инструментом при разработке многокомпонентных сплавов являются фазовые диаграммы. В настоящее время для построения диаграмм состояния многокомпонентных систем успешно используется метод термодинамического моделирования CALPHAD-метод. Этот метод позволяет не только обобщать экспериментальные данные по фазовым равновесиям и свойствам фаз, но и предсказывать равновесия в сложных многокомпонентных системах при наличии термодинамических описаний граничных двойных и тройных систем.

Целью настоящего исследования являлся пересмотр термодинамического описания системы Ag–In–Pd с учетом всей имеющейся в литературе информации по свойствам ее фаз.

Фазовые равновесия в системе Ag–In–Pd при температурах 500 и 700°C изучались в работах [2, 3]. Следует отметить, что результаты этих исследований требуют некоторых уточнений, не была достоверно установлена граница существования ГЦК-твердого раствора в палладиевом угле системы, а также область гомогенности и кристаллическая структура обнаруженного тройного соединения. Что касается выполненного авторами [3] CALPHAD-расчета системы Ag–In–Pd, то он хорошо согласуется с их собственными экспериментальными данными при 500 и 700°C, но, по мнению авторов, требует дополнения, связанного с описанием обнаруженной тройной фазы. В расчете [3] также не проводилось моделирование расплава, хотя в литературе имеются термодинамические данные для этой фазы: энтальпии смешения [4] и парциальные энергии Гиббса компонентов, определенные методом ЭДС [5].

В настоящей работе для пересмотра термодинамического описания системы Ag–In–Pd установлены фазовые равновесия в богатой паллади-

ем области системы Ag–In–Pd при 500°C: определена растворимость индия в твердом растворе на основе палладия, а также область гомогенности и кристаллическая структура тройного соединения. Для получения экспериментальной информации в более широком интервале температур дополнительно изучены фазовые равновесия при 800°C. Кроме того, методом ДТА получены температуры фазовых переходов нескольких сплавов, которые использованы для валидации расчета.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования фазовых равновесий в системе Ag–In–Pd было синтезировано 34 образца, 19 из которых отжигали при 500°C, 15 — при 800°C. Сплавы для исследования выплавляли из металлов высокой степени чистоты: палладий штрипсы (99.95 мас. %), серебро пластины (99.95 мас. %), индий полупроводниковой чистоты (99.999 мас. %). Сплавы готовили методом дуговой плавки в атмосфере аргона, предварительно очищенного плавкой геттера (титан). Угар полученных сплавов не превышал 1 мас. %.

Для достижения равновесного состояния сплавы подвергали отжигу в вакуумированных кварцевых ампулах в трубчатых печах сопротивления. Время отжига сплавов варьировали от 720 до 2880 ч в зависимости от состава сплава и температуры отжига.

Микроструктуры образцов исследовали с использованием сканирующего электронного микроскопа Carl Zeiss LEO EVO 50XPV. Съемку осуществляли в вакууме с остаточным давлением 10^{-7} Па при ускоряющем напряжении 20 кВ. Микроскоп был оборудован системой EDX энергодисперсионного анализа INCA Energy 450 фирмы Oxford Instruments (относительная точность измерений составляет 3–5%). С целью увеличения контрастности изображения использовали детектор Q-BSD.

Рентгенофазовый анализ проводили на автодифрактометре “STOE STADI P” на монохроматизированном $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучении (германиевый монохроматор, $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$, интервал углов $2\theta = 20\text{--}90^\circ$, шаг 0.01° , время экспозиции — 10 с на точку). Для расшифровки полученных рентгенограмм использовали программное обеспечение STOE WinXPOW, версия 2.24 [6].

Для определения температур солидуса и ликвидуса сплавов использовали метод дифференциально-термического анализа (ДТА). Образцы исследовали на термоанализаторе Jupiter STA 449 F1, NETZSCH-GERAETEBAU GmbH. Нагрев образцов осуществляли в токе гелия высокой очистки (99.9999%), скорость нагрева (охлаждения) составляла 5 К/мин.

Для расчета и термодинамического моделирования фазовых равновесий в тройной системе Ag–In–Pd использовали ряд модулей программы Thermo-Calc® (версия 2022a): SYSTEM, DATA, GIBBS–ENERGY–SYSTEM, POLY, SCHEIL и PARROT [7].

Модуль SYSTEM осуществляет общее управление программой. Работа с базами данных, выбор компонентов систем, а также чтение значений параметров проходит в модуле DATA. Для внесения изменений в описания моделей фаз используется модуль GIBBS–ENERGY–SYSTEM. Параметры моделей фаз находили с помощью модуля PARROT. Расчет термодинамических свойств и фазовых равновесий выполняется в модуле POLY. С помощью постпроцессора POST модуля POLY осуществлялось графическое представление результатов.

Метод CALPHAD [8] основан на аналитическом представлении энергий Гиббса всех возможных фаз в зависимости от состава и температуры. При этом расплав и твердый раствор на основе ГЦК-компонентов описываются моделью неупорядоченного раствора замещения:

$$G^\Psi(x, T) = \sum_i x_i {}^0G_i^\Psi(T) + RT \sum_i x_i \ln(x_i) + {}^{xs}G^\Psi(\bar{x}, T), \quad (1)$$

где ${}^0G_i^\Psi$ — энергия Гиббса компонента i в фазе Ψ , называемая также параметром стабильности компонента. Второй член соответствует вкладу конфигурационной энтропии неупорядоченного раствора, а третий, называемый избыточной энергией Гиббса фазы, учитывает взаимодействия компонентов. Избыточная энергия Гиббса обычно выражается в виде полинома Редлиха–Кистера:

$${}^{xs}G(x_i, x_j) = x_i x_j \sum_{v=0}^n {}^vL_{i,j} (x_i - x_j)^v, \quad (2)$$

где ${}^vL_{i,j}$ — параметры взаимодействия, которые определяются в ходе оптимизации.

Для описания энергии Гиббса упорядоченных фаз используют подрешеточные модели, при этом количество подрешеток и типы атомов, находящихся в них, определяются в соответствии с кристаллической структурой и составом фазы. Параметрами подрешеточной модели фазы являются энергии Гиббса квазикомпонентов — соединений, содержащих только один компонент в каждой подрешетке, а также параметры взаимодействия между компонентами в одной и той же подрешетке. Энергии Гиббса квазикомпонентов, также называемые параметрами стабильности этих квазикомпонентов, описываются выражением

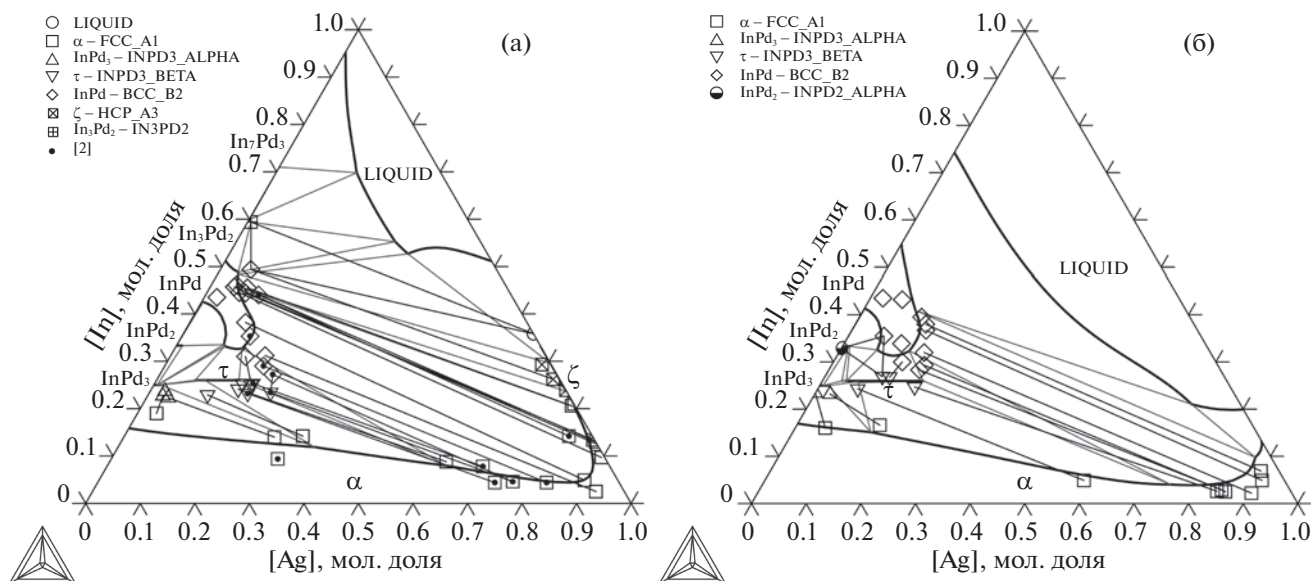


Рис. 1. Рассчитанные изотермические сечения системы Ag–In–Pd при 500°C (а) и 800°C (б) в сравнении с экспериментальными данными, полученными в настоящем исследовании и в [2].

$$G_{A_mB_n}(T) = mG_A^{\text{ref}} + nG_B^{\text{ref}} + \Delta_f G(A_mB_n), \quad (3)$$

где G_A^{ref} и G_B^{ref} — энергии Гиббса компонентов А и В в стандартных состояниях, а энергия Гиббса образования $\Delta_f G(A_mB_n)$, является подбираемым параметром.

Параметры взаимодействия в подрешеточной модели описываются выражением (2), в которое вместо концентраций компонентов x_i подставляются их концентрации в подрешетках y_i .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Экспериментальные исследования фазовых равновесий

Результаты рентгенофазового и микрорентгеноспектрального анализа образцов, отожженных при 500 и 800°C, представлены в табл. 1 и 2. Коноды двухфазных и трехфазных равновесий нанесены на рис. 1.

Установлено, что в интерметаллидах InPd_2 и In_3Pd_5 серебро практически не растворяется. Область гомогенности экиатомной фазы InPd направлена вдоль изоконцентраты 50 ат. % и максимальное содержание серебра в ней при обеих температурах составляет ~17 ат. %. Следует отметить, что в работе [3] при 500°C растворимость серебра в InPd несколько больше (~20 ат. %).

Растворимость индия в ГЦК-твердом растворе системы Ag–In–Pd проходит через минимум. В чистом палладии она составляет ~19 ат. % In, при добавлении ~90 ат. % Ag снижается до ~2 ат. % In, потом вновь резко возрастает. Подоб-

ный характер растворимости индия в ГЦК-твердом растворе отмечался и в работах [2, 3]. Однако минимум растворимости индия (5 ат. %) наблюдался при 80 ат. % серебра. Следует также отметить, что при 700°C растворимость индия в α -твердом растворе значительно ниже, чем установлено в настоящей работе при 500 и 800°C.

Кроме того, фаза ζ на изотермическом сечении при 500°C находится в равновесии с фазой InPd , в то время как авторы [2, 3] утверждают, что при 500°C реализуется равновесие $\zeta + \text{In}_3\text{Pd}_2$.

На изоконцентрате ~25 ат. % In до 18 ат. % Ag существуют две фазы — твердый раствор на основе низкотемпературной модификации InPd_3 и тройная фаза τ . Стоит отметить, что обе эти фазы имеют родственные кристаллические структуры и из-за близости факторов рассеяния рентгеновского излучения атомами палладия, серебра и индия рентгенограммы этих соединений идентичны и соответствуют структурному типу индия. Колман и Риттер [9] показали, что в сплавах Pd с переходными металлами тетрагональные сверхструктуры к ГЦК-решетке (CuAu , Al_3Ti и Al_3Zr) можно различить рентгенографически по отношению c/a гранецентрированной тетрагональной ячейки или субъячейки структуры.

Найденные в настоящей работе значения c/a приведены в табл. 3. Видно, что при содержании серебра до 4 ат. % c/a равно 0.94, что соответствует фазе на основе низкотемпературной модификации InPd_3 со структурой Al_3Zr . При содержании серебра от 7 до 18 ат. % отношение параметров тетрагональной субъячейки c/a имеет значение 0.88. Такое значение соответствует структурному

Таблица 1. Результаты МРСА и РФА образцов системы Ag–In–Pd, отожженных при 500°C

№	Средний состав образца, ат. %			Фаза	Состав фазы, ат. %			Параметры кристаллической решетки, Å			Структ. тип
	Ag	In	Pd		Ag	In	Pd	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
1	3	21	76	α	3.5	19.0	77.5	3.900(2)	—	—	Cu
				InPd ₃	2.8	22.7	74.5	2.8699(8)	—	3.828(1)	Al ₃ Zr
2	9	22	69	α	27.6	14	58.4	3.9141(4)	—	—	Cu
				InPd ₃	4.0	22.3	73.7	2.8724(5)	—	3.8189(8)	Al ₃ Zr
3	17	20	63	α	32.7	14.2	53.1	4.0310(8)	—	—	Cu
				τ	10.9	22.9	66.2	4.1589(6)	—	7.3494(8)	Al ₃ Ti
4	23	21	56	α	61.7	8.8	29.5	4.0578(4)	—	—	Cu
				τ	15.9	24.1	60.0	4.1825(6)	—	7.3114(8)	Al ₃ Ti
5	32	25	43	α	92.3	2.5	5.2	4.0777(6)	—	—	Cu
				InPd	17.3	31.2	51.5	3.2140(5)	—	—	CsCl
6	47	28	25	α	87.5	12.5	0.0	4.1189(3)	—	—	Cu
				InPd	4.4	45.7	49.9	3.2403(8)	—	—	CsCl
7	72	19	9	α	87.0	13.0	0.0	4.1194(9)	—	—	Cu
				InPd	4.6	46.1	49.3	3.2420(9)	—	—	CsCl
8	16	25	59	τ	16.1	25.3	58.6	4.1900(1)	—	7.3342(2)	Al ₃ Ti
9	20	27	53	α^a	—	—	—	4.0767(7)	—	—	Cu
				τ	17.8	25.1	57.1	4.1985(8)	—	7.326(2)	Al ₃ Ti
				InPd	13.8	31.0	55.2	3.2125(1)	—	—	CsCl
10	13	37	50	α	89.0	4.9	6.1	4.081(1)	—	—	Cu
				InPd	10.2	38.2	51.6	3.2236(5)	—	—	CsCl
11	2	44	54	InPd	2.3	43.5	54.2	3.2390(3)	—	—	CsCl
12	6	57	37	L ^б	64.2	35.8	0.0	9.853(2)	—	—	Al ₄ Cu ₉
				InPd ^a	—	—	—	3.2411(8)	—	—	CsCl
				In ₃ Pd ₂	0.6	59.4	40.0	4.5444(6)	—	5.5180(8)	Al ₃ Ni ₂
13	17	25	58	α^a	—	—	—	4.071(1)	—	—	Cu
				τ	17.2	25.4	57.4	4.1985(4)	—	7.3338(6)	Al ₃ Ti
14	3	24	73	InPd ₃	2.7	23.7	73.6	2.8854(5)	—	3.7869(8)	Al ₃ Zr
15	79	21	0	α	79.0	21.0	0.0	4.1328(7)	—	—	Cu
16	77	22	1	α	78.8	20.6	0.6	4.1335(3)	—	—	Cu
				InPd	6.9	45.5	47.6	3.2415(7)	—	—	CsCl
17	69	29	2	ζ	69.0	29.3	1.7	2.9537(5)	—	4.7877(8)	Mg
18	75	25	0	ζ	76.1	23.9	0.0	2.9566(6)	—	4.7914(5)	Mg
19	66	28	6	ζ	72.6	26.2	1.2	2.9588(8)	—	4.7866(9)	Mg
				InPd	45.0	49.4	5.6	3.2424(7)	—	—	CsCl

^a Количество фазы в образце недостаточно для определения ее точного состава.^б Закристаллизовавшаяся жидкость.

Таблица 2. Результаты МРСА и РФА образцов системы Ag–In–Pd, отожженных при 800°C

№	Средний состав образца, ат. %			Фаза	Состав фазы, ат. %			Параметры кристаллической решетки, Å			Структ. тип
	Ag	In	Pd		Ag	In	Pd	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
1	3	20	77	α	5.5	16.0	78.5	3.9102(7)	—	—	Cu
				InPd ₃	0.0	23.4	76.6	2.8830(5)	—	3.7882(9)	Al ₃ Zr
2	8	21	71	α	15.2	16.6	68.2	^a	—	—	Cu
				InPd ₃	2.8	23.2	74.0	^a	—	—	Al ₃ Zr
3	16	20	64	α	58.4	4.9	36.7	4.0430(2)	—	—	Cu
				τ	7.3	24.3	68.4	4.1722(6)	—	7.3270(9)	Al ₃ Ti
4	33	23	44	α	85.5	2.5	12.0	4.0658(6)	—	—	Cu
				InPd	17.0	29.3	53.7	3.2002(4)	—	—	CsCl
5	34	21	45	α	84.6	2.9	12.5	4.0537(4)	—	—	Cu
				InPd	16.6	28.3	54.5	3.198(2)	—	—	CsCl
6	58	18	24	α	91.0	4.9	4.1	4.0797(7)	—	—	Cu
				InPd	13.6	36.7	49.7	3.2207(2)	—	—	CsCl
7	18	25	57	α	83.9	2.6	13.5	4.0622(8)	—	—	Cu
				τ	17.5	24.7	57.8	4.1960(6)	—	7.336(1)	Al ₃ Ti
8	24	29	47	α	90.4	2.2	7.4	4.0737(6)	—	—	Cu
				InPd	15.6	32.0	52.4	3.2088(6)	—	—	CsCl
9	10	34	56	InPd	10.5	33.9	55.6	3.2230(7)	—	—	CsCl
10	19	35	46	α	89.8	6.9	3.3	4.0849(4)	—	—	Cu
				InPd	12.9	38.0	49.1	3.2290(8)	—	—	CsCl
11	2	44	54	InPd	2.3	43.5	54.2	3.2328(6)	—	—	CsCl
12	11	40	49	InPd	11.4	39.5	49.1	3.2289(9)	—	—	CsCl
13	6	43	51	InPd	6.0	43.2	50.8	3.2351(9)	—	—	CsCl
14	12	27	61	τ	11.9	26.8	51.3	4.1862(6)	—	7.3350(9)	Al ₃ Ti
				InPd ^b	12.6	30.0	57.4	—	—	—	CsCl
15	5	28	67	τ	10.5	26.9	62.6	4.1557(6)	—	7.3576(9)	Al ₃ Ti
				InPd ₂	0	32.9	67.1	5.6060(9)	4.223(1)	8.207(5)	Co ₂ Si
				InPd	6.5	35.5	58.0	—	—	—	CsCl

^a Недостаточная интенсивность пиков для определения параметров решетки.

типу Al₃Ti, предложенному [9, 10] для высокотемпературной модификации InPd₃. Таким образом, можно утверждать, что на изоконцентрате 25 ат. % In при содержании серебра от ~7 до 18 ат. % существует тройная фаза τ со структурой Al₃Ti.

Образование нового тройного соединения на изоконцентрате индия 25 ат. % наблюдалось авторами также и в системе Cu–In–Pd. Поскольку фактор рассеяния рентгеновского излучения у атома меди заметно отличается, на рентгенограмме были обна-

ружены сверхструктурные линии, которые позволили определить кристаллическую структуру тройной фазы как структуру VRh₂Sn [11]. Эта структура является результатом дополнительного упорядочения структуры Al₃Ti.

В табл. 4 приведены результаты исследования трех сплавов системы Ag–In–Pd методом ДТА/ДСК. Составы этих сплавов лежат на линии In13Ag87–In47Pd53 и примерно соответствуют

Таблица 3. Значение отношения параметров ячейки c/a для фаз InPd_3 и τ системы Ag-In-Pd (образцы отжигались при 500°C)

№	Фаза	Состав фазы, ат. %	c/a
1	InPd_3	$\text{Ag}2.8 \text{ In}22.7 \text{ Pd}74.5$	0.94
2	InPd_3	$\text{Ag}4 \text{ In}22.3 \text{ Pd}73.7$	0.94
3	τ	$\text{Ag}9.9 \text{ In}23.9 \text{ Pd}66.2$	0.88
4	τ	$\text{Ag}16 \text{ In}24 \text{ Pd}60$	0.87
8	τ	$\text{Ag}16.1 \text{ In}25.3 \text{ Pd}58.6$	0.88
9	τ	$\text{Ag}17.8 \text{ In}25.1 \text{ Pd}57.1$	0.87
13	τ	$\text{Ag}17.2 \text{ In}25.4 \text{ Pd}57.4$	0.87
14	InPd_3	$\text{Ag}2.7 \text{ In}23.7 \text{ Pd}73.6$	0.93

Таблица 4. Результаты ДТА исследований образцов системы Ag-In-Pd , отожженных при 500°C

№	Фазовый состав	$T, ^\circ\text{C}$		
		солидус	ликвидус	$(\alpha + \text{InPd} + \text{L}) \rightarrow \rightarrow (\text{InPd} + \text{L})$
6	$\alpha + \text{InPd}$	804.3	883.7	—
7	$\alpha + \text{InPd}$	771.2	875.9	824.5
13	$\alpha + \text{InPd}$	752	1179.3	774.0

одной из конод равновесия фазы InPd с ГЦК-твердым раствором на основе серебра.

Термодинамическое моделирование фазовых равновесий

Данные о чистых компонентах и двойных системах. Энергии Гиббса для Ag , In и Pd в жидком, ГЦК- и ОЦК-состояниях были взяты из базы данных Pure Element SGTE PURE5, которая распространяется с программным обеспечением Thermo-Calc [7].

Термодинамические описания ограничивающих двойных систем приняты по следующим источникам: Ag-In [12], Ag-Pd [13], In-Pd [14]. Эти описания с достаточной точностью воспроизводят как фазовые равновесия в указанных системах, так и результаты измерения термодинамических свойств существующих в них фаз.

Модели интерметаллических соединений. Поскольку экспериментально было установлено, что серебро практически не растворяется в соединениях InPd_2 и In_3Pd_5 , а растворимость палладия в фазе ζ системы Ag-In не превышает 2 ат. %, при термодинамическом моделировании тройной системы Ag-In-Pd растворимость третьего компо-

нента в этих фазах не учитывалась и оценка параметров стабильности квазикомпонентов моделей этих фаз в соответствующих двойных системах, Ag-In и In-Pd , не проводилась.

Фаза InPd_3 , со структурой Al_3Zr , растворимость серебра в которой составляет не менее 4 ат. %, описывалась двухподрешеточной моделью $(\text{Ag}, \text{Pd})_{0.75}(\text{In})_{0.25}$. Для воспроизведения экспериментально установленной области гомогенности фазы InPd , направленной к стороне Ag-Pd по изоконцентрате палладия, использовалась двухподрешеточная модель $(\text{Ag}, \text{In}, \text{Pd})_{0.5}(\text{Pd}, \text{Va})_{0.5}$.

Для описания тройной фазы τ со структурой Al_3Ti использовалась модель $(\text{Ag}, \text{Pd})_{0.74}(\text{In}, \text{Pd})_{0.26}$, предложенная [14] для высокотемпературной модификации фазы InPd_3 , несмотря на то, что модель дает смещение области существования этой фазы от экспериментально установленной на 1 ат. %.

Исходные данные. Параметры моделей фаз подбирались под экспериментально установленные фазовые равновесия в системе Ag-In-Pd при 500 и 800°C . Поскольку растворимость индия в α -фазе, полученная в работе [3] при 700°C , плохо согласуется с результатами настоящего исследования, при нахождении параметров мы в основном опирались на данные настоящей работы.

При моделировании расплава использовались литературные данные по энтальпиям смешения [4] и парциальные энергии Гиббса компонентов, определенные методом ЭДС [5], а также полученные в настоящей работе температуры ликвидус.

Расчет системы Ag-In-Pd . Первоначально параметры моделей фаз подбирались под фазовые границы при каждой температуре, 500 и 800°C , отдельно, затем определялись параметры a и b в

выражении $L_{\text{ABC}}^i = a_{\text{ABC}}^i + b_{\text{ABC}}^i T$. В заключение, в модуле PARROT пакета Thermo-Calc проводилась общая оптимизация системы.

Несмотря на использование нового термодинамического описания системы Ag-Pd [13], при высоких температурах (1000 – 1100°C) в богатой серебром части диаграммы наблюдалась тенденция к появлению области фиктивного расслоения ГЦК-фазы. Для ее устранения пришлось, во-первых, присвоить параметрам тройных взаимодействий в α -фазе достаточно высокие по модулю значения, а во-вторых, при окончательной оптимизации системы несколько понизить веса равновесий $\alpha + \text{InPd}$.

Использовать значения параметров тройных взаимодействий для жидкости, полученные [4] при описании энтальпий образования расплава, оказалось невозможно, поскольку на рассчитанных изотермических сечениях наблюдалась избыточная стабилизация жидкой фазы. Поэтому

Таблица 5. Параметры моделей фаз системы Ag–In–Pd

Фаза	Параметр	Значение, Дж/моль
Расплав (LIQUID)	Модель (Ag, In, Pd)	
	${}^0L_{\text{Ag, In, Pd}}$	$-210999 + 167.1T$
	${}^1L_{\text{Ag, In, Pd}}$	$+8187 - 162T$
α (FCC_A1)	${}^2L_{\text{Ag, In, Pd}}$	$-338955 + 109.8T$
	Модель (Ag, In, Pd)(Va)	
	${}^0L_{\text{Ag, In, Pd: Va}}$	$-643369 + 554.28T$
InPd (BCC_B2)	${}^1L_{\text{Ag, In, Pd: Va}}$	$+700000$
	${}^2L_{\text{Ag, In, Pd: Va}}$	$-640199 + 202.68T$
	Модель (Ag, In, Pd) _{0.5} (Pd, Va) _{0.5}	
αInPd_3	$G_{\text{Ag: Va}}$	$+1000 + 0.5 \text{ GBCCAG}$
	$G_{\text{Ag: Pd}}$	$+23000 + 0.5 \text{ GBCCAG} + 0.5 \text{ GBCCPD}$
	${}^0L_{\text{Ag, In: Pd}}$	$-89783 + 10.85T$
τ (βInPd_3)	${}^0L_{\text{Ag, Pd: Pd}}$	$-44596T$
	Модель (In) _{0.25} (Ag, Pd) _{0.75}	
	${}^0L_{\text{In: Ag, Pd}}$	-20000
	Модель (In, Pd) _{0.26} (Ag, Pd) _{0.74}	
	$G_{\text{In: Pd}}$	$-53227 + 13.154T + 0.26 \text{ GHSERIN} + 0.74 \text{ GHSERPD}$
	$G_{\text{In: Ag}}$	$+2000 + 0.26 \text{ GHSERIN} + 0.74 \text{ GHSERAG}$
	$G_{\text{Pd: Pd}}$	$+100 + \text{ GHSERPD}$
	$G_{\text{Pd: Ag}}$	$+100 + 0.26 \text{ GHSERPD} + 0.74 \text{ GHSERAG}$
	${}^0L_{\text{In: Ag, Pd}}$	$-38584 + 8T$
	${}^0L_{\text{In, Pd: Pd}}$	-1072

параметры взаимодействия расплава в настоящем исследовании были найдены заново по фазовым равновесиям, энтальпиям смешения [4] и активностям компонентов [5].

Параметры моделей фаз, полученные в настоящей работе, приведены в табл. 5. Рассчитанные изотермические сечения системы Ag–In–Pd при температуре 500 и 800 °С представлены на рис. 1.

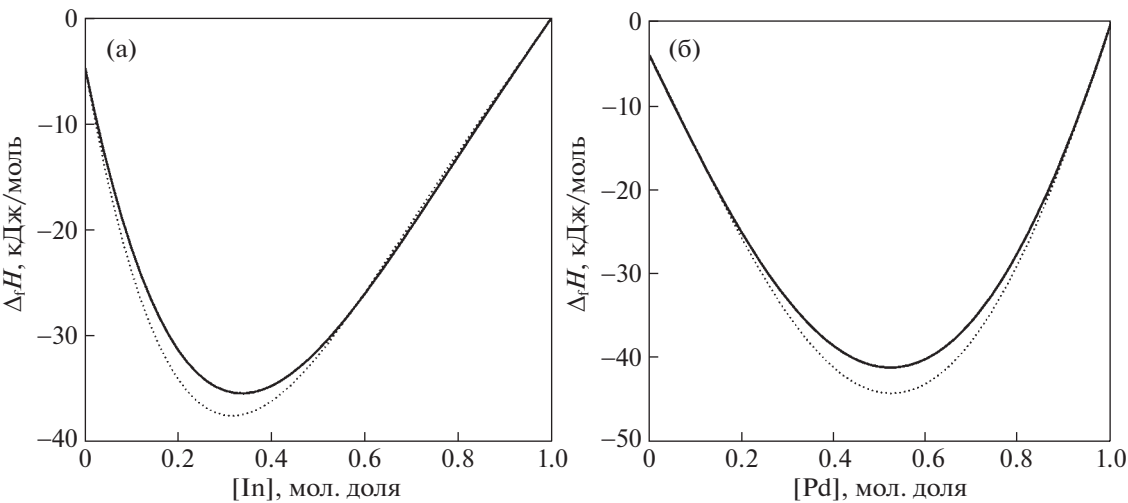


Рис. 2. Энтальпия образования расплава, рассчитанная по разрезам (а) Pd0.5Ag0.5–In, (б) Ag0.5In0.5–Pd. Пунктир – параметры [4], сплошная линия – параметры, полученные в настоящей работе.

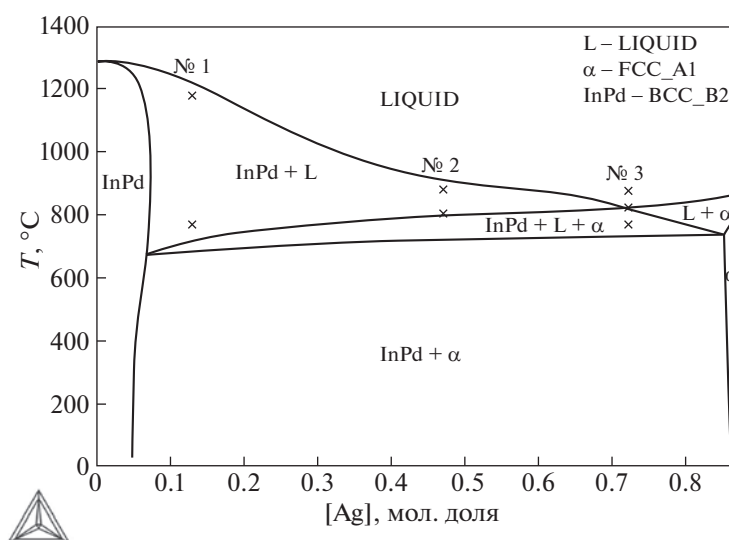


Рис. 3. Рассчитанный политермический разрез системы Ag–In–Pd между составами In13Ag87–In47Pd53 (крестиками показаны данные ДТА).

В целом полученное описание системы Ag–In–Pd находится в хорошем согласии с соответствующими экспериментальными данными. Можно отметить, что расчет дает несколько заниженную растворимость серебра в фазе InPd. Однако любые попытки увеличить ее приводили к появлению расслоения α -фазы.

На рис. 2 представлено сравнение энтальпий смешения, рассчитанных по полученным в настоящей работе параметрам, с результатами аппроксимации экспериментальных данных по [4]. Можно отметить очень хорошее согласие между экспериментом и расчетом (расхождения не превышают 2 кДж/моль).

На рис. 3 представлено сравнение рассчитанного политермического разреза тройной системы Ag–In–Pd с полученными в настоящей работе данными ДТА (табл. 4). В целом результаты расчета и эксперимента хорошо согласуются, хотя рассчитанные температуры плавления фазы InPd несколько выше, чем установленные экспериментально. С учетом того, что результаты ДТА не использовались в процессе оптимизации при нахождении параметров моделей фаз, можно утверждать, что полученное в настоящей работе термодинамическое описание системы Ag–In–Pd является корректным и хорошо воспроизводит имеющиеся экспериментальные данные.

Таким образом, методами СЭМ, МРСА и РФА построены изотермические сечения тройной системы Ag–In–Pd при 500°C и 800°C. В целом они согласуются с данными более раннего исследования фазовых равновесий [2, 3]. Подтверждено существование в системе Ag–In–Pd тройного соединения τ . Установлена область его существования и кристаллическая структура — Al_3Ti .

Методом ДТА определены температуры фазовых переходов в образцах трех составов. Температуры ликвидус использовались при нахождении параметров модели расплава, температуры фазового перехода $(\alpha + \text{InPd} + \text{L}) \rightarrow (\text{InPd} + \text{L})$ для проверки адекватности проведенных расчетов.

Выполнен CALPHAD-расчет тройной системы Ag–In–Pd. Получено хорошее согласие расчетных и экспериментальных данных по фазовым границам, установленных в настоящей работе, и литературным термодинамическим данным для расплава. Корректность полученного описания системы Ag–In–Pd подтверждается хорошим согласием рассчитанных температур фазовых переходов с экспериментальными данными ДТА, не использованных при оптимизации.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-00565, <https://rscf.ru/project/22-23-00565/>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shin H.-J., Kwon Y.H., Seol H.-J. // J. Mech. Behav. Biomed. Mater. 2020. V. 107. P. 103728. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2020.103728>
2. Zemanová A., Semenova O., Kroupa A. et al. // Monatsch. Chem. 2005. V. 136. № 11. P. 1931. <https://doi.org/10.1007/s00706-005-0384-x>
3. Zemanová A., Semenova O., Kroupa A. et al. // Intermetallics. 2007. V.15. № 1. P. 77. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2006.03.002>
4. Luef C., Flandorfer H., Ipsner H. // Metall. Mater. Trans. A. 2005. V. 36. № 5. P. 1273. <https://doi.org/10.1007/s11661-005-0219-8>

5. *Garzeń G., Zabdyr L.A.* // *Rare Met.* 2006. V. 25. № 5. P. 587.
[https://doi.org/10.1016/S1001-0521\(06\)60104-6](https://doi.org/10.1016/S1001-0521(06)60104-6)
6. STOE WinXPow, version 2.24. Darmstadt электронный ресурс. — Software package (10.2 Mb). Germany: STOE & Cie GmbH; 2009.
7. Thermo-Calc®-Academic (Version 2022a) электронный ресурс. — Software package (235 Mb). — Stockholm: Thermo-Calc® Software AB.; 2022.
8. *Saunders N., Miodovnik A.P.* CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams): A comprehensive guide. London: Pergamon, 1998. 479 p.
9. *Kohlmann H., Ritter C.* // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2009. V. 635. P. 1573.
<https://doi.org/10.1002/zaac.200900053>
10. *Bhan S., Schubert K.* // *J. Less-Common Met.* 1969. V. 17 P. 73.
[https://doi.org/10.1016/0022-5088\(69\)90038-1](https://doi.org/10.1016/0022-5088(69)90038-1)
11. *Ptashkina E.A., Kabanova E.G., Kalmykov K.B. et al.* // *J. of Alloys Comps.* 2020. V. 845. P. 156166.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156166>
12. *Muzzillo C.P., Anderson T.* // *J. Mater. Sci.* 2018. V. 53. № 9. P. 6893.
<https://doi.org/10.1007/s10853-018-1999-8>
13. *Pavlenko A.S., Kabanova E.G., Kuznetsov V.N.* // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2020. V. 94. № 13. P. 2691.
<https://doi.org/10.1134/s0036024420130178>
14. *Jiang C., Liu Z.K.* // *Metall. Mater. Trans. A.* 2002. V. 33. № 12. P. 3597.
<https://doi.org/10.1007/s11661-002-0235-x>

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 544.032:546.98:546.92:547.822.7

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИОНОВ ПЛАТИНОВЫХ И ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С 2(4)-АМИНОПИРИДИНАМИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ В УСЛОВИЯХ, ПРИБЛИЖЕННЫХ К ПРОЦЕССАМ ИХ ЭКСТРАКЦИОННОГО ВЫДЕЛЕНИЯ И РАЗДЕЛЕНИЯ

© 2023 г. Л. С. Агеева^{a,*}, Н. А. Борщ^a, Н. В. Кувардин^a, И. В. Егельский^a

^aЮго-Западный государственный университет, Курск, Россия

*e-mail: millfi@yandex.ru

Поступила в редакцию 21.05.2022 г.

После доработки 20.06.2022 г.

Принята к публикации 22.06.2022 г.

Методами кондуктометрии, спектрофотометрии и ИК-спектроскопии исследовано взаимодействие Pd(II), Pt(II), Pt(IV) и сопутствующих ионов Ni(II), Co(II), Fe(II, III), Cu(II) с 2(4)-аминопиридинами (2(4)-АП) в водных растворах, приближенных к условиям их экстракционного выделения и разделения. Показано, что ионы платиновых металлов образуют устойчивые нейтральные и катионные комплексы как с 2-АП, так и с 4-АП, которые могут быть выделены из водных растворов. Тенденция к образованию катионных комплексов снижается в ряду Pd(II) > Pt(II) > Pt(IV) и 4-АП > 2-АП. Ионы 3d-элементов, кроме Cu(II), в этих условиях устойчивых комплексов не образуют. Cu(II) образуют комплексы с 2(4)-АП, которые подвержены гидролизу при выделении из водных растворов. Обсуждается специфика 2(4)-АП при взаимодействии с ионами металлов. Предлагается использовать аналоги 2(4)-АП с длинным углеводородным радикалом для экстракционного концентрирования платиновых металлов из сложных по составу растворов гидрометаллургии.

Ключевые слова: платиновые металлы, 2(4)-аминопиридины, ионы 3d-элементов, кондуктометрия, УФ- и ИК-спектроскопия

DOI: 10.31857/S0044453723010028, **EDN:** BARECH

Ароматические амины представляют собой перспективные экстрагенты для концентрирования и разделения платиновых металлов [1]. Так, 2-октиламинопиридин (2-ОАП) предлагали для выделения и разделения платиновых (Pd(II), Rh(III), Ir(III) и Ru(III) [2–7], соответственно, и других редких элементов (Th(IV), Tl(III), Ga(III), In(III), La(III), Sm(III), Zr(IV), Mo(VI), Cr(VI), V(V), Bi(III), Pb(II), Hg(II) [8–20], соответственно). 4-Октиламинопиридин (4-ОАП) показал себя более эффективным экстрагентом, чем 2-ОАП для выделения иридия [21], его распределение в системе вода (HCl) – хлороформ исследовано в работе [22], работы по экстракции других металлов не найдены. Для разработки научной базы химии экстракции платиновых металлов важны дальнейшие исследования алкиламинопиридинов. В частности, представляют интерес 4-алкиламинопиридины и их производные, так как они обладают значительно более высокой основностью гетероциклического атома азота по сравнению с 2-алкиламинопиридинами.

2(4)-ОАП используют для экстракции ионов металлов из водных растворов. Экстракции пред-

шествует образование координационно-сольватированного или внешнесферного комплекса металла с амином в водной фазе. Так как ароматические экстрагенты, как правило, содержат в своем составе длинный углеводородный радикал, то константа распределения амина в двухфазной системе органический растворитель–вода лежит в пределах 10^4 – 10^6 . Следовательно, концентрация амина в водной фазе, как правило, не превышает порядок 10^{-4} М. Поэтому для исследования процессов взаимодействия ионов металлов с 2(4)-ОАП в водном растворе, приближенных к условиям экстракции, можно использовать реагенты с одинаковым донорным фрагментом, но без углеводородного радикала, например, растворимые в воде 2(4)-аминопиридины (2(4)-АП).

Так как на практике приходится выделять платиновые металлы из растворов, содержащих многократно превышающие количества цветных металлов и железа, то необходимы исследования специфики взаимодействия 2(4)-АП с ионами платиновых металлов, с одной стороны, и ионами 3d-элементов – с другой, что и является целью настоящей работы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты и оборудование. 2(4)-Аминопиридины (Acros Organics, 99.5% основного вещества); хлорид никеля: $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, “ч.д.а.”; хлорид меди: $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, “ч.д.а.”; хлорид кобальта: $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, “ч.д.а.”; хлорид марганца: $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, “ч.д.а.”; хлорид палладия: PdCl_2 , “ч.д.а.”; хлорид железа (II): $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, “ч.д.а.”; хлорид железа(III): $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, “ч.д.а.”; аммиак водный: NH_3 , “ч.д.а.” (25%); HCl и HNO_3 , “ч.д.а.”; гидразин солянокислый: $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$, “ч.д.а.”; вода бидистиллированная (0.5 мСм/см).

Раствор гексахлорплатината водорода $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ с концентрацией 5×10^{-2} М получали растворением навески Pt (99.99%) массой 0.2530 г в царской водке [23].

Раствор тетрахлорплатината водорода $\text{H}_2[\text{PtCl}_4]$ с концентрацией 5×10^{-2} М получали растворением навески (99.99%) Pt массой 0.2530 г в царской водке. Затем полученный гексаплатинат водорода восстанавливали до тетраплатината водорода солянокислым гидразином [23].

Для кондуктометрических измерений использовали “Анион 4100”, спектрофотометрических — UV-1800 (Shimadzu). ИК-спектры регистрировали на ИК-фурье-спектрометре IS 10 Nicolet с приставкой СМАРТ. Для выделения комплексов разбавленные растворы концентрировали на ротационном испарителе BUCHI Rotavapor R-215.

Методика эксперимента. Для кондуктометрических измерений и сканирования электронных спектров готовили 5×10^{-2} М исходные растворы солей Mn(II), Fe(II, III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Pd(II), Pt(II, IV) и 0.1 М растворы 2(4)-аминопиридина в бидистиллированной воде, из которых разбавлением получали рабочие растворы хлоридов металлов с концентрацией 1×10^{-4} М.

Использовали кондуктометрию при $20 \pm 2^\circ\text{C}$ как физико-химический метод исследования взаимодействия ионов металлов с реагентами в разбавленных водных растворах, так как он не требует дорогостоящего оборудования, обладает высокой чувствительностью (10^{-4} – 10^{-5} М) и позволяет определять состав образующихся соединений по изломам на кондуктометрической кривой, построенной в координатах $\chi = f(C_L/C_{\text{Me}})$, где χ — удельная электропроводность; C_L и C_{Me} — молярная концентрация амина и иона металла, соответственно [24].

Кроме того, определение удельной электропроводности двух серий разбавленных растворов (χ), содержащих только катион металла и катион металла с амином в мольном соотношении, соответствующем координационному числу металла, позволяет установить число ионов, на которые диссоциирует координационное соединение (тип

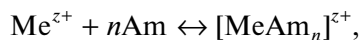
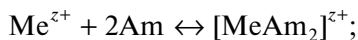
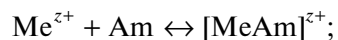
электролита), следовательно, сделать предположение о вероятном составе внутренней и внешней координационной сферы. Для этого рассчитывали предельную молярную проводимость (λ) по формуле $\lambda = 1000\chi/C_{\text{Me}}$ и экстраполировали функции $\lambda = \lambda_0 - a\sqrt{C_{\text{Me}}}$ на “нулевую” концентрацию [25]. Сравнением найденного значения предельной молярной электрической проводимости λ_0 (См см²/моль) с указанным ниже оценивали тип электролита (25°C):

2 : 1 (1 : 2)	3 : 1 (1 : 3)	1 : 4 (4 : 1)
230–268	352–427	430–560.

Очевидно также, что при образовании комплекса амина с катионом металла определяемая λ_0 должна быть или сопоставима с таковой для раствора иона металла в отсутствие амина, или снижаться в случае образования нейтрального комплекса. Правомерность такого подхода показана на примере исследования взаимодействия Cu(II) с аммиаком [26].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Процессы ступенчатого комплексообразования катионов металлов с 2(4)-аминопиридином могут протекать по уравнениям:



где n — максимальное координационное число ионов металла; z — заряд катиона.

Как видно из уравнений, образование комплексов не приводит к увеличению числа заряженных частиц, следовательно, как минимум, это не должно сопровождаться увеличением предельной молярной электропроводности. Если же металл входит в кислотную часть комплекса, содержащую протоионы во внутренней координационной сфере, то возможно, как резкое падение, так и рост электропроводности в случае образования, соответственно, нейтрального или катионного комплекса с высвобождением заряженных протоионов, что характерно для галогенидных комплексов платиновых металлов. Поэтому, оценка предельной молярной электропроводности раствора соли металла в присутствии и отсутствии амина в этом случае позволяет предположить химизм процесса комплексообразования.

На рис. 1 приведены результаты исследования взаимодействия Pd(II) с 2-(4-АП) с использованием вышеперечисленных методик и УФ-спектроскопии. В присутствии 2-АП график линей-

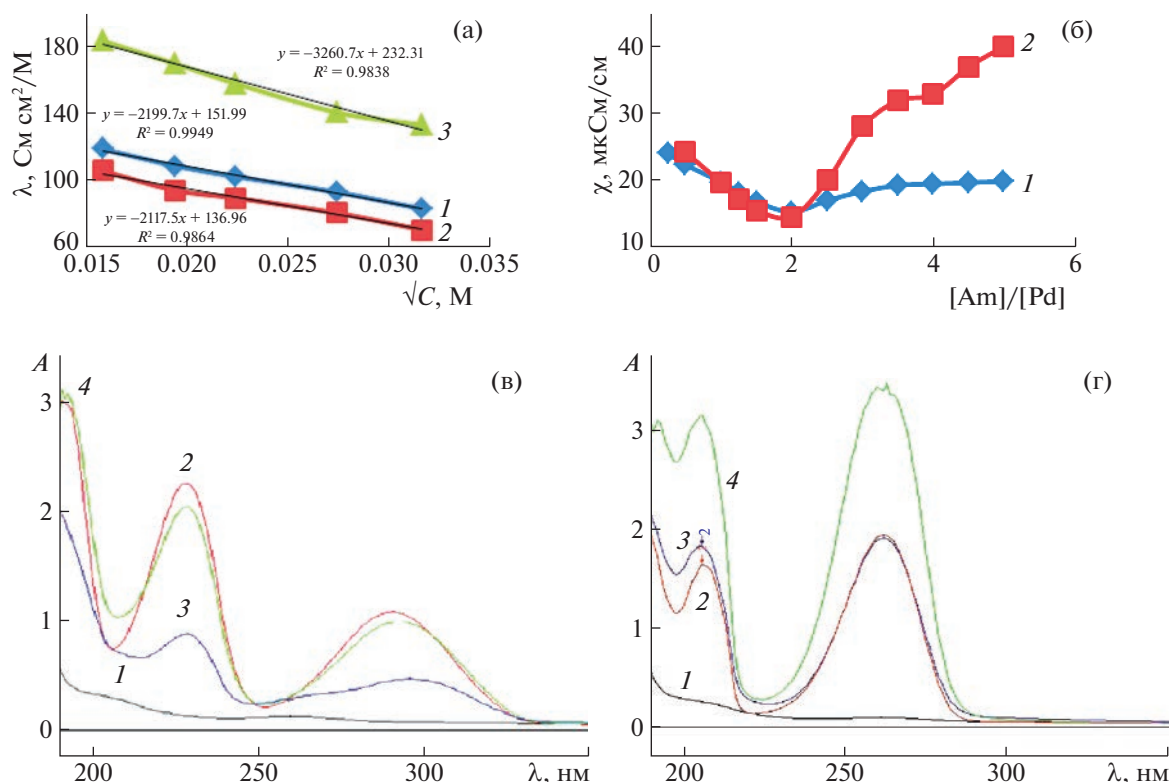


Рис. 1. Результаты исследования взаимодействия $K_2[PdCl_4]$ с 2(4)-АП в водном растворе: а) определение молярной электропроводности: 1 – $K_2[PdCl_4]$, 2 – $K_2[PdCl_4]$ с добавкой 2-АП; 3 – $K_2[PdCl_4]$ с добавкой 4-АП; б) определение удельной электропроводности в зависимости от мольного соотношения металл/амин: 1 – $K_2[PdCl_4]$ с добавкой 2-АП, 2 – $K_2[PdCl_4]$ с добавкой 4-АП; УФ-спектры: в) с добавкой 2-АП, г) с добавкой 4-АП: 1 – $K_2[PdCl_4]$ (1×10^{-4} М), 2 – амин (1×10^{-4} М), 3 – $C_{Am}/C_{Pd} = 2$; 4 – $C_{Am}/C_{Pd} = 5$.

ной функции $\lambda = f(\sqrt{C})$ располагается ниже аналогичного графика для $K_2[PdCl_4]$, а в присутствии 4-АП – выше (рис. 1а). На графиках функции $\chi = f(C_{Am}/C_{Pd})$ в обоих случаях наблюдается излом при 2; в случае 4-АП еще и при 4 (рис. 1б).

В УФ-области (рис. 1в и г) видны две полосы поглощения свободных 2-АП и 4-АП, обусловленные $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходами, при 241 и 296, 229 и 265 нм, соответственно. При взаимодействии Pd(II) с 2-АП наблюдается bathochromic сдвиг длинноволновой полосы и резкое снижение интенсивности полос как при соотношении Am/Pd, равном 2, так и при соотношении, равном 5, если принять за единицу отсчета интенсивность полос свободного амина при концентрации 1×10^{-4} М. Снижение интенсивности полос, но в меньшей степени и без bathochromic сдвига длинноволновой полосы, наблюдается и для 4-АП.

В случае $K_2[PtCl_4]$ (рис. 2) картина меняется: графики функции $\lambda = f(\sqrt{C})$ как для 2-АП, так и 4-АП располагаются ниже графика раствора без амина, причем в случае 4-АП удельная электропроводность не зависит от концентрации комплекса (рис. 2а). На графиках функции $\chi =$

$f(C_{Am}/C_{Pt})$ как для 2-АП, так и 4-АП наблюдается излом при 2, более выраженный в случае 4-АП (рис. 2б). Все это свидетельствует об образовании преимущественно нейтрального комплекса.

В УФ-области (рис. 2в и г) тетрахлорплатинат калия имеет полосу поглощения вблизи 203.4 нм. При взаимодействии с 2-АП эта полоса претерпевает гипсохромный сдвиг с одновременным снижением интенсивности. Одновременно снижается интенсивность полос амина, а длинноволновая полоса претерпевает bathochromic сдвиг. В случае 4-АП сдвиг полос отсутствует, интенсивность полос амина снижается.

При переходе к гексахлорплатинату калия (рис. 3) в УФ-спектрах с 2-АП (рис. 3в) и 4-АП (рис. 3г) при соотношении Am/Pt = 2 наблюдаемая тенденция с изменением положения полос поглощения пиридинового кольца сохраняется: резкое падение интенсивности и bathochromic сдвиг длинноволновой полосы в случае 2-АП. Напротив, в УФ-спектре с 4-АП отсутствует bathochromic сдвиг и падение интенсивности длинноволновой полосы.

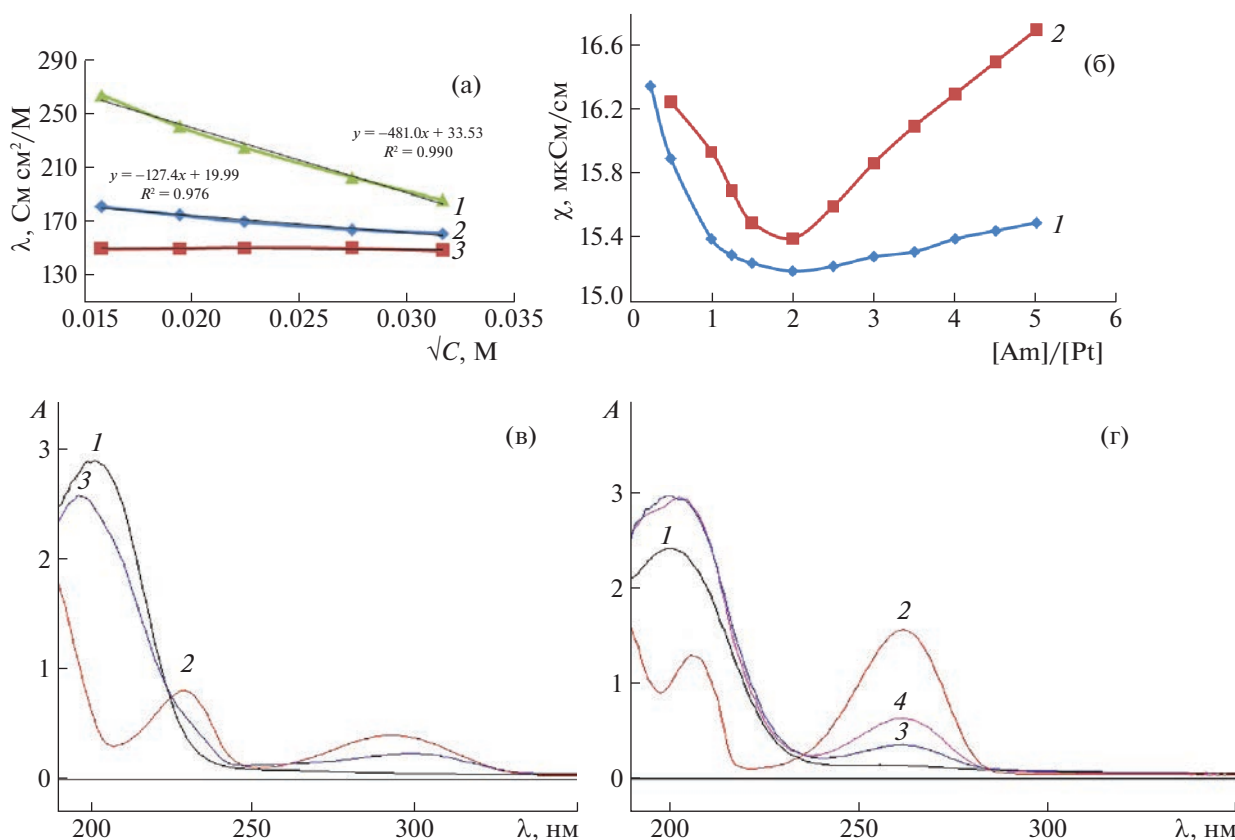


Рис. 2. Результаты исследования взаимодействия $K_2[PtCl_4]$ с 2(4)-АП в водном растворе: а) определение молярной электропроводности: 1 – $K_2[PtCl_4]$, 2 – $K_2[PtCl_4]$ с добавкой 2-АП; 3 – $K_2[PtCl_4]$ с добавкой 4-АП; б) определение удельной электропроводности в зависимости от мольного соотношения металл/амин: 1 – $K_2[PtCl_4]$ с добавкой 2-АП, 2 – $K_2[PtCl_4]$ с добавкой 4-АП; УФ-спектры: в) с добавкой 2-АП, г) с добавкой 4-АП: 1 – $K_2[PtCl_4]$ (1×10^{-4} М), 2 – амин (2-АП – 7×10^{-5} , 4-АП – 8×10^{-5} М), 3 – $C_{Am}/C_{Pt} = 2$, 4 – $C_{Am}/C_{Pt} = 5$.

Что касается функций $\chi = f(C_{Am}/C_{Pt})$, то излом, как и для $Pt(II)$, наблюдается при соотношении $C_{Am}/C_{Pt} = 2$, как в случае 2-АП, так и в случае 4-АП (рис. 3б). Графики функций $\lambda = f(\sqrt{C})$ в присутствии амина лежат значительно ниже соответствующего графика для гексахлорплатината.

Анализируя полученные результаты, можно сделать вывод, что при взаимодействии амин входит во внутреннюю координационную сферу Pd и Pt , так как происходит глубокая перестройка энергетических уровней пиридинового ядра, что находит отражение в УФ-спектрах. Амин координируется к металлу гетероциклическим азотом, причем возможно ступенчатое комплексообразование с входением до четырех молекул амина. Конкретный состав комплекса определяется активностью платинового металла, с одной стороны, и положением аминогруппы в пиридиновом кольце – с другой.

Так, $Pd(II)$, как наиболее активный, образует с 4-АП, как нейтральный, так и катионный комплекс, о чем свидетельствуют изломы на кривой

$\chi = f(C_{Am}/C_{Pt})$ (рис. 1б) и расположение прямой $\lambda = \lambda_0 - a\sqrt{C}$ (рис. 1а) значительно выше таковой при отсутствии амина (возрастает число заряженных частиц при высвобождении Cl^- из внутренней координационной сферы). При этом доминирует катионный комплекс. В случае 2-АП преобладает нейтральный комплекс, поэтому прямая $\lambda = \lambda_0 - a\sqrt{C}$ располагается ниже остальных (рис. 1а).

$Pt(II)$ проявляет меньшую активность в сравнении с $Pd(II)$. Если принять во внимание расположение графиков функций $\chi = f(C_{Am}/C_{Pt})$ и $\lambda = \lambda_0 - a\sqrt{C}$ на рис. 2а и б, то можно сделать вывод, что в случае 4-АП доминирует нейтральный комплекс, хотя возможно образование заряженных комплексов в небольших количествах, тогда как с 2-АП, скорее всего, образуется только нейтральный комплекс.

С увеличением степени окисления платины до (IV) тенденция образования только нейтрального комплекса еще более выражена, как для 2-АП, так и 4-АП, что находит отражение в расположе-

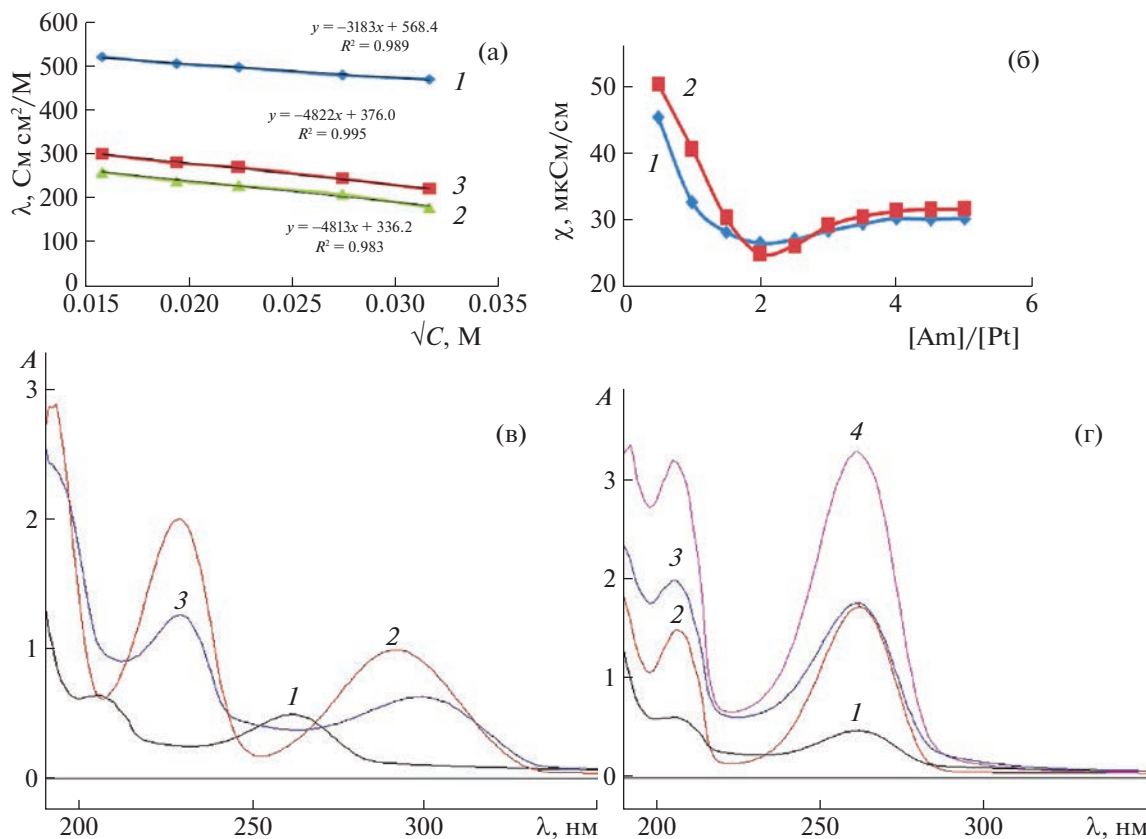


Рис. 3. Результаты исследования взаимодействия $K_2[PtCl_6]$ с 2(4)-АП в водном растворе: а) определение молярной электропроводности: 1 – $K_2[PtCl_6]$, 2 – $K_2[PtCl_6]$ с добавкой 2-АП; 3 – $K_2[PtCl_6]$ с добавкой 4-АП; б) определение удельной электропроводности в зависимости от мольного соотношения металл/амин: 1 – $K_2[PtCl_6]$ с добавкой 2-АП, 2 – $K_2[PtCl_6]$ с добавкой 4-АП; УФ-спектры: в) с добавкой 2-АП, г) с добавкой 4-АП: 1 – $K_2[PtCl_6]$ (1×10^{-4} М), 2 – амин (1×10^{-4} М), 3 – $C_{Am}/C_{Pt} = 2$; 4 – $C_{Am}/C_{Pt} = 5$.

нии графиков функций $\chi = f(C_{Am}/C_{Pt})$ и $\lambda = \lambda_0 - a\sqrt{C}$ на рис. 3а и б.

Из сопутствующих элементов особый интерес представляет Ni(II), изовалентный и изоэлектронный Pd(II) и Pt(II). Как следует из результатов кондуктометрии и спектрофотометрии (рис. 4), $NiCl_2$ с 2(4)-АП в этих условиях комплексов не образует: в УФ-спектрах (рис. 4в и г) добавка амина не приводит к снижению интенсивности полос, напротив, интенсивность растет пропорционально концентрации добавляемого амина. Кроме того, на кривых $\chi = f(C_{Am}/C_{Ni})$ отсутствуют изломы (рис. 4б), а прямые $\lambda = \lambda_0 - a\sqrt{C}$ с добавкой амина располагаются выше таковой для $NiCl_2$. При этом предельная молярная электропроводность λ_0 для растворов с амином незначительно отличается от таковой для раствора $NiCl_2$, что позволяет отнести эти растворы к электролиты типа 1 : 2.

Аналогичные результаты получены и для других сопутствующих металлов: Mn(II), Co(II),

Fe(II, III). Ниже приведены результаты определения предельной молярной электропроводности растворов хлоридов этих элементов с добавкой амина и без (табл. 1), которые свидетельствуют об

Таблица 1. Предельная молярная электропроводность (λ_0 , См см²/М) при $20 \pm 2^\circ\text{C}$ растворов хлоридов металлов ($n = 2, 3$), сопутствующих платиновым, в отсутствие и в присутствии 2(4)-АП

Me (n)	MeCl _n	MeCl _n + + 2-АП	MeCl _n + + 4-АП	Тип электро- лита
Mn(II)	251	270	290	1 : 2
Co(II)	273	292	314	1 : 2
Ni(II)	286	304	311	1 : 2
Fe(II)	328	344	343	1 : 2
Fe(III)	386	391	408	1 : 3
Cu(II)	284	270	267	1 : 2

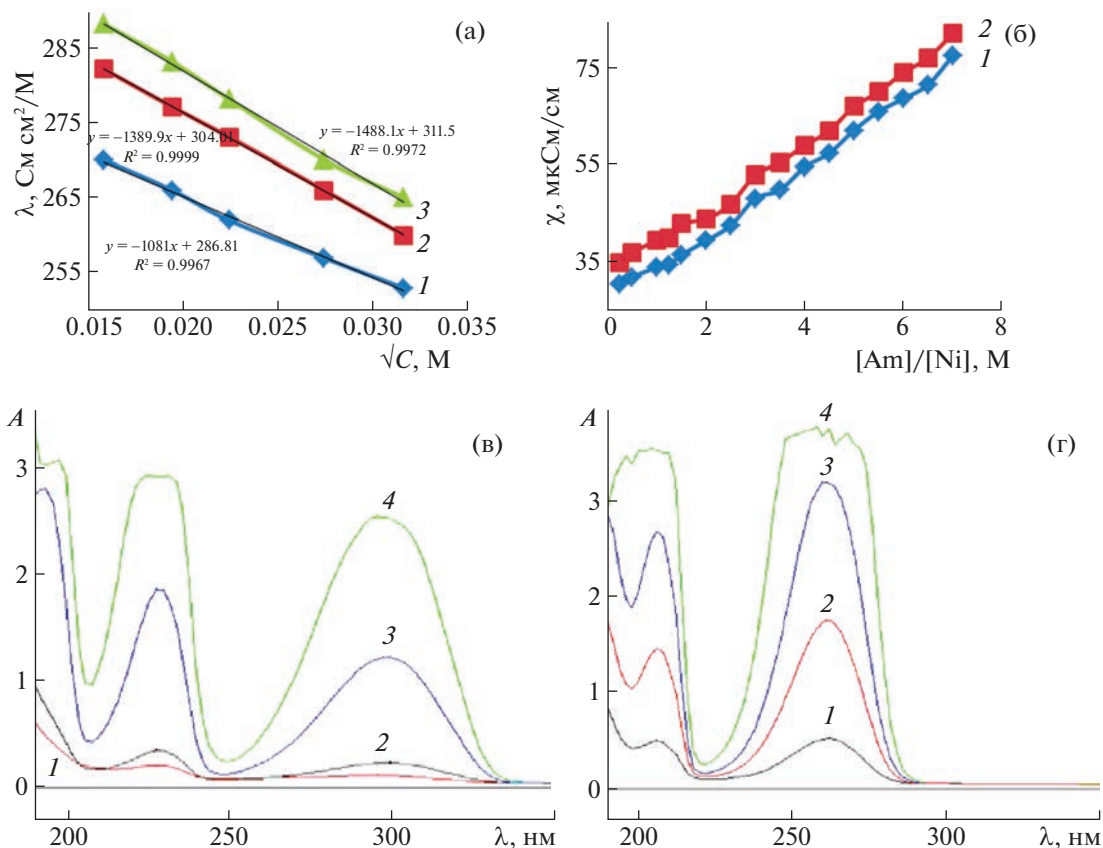


Рис. 4. Результаты исследования взаимодействия NiCl_2 с 2(4)-АП в водном растворе: а) определение молярной электропроводности: 1 – NiCl_2 , 2 – NiCl_2 с добавкой 2-АП; 3 – NiCl_2 с добавкой 4-АП; б) определение удельной электропроводности в зависимости от мольного соотношения металл/амин: 1 – NiCl_2 с добавкой 2-АП, 2 – NiCl_2 с добавкой 4-АП; УФ-спектры: в) с добавкой 2-АП, г) с добавкой 4-АП: 1 – NiCl_2 (1×10^{-4} М), 2 – 2-АП (4×10^{-5}); 4-АП (1×10^{-4} М), 3 – $C_{\text{Am}}/C_{\text{Ni}} = 2$; 4 – $C_{\text{Am}}/C_{\text{Ni}} = 5$.

отсутствии заметного взаимодействия этих солей с 2(4)-АП.

В этом ряду Cu(II) занимает особое место (рис. 5). Прямые $\lambda = \lambda_0 - a\sqrt{C}$ в присутствии 2(4)-АП располагаются на графике (рис. 5а) заметно ниже таковой для CuCl_2 . На кривой $\chi = f(C_{4\text{-АП}}/C_{\text{Cu}})$ присутствуют слабовыраженные изломы при 2 и 4. В УФ-спектре CuCl_2 с добавкой 2-АП, как и в случае Pd(II) , Pt(II) , наблюдается снижение интенсивности полос поглощения амина. В то же время тип электролита соответствует 1 : 2. Следовательно, возможно образование катионных комплексов, когда хлорид-ион, в отличие от платиновых металлов, не входит во внутреннюю координационную сферу.

Сделанные выводы по данным кондуктометрии и спектрофотометрии подтверждаются также результатами ИК-спектроскопического исследования комплексов, выделяемых в небольших количествах из водных растворов после концентрирования в роторном испарителе. Получено два

комплекса палладия с 4-АП (1 – нерастворимый при концентрации $\gtrsim 10^{-3}$ М и 2 – растворимый при концентрации $\lesssim 10^{-3}$ М), по одному комплексу Pd(II) , Pt(II, IV) с 2-АП и Pt(II, IV) с 4-АП. Выделить комплексы сопутствующих металлов не удалось: образующиеся продукты представляли собой гидроокиси с очень низким содержанием органического компонента. В случае Cu(II) удалось выделить продукт с заметным содержанием органического компонента [26]. В спектре наблюдается ряд частот, которые присутствуют в спектре 4-АП, взятого в качестве эталона, однако соотношение полос поглощения в области “скелетных” колебаний ($1700\text{--}1000\text{ см}^{-1}$) сильно искажено. Скорее всего, в процессе выделения протекают процессы гидролиза комплексов, образующихся в разбавленном водном растворе.

В качестве примера на рис. 6 и 7 приведены ИК-спектры некоторых из выделенных комплексов Pd и Pt , а в табл. 2 и 3 отнесение некоторых частот.

В комплексах с 2-АП повышается ν_{as} аминоруппы в ряду $Pt(IV) \geq Pt(II) \geq Pd(II)$, а также $\delta_{пл}$ и $\delta_{непл}$ на 20–30 cm^{-1} . В пиридиновом кольце повышается ν_{CH} на 20–50 cm^{-1} , а ν_{CN} , ν_{CC} , δ_{CCN} не претерпевают значительных изменений. Напротив, в комплексах с 4-АП все частоты аминоруппы резко повышаются на 80–200 cm^{-1} , повышаются также и все частоты пиридинового кольца. Это свидетельствует о том, что распределение электронной плотности в комплексе зависит от положения аминоруппы в пиридиновом кольце. Возможно, в случае комплексов с 4-АП доминирует дативное взаимодействие металл-лиганд.

В литературе описаны комплексы $Ni(II)$, $Co(II)$, $Cu(II)$, $Zn(II)$ и $Cd(II)$ с 2-АП (L) состава MeL_2Cl_2 , которые синтезировали смешением этанольных растворов солей соответствующих металлов с 2-АП ($Me/L = 1 : 2$). Комплексы выделены в твердом состоянии в виде кристаллов или мелкокристаллических порошков [27, 28]. Сравнением частот валентных колебаний NH свободных молекул 2-АП (3030–3470 cm^{-1}) с частотами валентных колебаний координированных лигандов (3025–3490 cm^{-1}) показало, что они не только не понижаются, а наоборот, даже повышаются. Частоты колебаний гетероцикла около 800–865, 1000–1080, 1180–1240, 1560–1600 cm^{-1} также несколько повышаются. Сделан вывод, что 2-АП координируется металлом по атому азота гетероцикла.

Известны также комплексы $Ni(II)$, $Pd(II)$ и $Pt(II)$ с 2-октиламинопиридином (2-ОАП) [29]. Комплексы палладия и платины хорошо растворимы в хлороформе, значительно хуже в дихлорэтане и ацетоне, практически не растворимы в спирте, четыреххлористом углероде и бензоле. Напротив, комплекс никеля хорошо растворим в бензоле и четыреххлористом углероде; при растворении в спирте и ацетоне, а также в других координационно-активных растворителях он разрушается. Синтезированные соединения исследованы с помощью электронной, ИК, ПМР и рентгеноэлектронной спектроскопии. Предложена структура комплексов с внутримолекулярной водородной связью.

Аналогичную структуру можно предположить и для выделенных комплексов $Pd(II)$ и $Pt(II)$ с 2-АП, что, возможно, объясняет значительно меньший сдвиг валентных частот аминоруппы в сравнении с аналогичными комплексами с 4-АП (рис. 8).

Результаты исследования взаимодействия ионов металлов с 2(4)-АП в условиях, приближенных к процессам экстракции, позволяют обсудить специфику такого типа лигандов. Все исследованные ионы металлов можно выстроить в

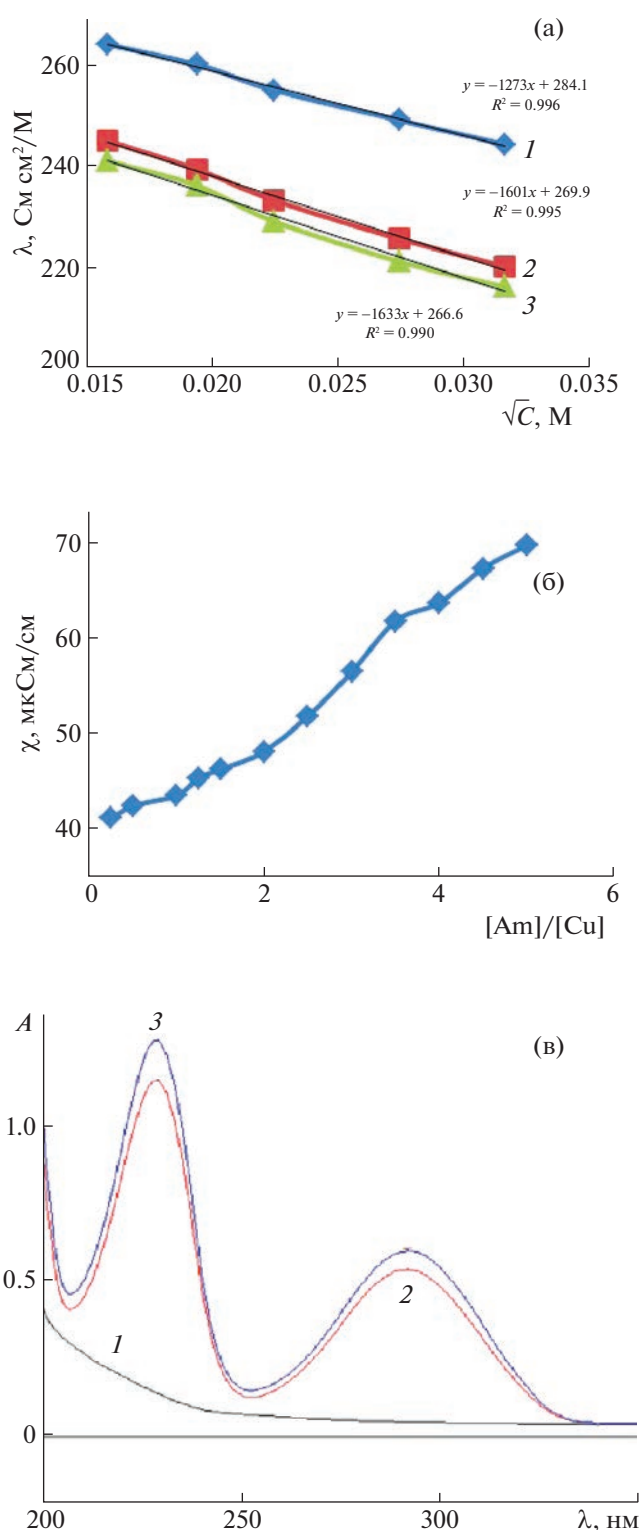


Рис. 5. Результаты исследования взаимодействия $CuCl_2$ с 2(4)-АП в водном растворе: а) определение молярной электропроводности: 1 – $CuCl_2$, 2 – $CuCl_2$ с добавкой 2-АП; 3 – $CuCl_2$ с добавкой 4-АП; б) определение удельной электропроводности в зависимости от мольного соотношения $Cu/4-АП$; в) УФ-спектр: 1 – $CuCl_2$ (1×10^{-4} М), 2 – 2-АП (1×10^{-4} М), 3 – $C_2-АП/C_{Cu} = 2$.

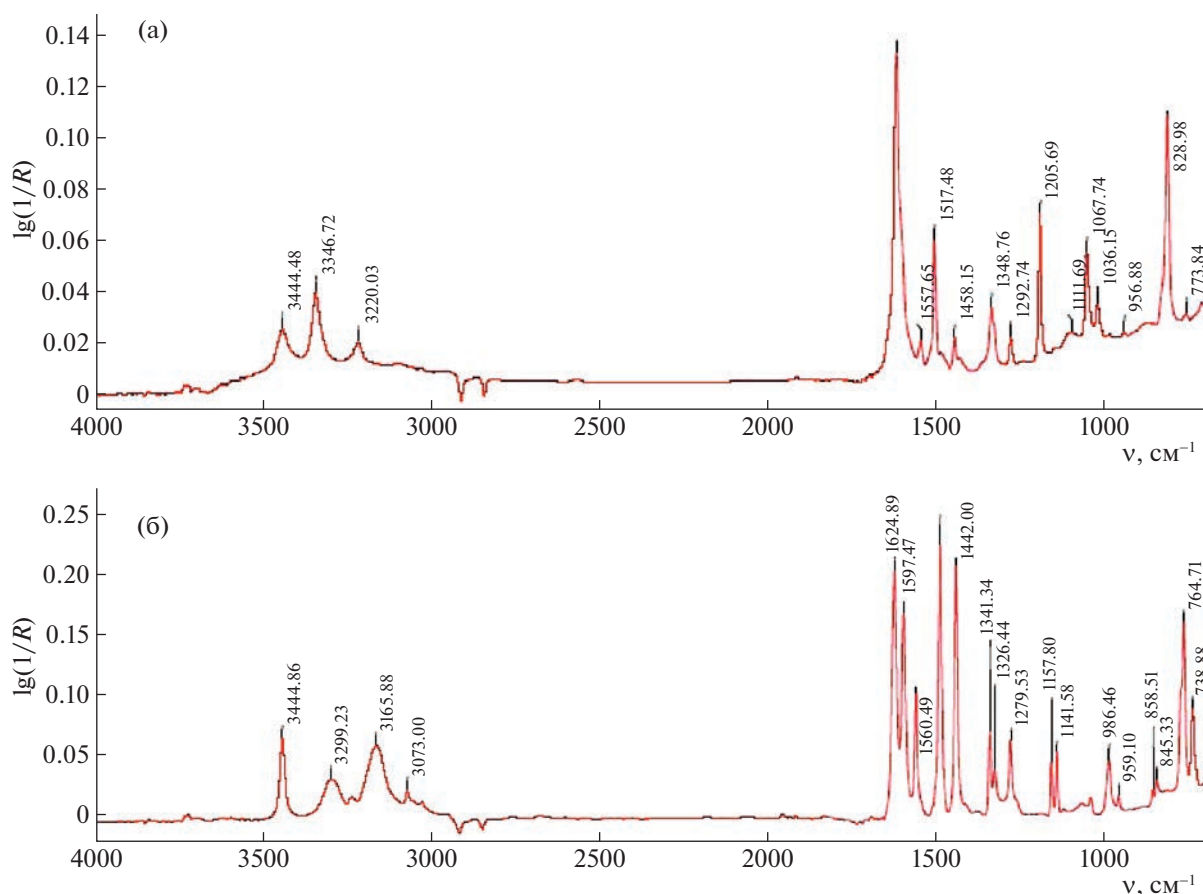
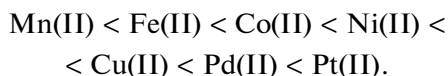


Рис. 6. ИК-спектр комплекса Pd(II) с 2-АП (а) в сравнении со свободным амином (б).

следующий ряд по увеличению “мягкости” акцептора (табл. 4):



Как следует из экспериментальных данных, в этом ряду увеличивается способность к образова-

нию координационно-сольватированных комплексов с 2(4)-АП, что можно объяснить специфичностью ароматических аминов к мягким ионам металлов даже при экстракции из кислых растворов. Это обусловлено природой атома азота в ароматических аминах. Из анализа литературных данных следует, что свободная пара электронов на гетероциклическом атоме азота у 2(4)-аминопиридинов имеет более выраженный π -характер за счет делокализации электронной плотности по ароматическому кольцу с одновременной подкачкой электронной плотности с аминного азота на гетероциклический азот.

Именно поэтому 2(4)-АП образуют прочные координационные связи с ионами платиновых металлов, имеющими соответствующие по энергетике акцепторные орбитали, и менее прочные комплексы с Ni(II) и другими 3d-элементами.

Все это указывает на “мягкую” природу 2(4)-АП как лиганда. Если воспользоваться классификацией Пирсона, то свободный амин следует отнести к “мягким” основаниям, протонированный – к “мягким” кислотам. К мягким и промежуточным основаниям относятся и другие ароматические амины, в то время как алифатиче-

Таблица 2. Отнесение некоторых частот (cm^{-1}) в ИК-спектрах комплексов палладия и платины с 2-АП

Фрагмент молекулы	Тип колебания	2-АП	Pd(II)	Pt(II)	Pt(IV)
Аминогруппа	ν_s	3444	3444	3420	3395
	ν_{as}	3299	3346	3326	3320
	$\delta_{\text{плоск}}$	1489	1517	1517	1530
	$\delta_{\text{неплоск}}$	764	828	842	998
Пиридиновое кольцо	ν_{CH}	3165	3220	3095	3217
		3073			
	ν_{CN}	1624	1629	1603	1651
	ν_{CC}	1279	1205	1249	1199
	δ_{CCH}	1141	1036	1153	998

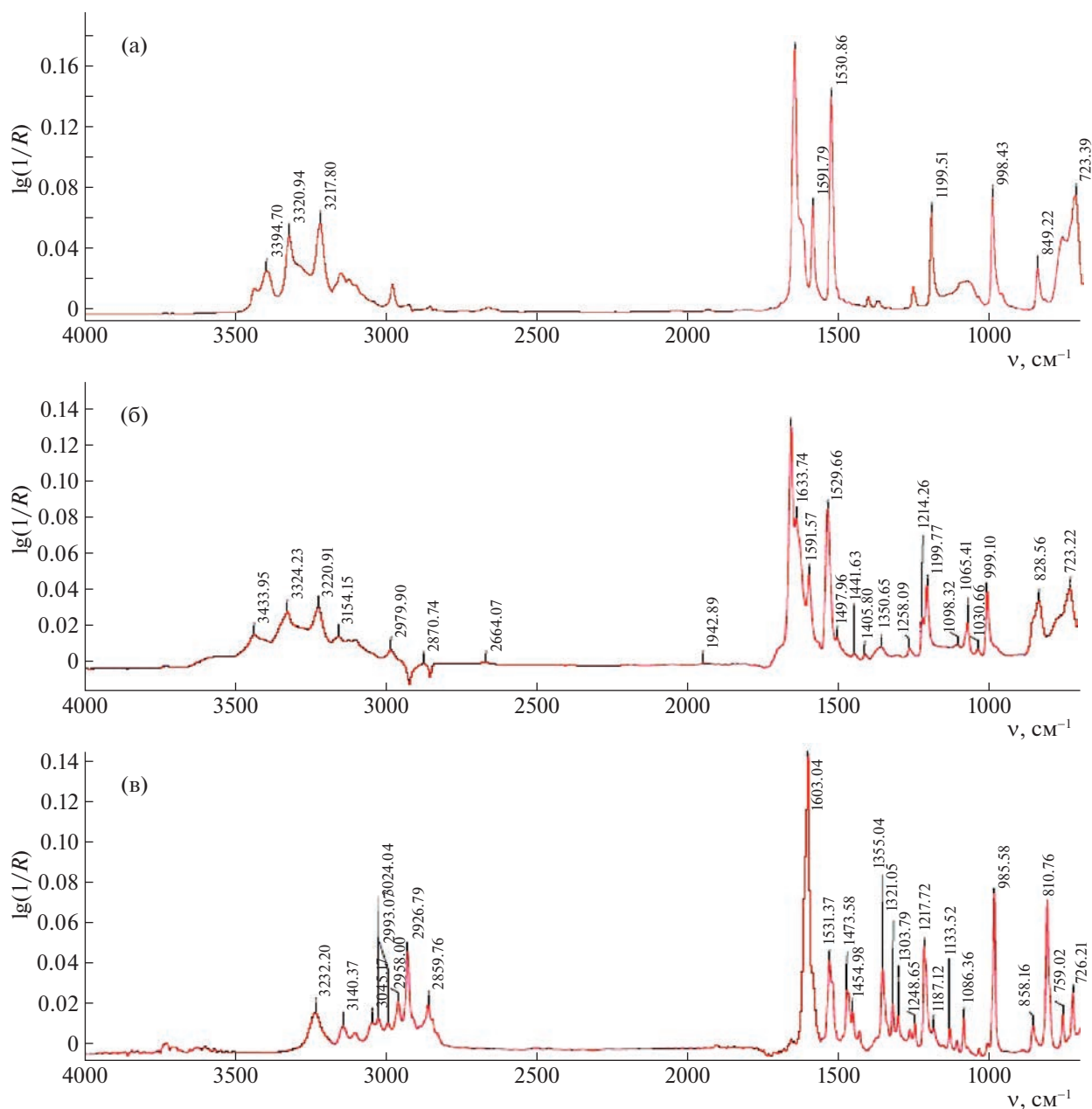


Рис. 7. ИК-спектр комплексов Pt(II) (а), IV (б)) с 4-АП в сравнении со свободным амином (в).

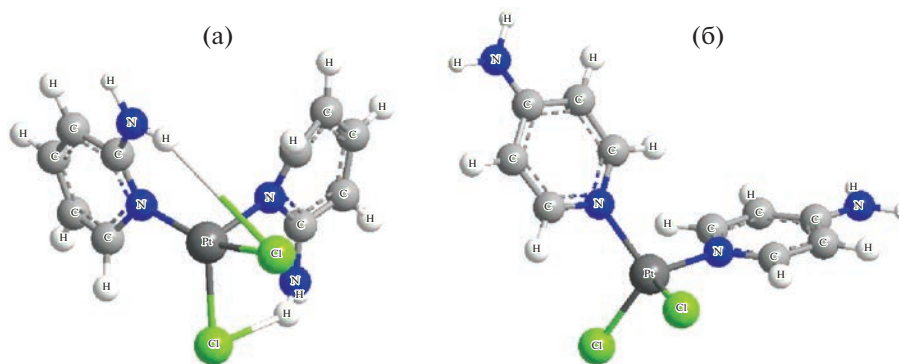


Рис. 8. 3D-Структуры комплексов Pt(II): а – 2-АП, б – 4-АП.

Таблица 3. Отнесение некоторых частот (см^{-1}) в ИК-спектрах комплексов палладия и платины с 4-АП

Фрагмент молекулы	Тип колебания	4-АП	Pd(II)		Pt(II)	Pt(IV)
			1	2		
Аминогруппа	$\nu_{\text{с}}$	3232	3420	3390	3394	3343
	$\nu_{\text{ас}}$	3140	3324	3324	3321	3324
	$\delta_{\text{плоск}}$	1356	1486	1589	1530	1529
	$\delta_{\text{неплоск}}$	810	842	994	998	999
Пиридиновое кольцо	ν_{CH}	2926	3094	3215	3217	3220
		2859		3139		
	ν_{CN}	1603	1627	1649	1651	1651
	ν_{CC}	1217	1256	1198	1199	1199
	δ_{CCN}	985	1110	1104	999	1098

Таблица 4. Параметры мягкости по Клопману (E_n^*) и нормальные окислительно-восстановительные потенциалы (E_r^*) некоторых катионов металлов [30, 31]

Me(q)	I_{q+1} , эВ	I_q , эВ	R^0 , Å	E_n^* , эВ	E_r^* , В
Hg(II)	10.43	18.75	1.05	–4.40	+0.85
Pt(II)	8.96	18.54	0.90	–2.80	+1.20
Pd(II)	8.33	19.42	0.79	–2.40	+0.99
Cu(II)	7.72	20.29	0.68	–1.80 (–1.60)	+0.34
Pb(II)	7.42	15.03	1.17	–1.25	–0.13
Sn(II)	7.33	14.60	1.02	–0.30 (–1.15)	–0.14
Cd(II)	8.99	16.90	0.92	–1.60 (–1.15)	–0.40
Ni(II)	7.63	18.15	0.74	–0.70	–0.23
Zn(II)	9.39	17.96	0.70	–0.60	–0.80
Co(II)	7.86	17.05	0.78	–0.40	–0.28
Fe(II)	7.90	16.18	0.80	–0.10	–0.44
Mn(II)	7.43	15.64	0.80	+0.20	–1.19

Примечание: в скобках приведены значения параметра мягкости катионов, скорректированные по окислительно-восстановительному потенциалу, которые лучше отвечают их химическому поведению [31].

ские амины — “жесткие” основания. Фактором, ответственным за “мягкое” или “жесткое” поведение амина, следует считать энергетическое и пространственное расположение верхней донорной орбитали атома азота. Энергетику взаимодействия металл-амин и реализующийся в итоге химизм комплексообразования в водной фазе в зависимости от природы амина, металла и кислотности раствора можно рассмотреть с позиции квантовой теории возмущенных молекулярных орбиталей (ВМО) [30, 32].

Предпочтительное образование ассоциата или координационно-сольватированного соединения зависит от результата конкурентного процесса взаимодействия амина и протона, с одной сто-

роны, и иона металла — с другой. Количественная сторона этого процесса в первом приближении выражается основным уравнением теории ВМО [30]. В зависимости от относительного вклада кулоновской или ковалентной составляющей в энергию взаимодействия металл–азот образуется ионный ассоциат или координационно-сольватированное соединение.

Координация амина металлом в присутствии протона возможна только в том случае, если вклад ковалентной составляющей значительно больше, чем кулоновской. Вклад ковалентной составляющей тем больше, чем выше энергия донорной и чем ниже энергия акцепторной орбитали амина и иона металла, соответственно. Эти энергетические параметры взаимодействующих орбиталей в рамках ВМО характеризуются орбитальной электроотрицательностью донора и акцептора по Клопману [30]. Кроме того, ковалентная составляющая повышается с протяженностью донорной орбитали амина.

Если речь идет о природе амина, то координироваться металлом в присутствии протона способны только амины с низкой орбитальной электроотрицательностью неподеленной пары электронов (ОЭНПЭ), которая зависит от валентного состояния атома азота в молекуле амина. ОЭНПЭ азота уменьшается с увеличением p - и π -характера неподеленной пары электронов, то есть с уменьшением энергии донорной орбитали и с увеличением ее заселенности [30, 31]. Следовательно, ОЭНПЭ азота уменьшается при переходе от алифатических аминов к анилинам и далее к гетероароматическим аминам. В этом же ряду возрастает “мягкость” аминов и их способность взаимодействовать с ионами платиновых металлов с образованием координационно-сольватированных соединений.

В свою очередь, взаимодействовать с образованием координационно-сольватированных соединений в кислых растворах способны только ионы металлов с высокой орбитальной электроотрицательностью по Клопману [30]. Так, большинство ионов цветных металлов в водном растворе имеют низкую орбитальную электроотрицательность и не образуют в присутствии протона координационно-сольватированных соединений. Напротив, ионы платиновых металлов в водных растворах обладают высокой орбитальной электроотрицательностью, поэтому могут взаимодействовать с ароматическими аминами в кислых растворах с образованием координационно-сольватированных соединений.

Таким образом, специфика взаимодействия ионов платиновых металлов с 2(4)-АП в условиях их экстракционного выделения из водных растворов, содержащих сопутствующие ионы цветных металлов и железа, состоит в том, что эти

ароматические амины образуют прочные координационно-сольватированные комплексы только с ионами платиновых металлов. Это позволяет использовать их аналоги с длинным углеводородным радикалом для экстракционного концентрирования платиновых металлов из сложных по составу растворов гидрометаллургии [33, 34].

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов. Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации № 0851-2020-0035.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Борщ Н.А. / Теория и практика экстракционных методов. Отв. ред. Алимарин И.П., Багреев В.В. М.: Наука, 1985. С. 111.
2. Suryavanshi V.J., Anuse M.A., Pawar R.R., Mulik G.N. // *Analyt. Methods*. 2015. V. 7. № 6. P. 2497. <https://doi.org/10.1039/C4AY03045A>
3. Борщ Н.А., Петрухин О.М., Соколов А.Б. и др. // *Журн. неорганической химии*. 1981. Т. 26. № 3. С. 734.
4. Борщ Н.А., Петрухин О.М. // *Журн. аналит. химии*. 1978. Т. 33. № 11. С. 2181.
5. Suryavanshi S.J., Patil M.M., Kokare A.N. et al. // *J. Chinese Chem. Soc.* 2016. V. 63. № 8. P. 694. <https://doi.org/10.1002/jccs.201500541>
6. Suryavanshi V.J., Patil M.M., Zanje S.B. et al. // *Separat. Sci. and Technology*. 2016. V. 51. № 10. P. 1690. <https://doi.org/10.1080/01496395.2016.1177076>
7. Suryavanshi V.J., Patil M.M., Mulik G.N. et al. // *Rus. J. Inorg. Chem.* 2017. V. 62. № 2. P. 257. <https://doi.org/10.1134/S003602361702019X>
8. Kore G.D., Patil S.A., Anuse M.A. et al. // *J. Radioanalyt. and Nucl. Chem.* 2016. V. 310. № 1. P. 329. <https://doi.org/10.1007/s10967-016-4857-7>
9. Sandip V.M., Prakash P.W., Anuse M.A. // *J. Serb. Chem. Soc.* 2008. V. 73. № 4. P. 435. <https://doi.org/10.2298/JSC0804435M>
10. Sandip V.M., Prakash P.W., Anuse M.A. // *Ibid.* 2010. V. 75. № 8. P. 1099. <https://doi.org/10.2298/JSC090630072M>
11. Mahamuni S.V., Kolekar S.S., Wadgaonkar P.P. et al. // *J. Iran. Chem. Soc.* 2009. V. 6. № 1. P. 200. <https://doi.org/10.1007/BF03246521>
12. Mandhare A.M., Anuse M.A., Kolekar S.S. // *Ind. J. Chem. Technology*. 2011. V. 18. № 6. P. 475.
13. Mandhare A.M., Han S.H., Anuse M.A. et al. // *Arab. J. Chem.* 2015. V. 8. № 4. P. 456. <https://doi.org/10.1016/j.arabj.2011.01.026>
14. Noronha L.E., Kamble G.S., Kolekar S.S. et al. // *Ind. J. Chem. Technology*. 2013. V. 20. № 7. P. 252.
15. Noronha L.E., Kamble G.S., Kolekar S.S. et al. // *Inter. J. Chem. Science Technology*. 2013. V. 3. № 1. P. 15–24.
16. Mane C.P., Mahamuni S.V., Kolekar S.S. et al. // *Arab. J. Chem.* 2016. V. 9. № 2. P. 1420. <https://doi.org/10.1016/j.arabj.2012.03.021>
17. Noronha L.E., Kamble G.S., Kolekar S.S. et al. // *Int. J. Analyt. and Bioanalyt. Chem.* 2013. V. 3. № 1. P. 27.
18. Mane C.P., Anuse M.A. // *J. Chinese Chem. Soc.* 2008. V. 55. P. 807. <https://doi.org/10.1002/jccs.200800121>
19. Mane C.P., Anuse M.A. // *J. Hazard Mater.* 2008. V. 152. № 3. P. 1146. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.07.119>
20. Rajehdre V., Kolekar S.S., Anuse M.A. // *J. Saudi Chem. Soc.* 2015. V. 19. № 1. P. 46. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2011.12.016>
21. Серегина И.Ф., Петрухин О.М., Формановский А.А. и др. // *Докл. АН СССР*. 1984. Т. 275. № 2. С. 385.
22. Борщ Н.А., Агеева Л.С., Фролова А.Ю. // *Журн. физ. химии*. 2019. Т. 93. № 5. С. 661. <https://doi.org/10.1134/S0036024419050066>
23. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы: справочник / под общ. ред. И.И. Черняева. М.: Наука, 1964. С. 339.
24. Демидова Е.Н., Драчев А.И., Борщ Н.А. // *Координац. химия*. 2008. Т. 34. № 10. С. 797. <https://doi.org/10.1134/S1070328408100151>
25. Худякова Т.А. Теория и практика кондуктометрического и хронокондуктометрического анализа. М.: Химия, 1976.
26. Евстратикова И.А., Фалалеева В.Н. Естественно-научные, инженерные и экономические исследования в технике, промышленности, медицине и сельском хозяйстве. Материалы I Молодежной научно-практической конференции с международным участием. Белгород: ИД Белгород НИУ БелГУ, 2017. С. 498.
27. Цинцадзе Г.В., Харитонов Ю.Я., Джашиашвили Т.К. и др. // *Координац. химия*. 1982. № 8. С. 1493.
28. Цинцадзе Г.В., Харитонов Ю.Я., Марченкова Т.Г. и др. // *Там же*. 1987. № 2. С. 215.
29. Борщ Н.А., Петрухин О.М., Золотов Ю.А. и др. // *Там же*. 1981. Т. 7. № 8. С. 1242.
30. Клопман Г.И. *Am. Chem. Soc.* // 1968. V. 90. P. 223.
31. Борщ Н.А. // *Дис. канд. хим. наук. М.: ГЕОХИ АН СССР*, 1978. С. 184.
32. Клопман Г.И. Реакционная способность и пути реакций. М.: Мир, 1977. 384 с.
33. Борщ Н.А., Петрухин О.М. *Журн. аналит. химии*. 1978. Т. 33. № 9. С. 1805.
34. Борщ Н.А., Петрухин О.М. Авт. свид. SU 687073 A1, 25.09.1979. Заявка № 2502576 от 04.07.1977.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК: 544.43;577.164.16

МЕХАНИЗМЫ РЕАКЦИЙ КОБАЛАМИНОВ С ДИАЗЕНИУМДИОЛАТОМ
ДИЭТИЛАМИНА В НЕЙТРАЛЬНЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2023 г. И. А. Деревеньков^{а,*}, Е. А. Черевина^а, С. В. Макаров^а

^аИвановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

*e-mail: derevenkov@gmail.com

Поступила в редакцию 20.04.2022 г.

После доработки 28.06.2022 г.

Принята к публикации 30.06.2022 г.

Спектрофотометрическим методом и с использованием моделирования кинетических кривых в соответствии с предложенным механизмом в программе ChemMech изучены реакции аква-, метил-, циано-, сульфито-, глутатионилкобаламинов, кобаламина(II) и аквагидроксокобинамида с диазениумдиолатом диэтиламина (DEANONO) при pH 7.4, 25.0°C. Показано, что реакции метил-, циано- и сульфитокобаламинов с DEANONO не протекают. Реакция аквакобаламина с DEANONO не приводит к образованию нитрозилкобаламина (NOCbl) из-за относительно быстрого разложения DEANONO и медленного взаимодействия между исходными реагентами. Установлено, что глутатионилкобаламин превращается в NOCbl за счет взаимодействия с оксидом азота (II), выделяющимся при разложении DEANONO, и в ходе переноса нитроксила молекулы DEANONO на ион Co(III). Кобаламин(II) переходит в NOCbl за счет быстрого связывания NO, выделяющегося при разложении DEANONO. Показано, что реакция аквагидроксокобинамида с DEANONO включает быструю координацию DEANONO на ионе Co(III) и более медленный распад комплекса до нитрозилкобинамида и других продуктов.

Ключевые слова: витамин B₁₂, кобинамид, оксид азота (II), нитроксил, кинетика

DOI: 10.31857/S0044453723010053, **EDN:** BBLOCD

Кобаламины (Cbls) являются самыми распространенными в природе комплексами кобальта, принимающими участие в различных биологических процессах: биосинтезе метионина, изомеризации и деалогенировании органических субстратов и др. [1–4]. Наиболее важными биологическими формами кобаламинов являются метил-, аденозил-, аква-, сульфито- и глутатионилкобаламины [5]. Одноэлектронно восстановленный кобаламин (кобаламин(II), Cbl(II)) является одной из его биологических форм, которая образуется *in vivo* в ходе внутриклеточной переработки кобаламинов CblC-белком [6], взаимодействия аквакобаламина с различными восстановителями [7], гомолиза Co–C-связи в аденозилкобаламин-зависимых ферментах [2] и других реакциях. Cbl(II) обладает высокой реакционной способностью по отношению к оксиду азота (II), образуя при этом нитрозилкобаламин (NOCbl) [8]. Образование NOCbl протекает *in vivo* при инактивации метилмалонил-КоА-мутаза оксидом азота (II) [9]. Кроме того, NOCbl накапливается в результате взаимодействия Co(I)-формы Cbl, связанной с CblC-белком, с нитритом [10]. NOCbl образуется также в результате реакции аквакобаламина (H₂OCbl) с солью Анджели [11], кислотами Пилоти [12], глутатионилкобаламина с оксидом азота (II) [13] и Cbl(II) с нитрозотиолами [14].

NOCbl является продуктом реакции H₂OCbl с диазениумдиолатами (NONO-атами) [15]. NONO-аты в нейтральной и кислой средах обладают низкой стабильностью: в результате протонирования одна молекула NONO-ата выделяет две молекулы NO [16, 17]. Это объясняет их широкое применение в качестве доноров NO [18, 19]. Ранее реакция H₂OCbl с NONO-атами была изучена в щелочной среде [15]. Она протекает с низкой скоростью и включает перенос нитроксильного фрагмента (NO[–]) на ион Co(III) через промежуточное образование комплекса между Cbl(III) и NONO-атом. Неизвестно, однако, протекает ли реакция кобаламинов с NONO-атами при физиологическом значении pH. В настоящей работе исследовано взаимодействие H₂OCbl, метил-(MeCbl), циано-(CNCbl), сульфито-(SO₃Cbl), глутатионилкобаламинов (GSCbl), Cbl(II) и аквагидроксокобинамида (безнуклеотидного производного H₂OCbl; (H₂O)(HO[–])Cbi) с NONO-атом диэтиламина (DEANONO) при pH 7.4. (H₂O)(HO[–])Cbi является моделью base-off формы Cbl (формы с диссоциированным нуклеотидным фрагментом), которая образуется при связывании кобаламинов некоторыми белками (рис. 1) [1–3, 6].

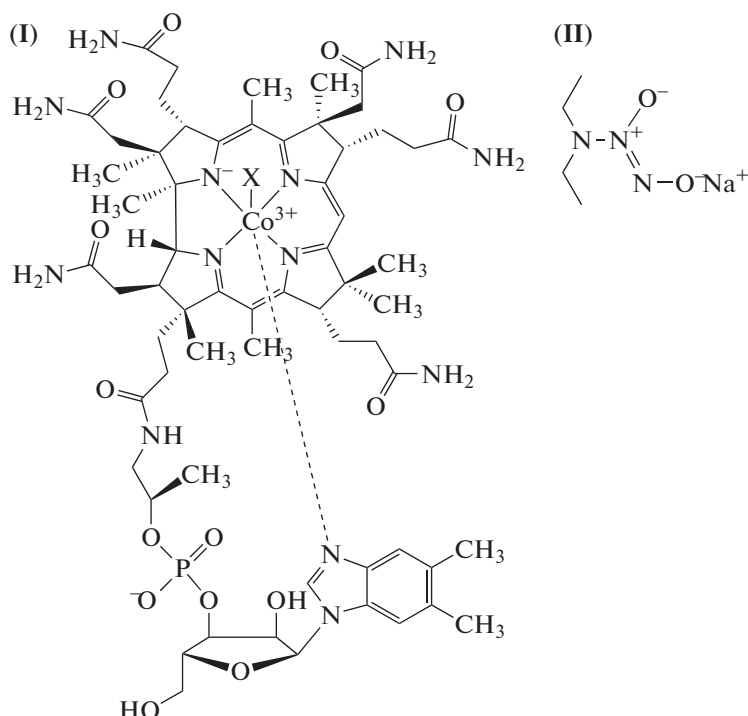


Рис. 1. Структурные формулы кобаламинов (I; X = H₂O, CH₃⁻, CN⁻ и др.) и натриевой соли NONO-ата диэтиламина (II).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гидроксокобаламин гидрохлорид (Sigma-Aldrich, ≥98%), CNCbl (J&K Scientific; 98%), MeCbl (J&K Scientific; 99%), натриевая соль DEANONO (Sigma-Aldrich; ≥97%), глутатион (GSH, J&K Scientific; 99%), сульфит натрия (Ленреактив; 99%) использовались без дополнительной очистки. Для создания анаэробных условий через растворы пропускали аргон. GSCbl, SO₃Cbl и Cbl(II) были синтезированы смешиванием в анаэробных условиях H₂OCbl с эквимольным количеством GSH, Na₂SO₃ и NaBH₄ соответственно; (H₂O)(HO⁻)Cbl был получен из CNCbl [20].

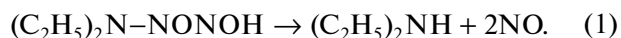
Для поддержания постоянного значения pH в ходе выполнения экспериментов использовался фосфатный буферный раствор (0.1 моль/л). Значения pH растворов определялись с помощью pH-метра Мультитест ИПЛ-103 (СЕМИКО), оснащенного электродом ЭСК-10601/7 (Измерительная техника). Электрод предварительно был откалиброван с использованием стандартных буферных растворов (pH 1.65–12.45).

Спектрофотометрические исследования выполнялись на термостатируемых (±0.1°C) спектрофотометрах Cary 50 и Shimadzu UV 1800 в герметичных кварцевых кюветах в анаэробных условиях при 25.0°C. Экспериментальные данные были проанализированы с помощью программного обеспечения Origin 9.1. Обработка кинетических кривых в соответствии с предложенной по-

следовательно стадий выполнялась с использованием программы ChemMech.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Добавление DEANONO к раствору H₂OCbl и последующая выдержка в течение 30 мин не приводит к изменениям в электронном спектре поглощения (ЭСП; рис. 2). При pH 7.4, 25.0°C для реакции разложения DEANONO (реакция 1) время полуреакции составляет $t_{1/2} = 10$ мин [21]. Таким образом, отсутствие изменений в ЭСП можно объяснить низкой скоростью реакции между DEANONO и H₂OCbl и быстрым разложением DEANONO. Отсутствие изменений в ЭСП наблюдалось и в случае добавления DEANONO к MeCbl, CNCbl и SO₃Cbl



Взаимодействие DEANONO с GSCbl приводит к убыли максимума при 560 нм и появлению пика при 484 нм в ЭСП (рис. 3), соответствующего NOCbl [8]. Известно, что GSCbl реагирует с NO с образованием NOCbl (2) [13]. Константа скорости для этой реакции составляет 2.8×10^3 л/(моль с) (pH 7.0) [13]. Кинетические кривые для реакции DEANONO с GSCbl показаны на рис. 4. Включение стадий (1) и (2) в модель для обработки кинетических кривых (рис. 4) не приводило к удовлетворительной обработке экспериментальных данных: коэффициент корреляции составлял 0.917, а среднеквадратичное отклонение

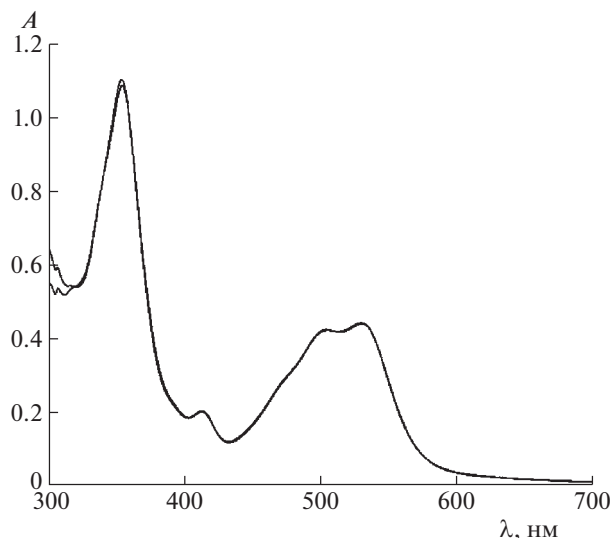


Рис. 2. Электронные спектры поглощения, записанные для смеси H_2OCbl (5.0×10^{-5} моль/л) с DEANONO (1.0×10^{-3} моль/л) в течение 30 мин при pH 7.4, 25.0°C.

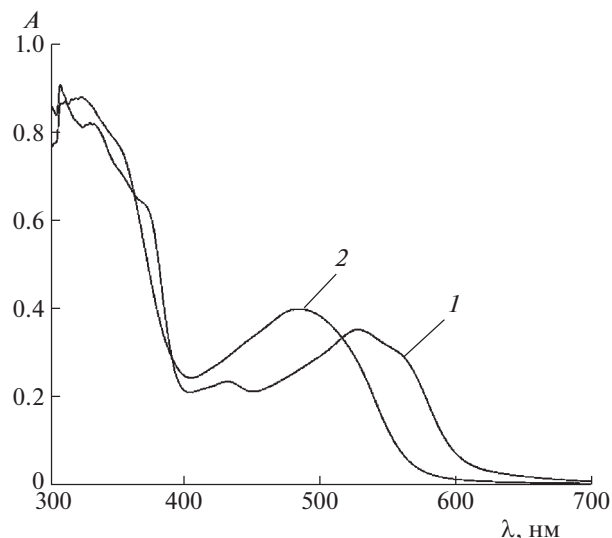
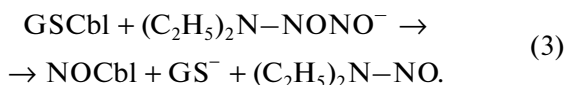


Рис. 3. Электронные спектры поглощения: 1 – GSCbl (5.0×10^{-5} моль/л) и 2 – продукта его реакции с DEANONO (5.0×10^{-4} моль/л) при pH 7.4, 25.0°C.

– 0.116. Улучшение обработки кинетических кривых было достигнуто включением в модель стадии (3), помимо стадий (1) и (2). В этом случае коэффициент корреляции равен 0.998, а среднеквадратичное отклонение – 0.017. Определена константа скорости для стадии (3): $k = (30 \pm 1)$ л/(моль с) (pH 7.4, 25.0°C). Таким образом, GSCbl способен реагировать не только с NO, но и с DEANONO, в результате чего происходит перенос нитроксила (NO^-) на ион Co(III), что ранее было отмечено для реакции H_2OCbl с NONO-атами в щелочной среде [15]



Изучена реакция Cbl(II) с DEANONO. В этом случае взаимодействие приводит к убыли пиков при 312 и 475 нм, а ЭСП продукта соответствует NOCbl (рис. 5). Форма кинетических кривых близка к линейной (рис. 6), что можно объяснить медленным разложением DEANONO (1) и значительно более быстрым связыванием выделяющегося NO кобаламином(II) (4); $k = 7.4 \times 10^8$ л/(моль с) при pH 7.4, 25.0°C [8]. Наличие стадий (1) и



в механизме реакции Cbl(II) с DEANONO подтверждено также хорошим соответствием экспериментальных данных кривым, полученным в результате обработки кинетических кривых в программе Chem-Mech (рис. 6): коэффициент корреляции составляет 0.999, а среднеквадратичное отклонение – 0.016.

Установлено, что реакция $(\text{H}_2\text{O})(\text{HO}^-)\text{Cbi}$ с DEANONO сопровождается появлением в ЭСП

максимума при 466 нм, соответствующего нитрозилкобинамиду (NOCbi ; рис. 7) [22]. Продукт реакции также включает слабовыраженные максимумы при 349 и 500–530 нм, соответствующие исходному $(\text{H}_2\text{O})(\text{HO}^-)\text{Cbi}$, что можно объяснить неполным превращением $(\text{H}_2\text{O})(\text{HO}^-)\text{Cbi}$ в NOCbi из-за разложения DEANONO в ходе реакции

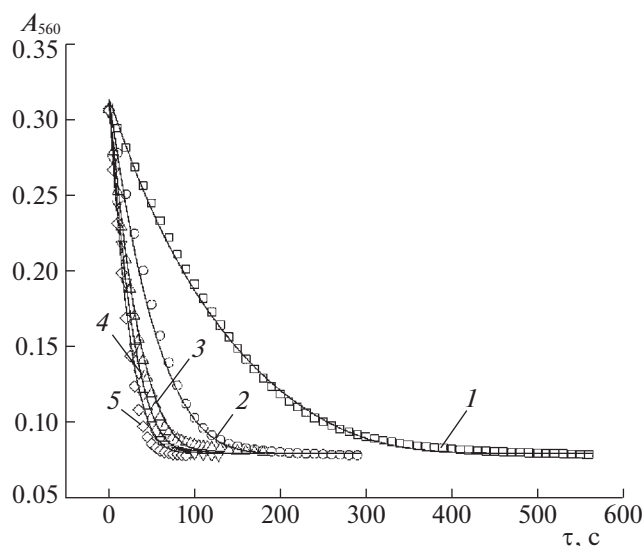
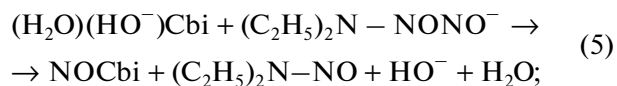


Рис. 4. Кинетические кривые реакции GSCbl (5.0×10^{-5} моль/л) с DEANONO (1 – 2.0, 2 – 5.0, 3 – 8.0, 4 – 1.0, 5 – $1.2 \text{ моль/л} \times 10^4$) при pH 7.4, 25.0°C.

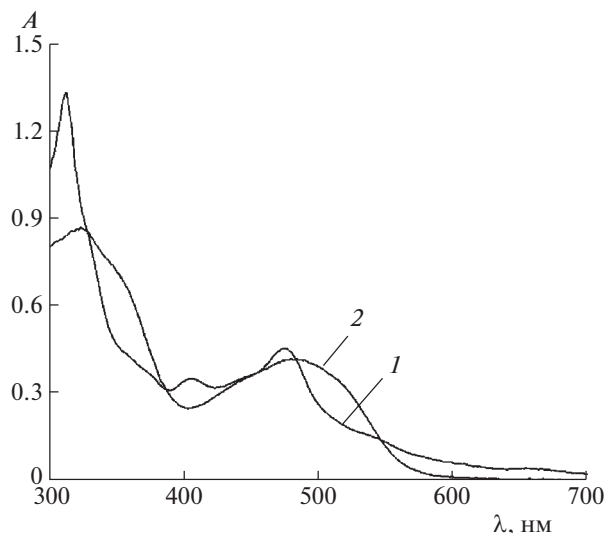
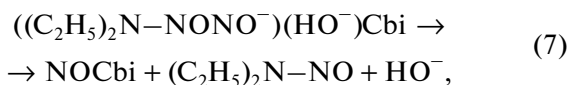
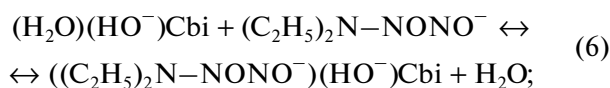


Рис. 5. Электронные спектры поглощения: 1 – Cbl(II) (5.0×10^{-5} моль/л) и 2 – продукта его реакции с DEANONO (4.0×10^{-4} моль/л) при pH 7.4, 25.0°C.



$$k' = \frac{k_{\text{dec}} K}{1 + [\text{DEANONO}]_0 K}. \quad (8)$$

Пример кинетической кривой реакции $(\text{H}_2\text{O})(\text{HO}^-)\text{Cbi}$ с DEANONO приведен на рис. 8. Для обработки кинетических кривых в модель реакции были включены стадии (1) и (5). В этом случае коэффициент корреляции равен 0.999, а среднеквадратичное отклонение – 0.015. В результате обработки для реакции (5) были получены константы скорости (k'), значение которых зависит от начальной концентрации DEANONO (рис. 9). Форму зависимости k' от $[\text{DEANONO}]_0$ можно объяснить протеканием реакции (5) через стадии быстрого образования комплекса между $(\text{H}_2\text{O})(\text{HO}^-)\text{Cbi}$ и DEANONO (6) и его более медленного распада до NOCbi и других продуктов (7). Зависимость k' от $[\text{DEANONO}]_0$ можно описать уравнением (8), где K – константа равновесия для реакции (6), л/моль, k_{dec} – константа скорости для реакции (7), 1/с. В результате обработки зависимости, представленной на рис. 9, уравнением (8) получены значения $K = (1.5 \pm 0.1) \times 10^3$ л/моль и $k_{\text{dec}} = (9.2 \pm 0.3) \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ (25.0°C, pH 7.4).

Таким образом, в работе установлено, что метил-, циано- и сульфитокобаламины не взаимодействуют с NONO-атом диэтиламина при pH

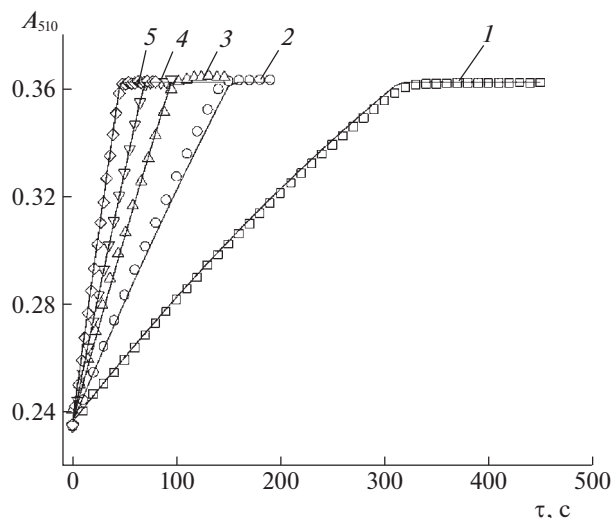


Рис. 6. Кинетические кривые реакции Cbl(II) (5.0×10^{-5} моль/л) с DEANONO (1 – 0.7, 2 – 1.3, 3 – 2.0, 4 – 2.7, 5 – 4.0 моль/л $\times 10^4$) при pH 7.4, 25.0°C. Экспериментальные данные и результат их обработки программой ChemMech показаны символами и линиями соответственно.

7.4, 25.0°C. В случае аквакобаламина реакция при pH 7.4 также не приводит к образованию нитрозилкобаламина, что объясняется быстрым распадом DEANONO и низкой скоростью реакции между H_2OCbi и DEANONO. Реакции глутатионилкобаламина, кобаламина(II) и аквагидроксокобинамида с DEANONO приводят к образованию соответствующих нитрозильных комплексов. В случае глутатионилкобаламина процесс

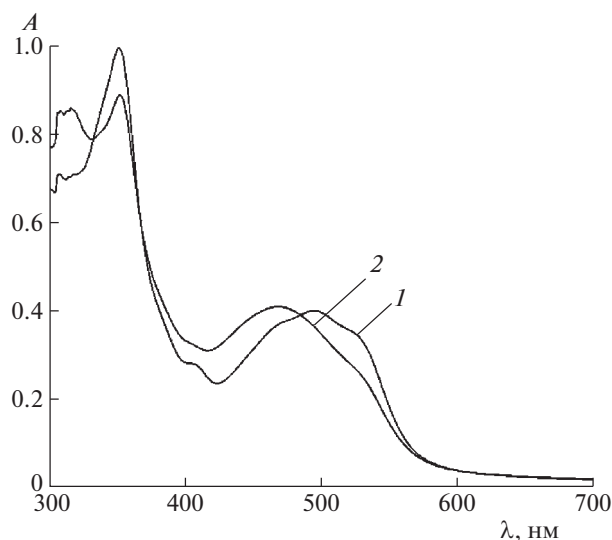


Рис. 7. Электронные спектры поглощения $(\text{H}_2\text{O})(\text{HO}^-)\text{Cbi}$ (5.0×10^{-5} моль/л) после смешивания с DEANONO (2.0×10^{-3} моль/л; 1) и продукта этой реакции (2) при pH 7.4, 25.0°C.

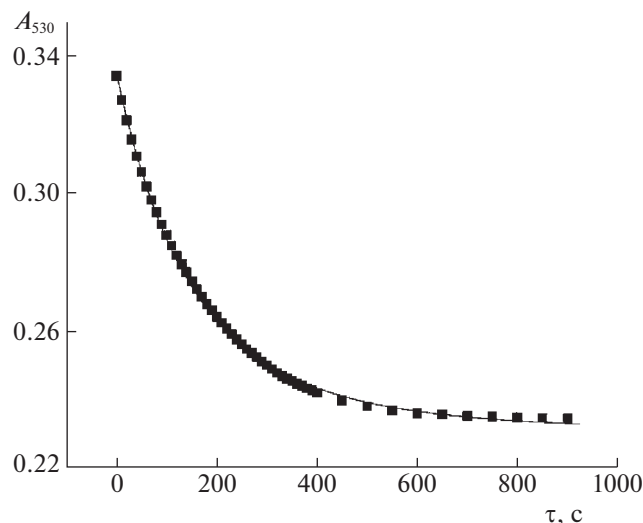


Рис. 8. Кинетическая кривая реакции $(\text{H}_2\text{O})(\text{HO}^-)\text{Cbi}$ (5.0×10^{-5} моль/л) с DEANONO (2.0×10^{-3} моль/л) при pH 7.4, 25.0°C (символы) и результат ее обработки программой ChemMech (линия). Экспериментальные данные и результат их обработки программой ChemMech показаны символами и линиями соответственно.

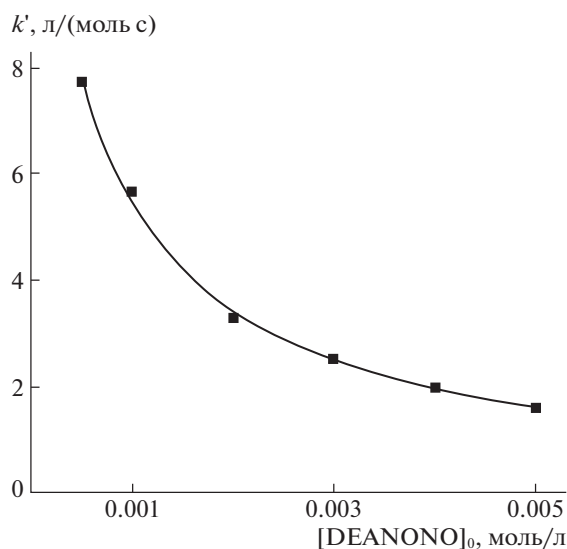


Рис. 9. Зависимость констант скорости, полученных в результате обработки кинетических кривых реакции между $(\text{H}_2\text{O})(\text{HO}^-)\text{Cbi}$ и DEANONO программой ChemMech, (k') от начальной концентрации DEANONO при pH 7.4, 25.0°C (точки) и ее обработка уравнением (8) (линия).

протекает по двум параллельным маршрутам: через (i) взаимодействие GSCbi с NO, выделяющимся в результате разложения DEANONO, и (ii) перенос нитроксильного фрагмента с DEANONO на ион Co(III). Процесс с участием Cbi(II) включает связывание NO, выделяющегося в ходе

разложения DEANONO. Реакция между $(\text{H}_2\text{O})(\text{HO}^-)\text{Cbi}$ и DEANONO протекает через быструю координацию DEANONO на ионе Co(III) и последующий более медленный распад комплекса до NOCbi и других продуктов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 21-73-10057; <https://rscf.ru/project/21-73-10057/>). Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kräutler B. // Biochem. Soc. Trans. 2005. V. 33. P. 806.
2. Brown K.L. // Chem. Rev. 2005. V. 105. P. 2075.
3. Bridwell-Rabb J., Grell T.A.J., Drennan C.L. // Annu. Rev. Biochem. 2018. V. 87. P. 555.
4. Bridwell-Rabb J., Drennan C.L. // Curr. Opin. Chem. Biol. 2017. V. 37. P. 63.
5. Hannibal L., Axhemi A., Glushchenko A.V. et al. // Clin. Chem. Lab. Med. 2008. V. 46. P. 1739.
6. Gherasim C., Lofgren M., Banerjee R. // J. Biol. Chem. 2013. V. 288. P. 13186.
7. Dereven'kov I.A., Salnikov D.S., Silaghi-Dumitrescu R. et al. // Coord. Chem. Rev. 2016. V. 309. P. 68.
8. Wolak M., Zahl A., Schnepfensieper T. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2001. V. 123. P. 9780.
9. Kambo A., Sharma V.S., Casteel D.E. et al. // J. Biol. Chem. 2005. V. 280. P. 10073.
10. Mascarenhas R., Li Z., Gherasim C. et al. // J. Biol. Chem. 2020. V. 295. P. 9630.
11. Polaczek J., Subedi H., Orzeł Ł. et al. // Inorg. Chem. 2021. V. 60. P. 2964.
12. Subedi H., Hassanin H.A., Brasch N.E. // Inorg. Chem. 2014. V. 53. P. 1570.
13. Zheng D., Birke R.L. // J. Am. Chem. Soc. 2002. V. 124. P. 9066.
14. Wolak M., Stochel G., van Eldik R. // Inorg. Chem. 2006. V. 45. P. 1367.
15. Hassanin H.A., Hannibal L., Jacobsen D.W. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2009. V. 48. P. 8909.
16. Shaikh N., Valiev M., Lyman S.V. // J. Inorg. Biochem. 2014. V. 141. P. 28.
17. Bobko A.A., Khramtsov V.V. // Nitric Oxide 2014. V. 40. P. 92.
18. Keefer L.K., Nims R.W., Davies K.M., Wink D.A. // Meth. Enzymol. 1996. V. 268. P. 281.
19. Fitzhugh A.L., Keefer L.K. // Free Radic. Biol. Med. 2000. V. 28. P. 1463.
20. Dereven'kov I.A., Osokin V.S., Molodtsov P.A. et al. // React. Kinet. Mech. Catal. 2022. V. 135. P. 1469.
21. Li Q., Lancaster J.R. Jr. // Nitric Oxide 2009. V. 21. P. 69.
22. Sharma V.S., Pilz R.B., Boss G.R., Magde D. // Biochemistry 2003. V. 42. P. 8900.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 546.742: 541.49

СТЕПЕНЬ РАСТВОРЕНИЯ ГИДРОКСИДА НИКЕЛЯ (II) В СМЕСЯХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ АММИАКА И ГИДРОКАРБОНАТА АММОНИЯ

© 2023 г. С. В. Добрыдnev^{а,*}, О. А. Александрова^а, А. Н. Новиков^а

^аНовомосковский институт (филиал) ФГБОУ ВПО Российского химико-технологического университета
им. Д.И. Менделеева, Новомосковск, Россия

*e-mail: SDobrydnev@nirhtu.ru

Поступила в редакцию 03.03.2022 г.

После доработки 06.06.2022 г.

Принята к публикации 18.06.2022 г.

Представлены результаты исследования степени растворения гидроксида никеля (II) в смесях водных растворов аммиака и гидрокарбоната аммония. Показано, что время установления равновесия между твердой и жидкой фазами достигается по истечении 11–12 ч от начала опыта. На основании выполненных экспериментов сделан вывод о большей растворимости гидроксида никеля (II) в аммиачно-карбонатной смеси по сравнению с водными растворами аммиака и гидрокарбоната аммония. Установлено соотношение концентраций гидрокарбоната аммония и аммиака в растворе, при котором достигается наибольшая степень растворения $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Дано аналитическое описание ионно-молекулярного равновесия в аммиачно-карбонатной смеси и проведен расчет равновесных концентраций молекул и ионов в исследуемой системе. Приведено стехиометрическое уравнение, описывающее процесс растворения гидроксида никеля (II) в аммиачно-карбонатном растворе.

Ключевые слова: аммиачные комплексы никеля (II), гидрокарбонат аммония, гидроксид никеля (II), ионно-молекулярное равновесие, раствор аммиака

DOI: 10.31857/S0044453723010065, EDN: BBMUWU

Физико-химические свойства наноразмерных материалов и возможности их дальнейшего применения для решения различных практических задач во многом зависят от дисперсности и структуры, что определяется методами их получения [1]. Порошки оксидов металлов с размером частиц 5–50 нм находят широкое применение в промышленности благодаря своим уникальным функциональным свойствам [2, 3]. Ультрадисперсный оксид никеля – эффективный катализатор в целом ряде химических синтезов – используется в аккумуляторных системах, а также является перспективным материалом анодов для твердооксидных топливных элементов [4].

В настоящее время из известных способов синтеза наноразмерных порошков оксидов металлов экономически выгодно термическое разложение кислородсодержащих соединений [5, 6]. Данный метод не требует применения дорогостоящих оборудования и реактивов, использования вакуума и низких температур [7]. Среди многих классов неорганических соединений, применяемых в качестве исходного сырья в процессе термоллиза, наиболее перспективны, с экологической точки зрения, гидроксиды, карбонаты и основные карбонаты металлов (ОКМ) [5–8]. Получение ОКМ методом растворения грубодис-

персных оксидов и гидроксидов металлов в аммиачно-карбонатных растворах (аммиачно-карбонатная технология (АКТ)) предотвращает выброс в атмосферу вредных газообразных продуктов и исключает образование жидких отходов [9]. Основной карбонат никеля, получаемый в настоящее время по АКТ, имеет переменный состав, что отрицательно влияет на качество готового продукта [10]. Рассматриваемая в настоящей работе методика синтеза основного карбоната никеля стехиометрического состава состоит из двух стадий [11]. На первой стадии в результате растворения оксида или гидроксида никеля (II) в аммиачно-карбонатном растворе получают гомогенную смесь, состоящую из различных комплексных форм никеля (аммино-, гидроксо- и аквакомплексов) [12]. Растворимость оксида и гидроксида никеля в аммиачно-карбонатной смеси зависит от ее состава и условий проведения процесса [13]. На второй стадии после неполной отгонки аммиака и воды из реакционной смеси выделяют осадок дигидроксокарбоната диникеля (II) [14, 15].

Цель настоящей работы – изучение влияния содержания компонентов в аммиачно-карбонатной смеси на растворимость гидроксида никеля (II) при температуре 298 К.

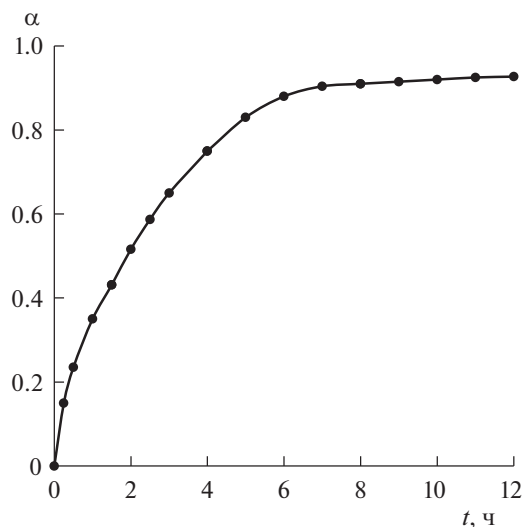


Рис. 1. Зависимость степени растворения гидроксида никеля (II) в аммиачно-карбонатной смеси состава $1.05 \text{ M NH}_4\text{HCO}_3$ и 1.32 M NH_3 от времени процесса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали следующие реактивы: гидроксид никеля (II) (квалификация “ч”, ГОСТ 48-3-63-90), гидрокарбонат аммония (квалификация “х.ч.”, ГОСТ 3762-78), аммиак водный (квалификация “ч.д.а.”, ГОСТ 3760-7).

Изучение процесса растворения гидроксида никеля (II) в водном растворе гидрокарбоната аммония и аммиака (аммиачно-карбонатная смесь) проводили в серии из трех опытов по следующей методике. В стеклянный реактор емкостью 150 мл, помещенный в термостат с температурой 298 К, вносили навеску гидроксида никеля массой 4 г (фракционный состав 0.50–0.63 мм), а затем приливали 100 мл термостатированного при 298 К водного раствора гидрокарбоната аммония и аммиака, после чего реактор герметично закрывали, включали перемешивание и фиксировали время начала реакции. Через заданный интервал времени непрореагировавший осадок гидроксида никеля (II) отделяли фильтрованием, сушили в течение 12 ч при температуре 323 К и прокаливали до постоянной массы при 773 К. Прокаленный продукт, согласно данным рентгенофазового анализа, представлял собой оксид никеля (II) (номер карточки по базе данных JCPDS – 02-1199). Растворение гидроксида никеля в аммиачно-карбонатном водном растворе количественно оценивали степенью растворения α , для чего массу прокаленного продукта пересчитывали на гидроксид никеля (II):

$$\alpha = \frac{m_0 - m_{\text{ос}}}{m_0} = \frac{\Delta m}{m_0}, \quad (1)$$

где α – степень растворения, m_0 – масса начальной навески гидроксида никеля (II), $m_{\text{ос}}$ – масса прокаленного осадка оксида никеля.

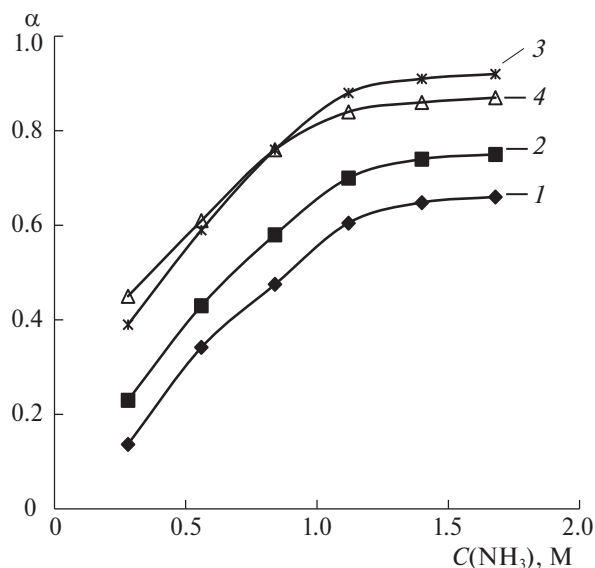


Рис. 2. Зависимости степени растворения Ni(OH)_2 от концентрации аммиака, при различных начальных концентрациях NH_4HCO_3 в исходной смеси: 1 – 0.32, 2 – 0.64, 3 – 1.05, 4 – 1.1 М.

С целью определения времени установления равновесия между твердой и жидкой фазами исследовали зависимость степени растворения гидроксида никеля (II) в аммиачно-карбонатной смеси состава $1.05 \text{ M NH}_4\text{HCO}_3$ и 1.32 M NH_3 от времени процесса (рис. 1).

Из рис. 1 следует, что равновесие между фазами достигается по истечении 11–12 ч от начала растворения, поэтому время проведения всех последующих опытов составляло 12 ч. Значение водородного показателя контролировали с помощью анализатора жидкости Эксперт-001 с пределом основной абсолютной погрешности ± 0.02 .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Зависимости степени растворения гидроксида никеля (II) от концентрации аммиака при различных значениях концентраций гидрокарбоната аммония (0.32, 0.64, 1.05 и 1.10 М) в реакционной смеси представлены на рис. 2.

Как следует из рис. 2, степень растворения гидроксида никеля (II) максимальна при концентрации NH_4HCO_3 1.05 М и возрастает с увеличением концентрации аммиака в растворе до 1.32 М. Дальнейшее увеличение содержания компонентов в смеси не приводит к заметному изменению степени растворения, а полученные результаты для кривых 3 и 4 совпадают в пределах погрешности определения α .

Значения степени растворения гидроксида никеля (II) и водородного показателя в зависимости от концентрации гидрокарбоната аммония в растворе при концентрации аммиака 1.32 М приведены в табл. 1.

Таблица 1. Степень растворения гидроксида никеля (II) в аммиачно-карбонатных смесях с различным начальным составом и значение водородного показателя в равновесных смесях через 12 ч от начала опыта

Номер опыта		1	2	3	4	5	6	7	8	9
Начальный состав АКР	$C(\text{NH}_4\text{HCO}_3)$, М	—	0.12	0.32	0.53	0.64	0.80	1.05	1.19	1.50
	$C(\text{NH}_3)$, М	1.32	1.32	1.32	1.32	1.32	1.32	1.32	1.32	—
Через 12 ч от начала опыта	α	0.12	0.61	0.64	0.88	0.90	0.91	0.92	0.87	0.23
	pH	12.15	11.62	11.57	11.12	10.96	10.80	10.61	10.46	7.71

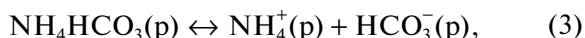
Как следует из данных табл. 1, степень растворения достигает максимума при концентрациях гидрокарбоната аммония 1.05 М и аммиака 1.32 М (данные табл. 1, опыт 7). В двухкомпонентных водных растворах аммиака с концентрацией 1.32 М (табл. 1, опыт 1) и гидрокарбоната аммония с концентрацией 1.5 М (табл. 1, опыт 9), степень растворения гидроксида никеля (II) меньше, чем в их смесях.

Для объяснения влияния состава аммиачно-карбонатной смеси на степень растворения гидроксида никеля (II) были проведены расчеты равновесных концентраций молекул и ионов в растворе. В рассматриваемой системе возможно протекание следующих реакций:

ионизации аммиака:



диссоциации гидрокарбоната аммония:



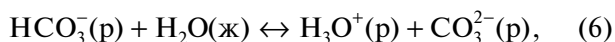
протолитического взаимодействия катиона аммония и гидрокарбонат-аниона с водой:



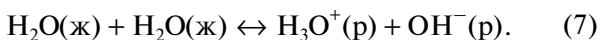
ионизации угольной кислоты по первой ступени:



ионизации угольной кислоты по второй ступени:



автопротолиза воды:



Константы ионизации для процессов (2), (5)–(7) при 298 К, по данным [16], составляли: $K_b(\text{NH}_3) = 1.80 \times 10^{-5}$, $K_{a1}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4.45 \times 10^{-7}$, $K_{a2}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4.86 \times 10^{-11}$, $K_{\text{H}_2\text{O}} = 1.08 \times 10^{-14}$. Константа гидролиза NH_4HCO_3 (K_r) рассчитывалась по формуле:

$$K_r = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{a1}K_b} \quad (8)$$

и при указанных значениях констант ионизации составила $K_r = 1.25 \times 10^{-3}$.

Поскольку константа гидролиза и константа ионизации аммиака значительно превышают константы ионизации H_2CO_3 и автопротолиза воды, можно предположить, что процессы (2)–(4) являются определяющими в равновесной смеси,

и для упрощения расчетов остальными реакциями (5)–(7) можно пренебречь. Почти все количество образующегося по уравнению (4) диоксида углерода находится в виде гидратированных молекул $\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, и лишь незначительная часть образует угольную кислоту [17], поэтому основной формой считали $\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Для расчета равновесных концентраций частиц исследуемой системы введем следующие обозначения: C_{NH_3} — начальная концентрация аммиака в растворе, $C_{\text{NH}_4\text{HCO}_3}$ — начальная концентрация гидрокарбоната аммония в растворе, вследствие практически полной ионизации NH_4HCO_3 в растворе, концентрации ионов NH_4^+ и HCO_3^- , образующихся по уравнению (3), также равны $C_{\text{NH}_4\text{HCO}_3}$; Y — концентрации ионов NH_4^+ и OH^- , образующихся в результате ионизации аммиака (2) (согласно стехиометрическому соотношению уравнения (2), концентрации этих ионов одинаковы); X — концентрации диоксида углерода и аммиака в растворе, образующихся в результате процесса гидролиза (4), которые также одинаковы.

Уравнения материального баланса для частиц, определяющих равновесие в аммиачно-карбонатной смеси, имеют вид:

$$[\text{NH}_3] = C_{\text{NH}_3} - Y + X, \quad (9)$$

$$[\text{NH}_4^+] = C_{\text{NH}_4\text{HCO}_3} - X + Y, \quad (10)$$

$$[\text{HCO}_3^-] = C_{\text{NH}_4\text{HCO}_3} - X, \quad (11)$$

$$[\text{CO}_2] = X, \quad (12)$$

$$[\text{OH}^-] = Y. \quad (13)$$

После подстановки равновесных концентраций в выражения концентрационных констант ионизации и гидролиза получаем:

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{(C_{\text{NH}_4\text{HCO}_3} - X + Y)Y}{(C_{\text{NH}_3} - Y + X)}, \quad (14)$$

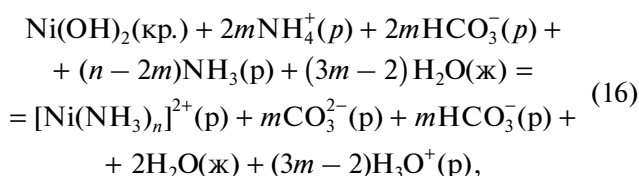
$$K_r = \frac{[\text{NH}_3][\text{CO}_2]}{[\text{NH}_4^+][\text{HCO}_3^-]} = \frac{(C_{\text{NH}_3} - Y + X)X}{(C_{\text{NH}_4\text{HCO}_3} - X + Y)(C_{\text{NH}_4\text{HCO}_3} - X)}. \quad (15)$$

Таблица 2. Концентрации равновесных форм в аммиачно-карбонатной смеси, моль/л (расчет) и значения водородного показателя аммиачно-карбонатной смеси

Номер опыта	2	4	6	7	8
$X \times 10^3$	4.24	18.74	28.28	37.12	42.07
$Y \times 10^3$	4.87	4.84	4.82	4.81	4.80
$[\text{NH}_3]$	1.32	1.34	1.35	1.36	1.36
pH (расчет)	11.69	11.68	11.68	11.68	11.68
pH (эксперимент)	11.62	11.61	11.61	11.55	11.46

Решение системы уравнений (14), (15) позволило рассчитать равновесные концентрации компонентов аммиачно-карбонатной смеси и значение водородного показателя в опытах 2, 4, 6–8 (табл. 2). Как следует из данных табл. 2, расчетные и экспериментальные значения pH близки (расхождения не превышают 2%), что свидетельствует о корректности сделанных допущений и в целом предложенного подхода описания ионно-молекулярного равновесия в аммиачно-карбонатных смесях.

Как следует из данных табл. 1, 2, в процессе растворения гидроксида никеля (II) в аммиачно-карбонатных смесях наблюдается уменьшение величины pH, что обусловлено, на наш взгляд, уменьшением концентрации аммиака в водном растворе в результате образования устойчивых аммиачных комплексов никеля. Наиболее значительные изменения pH наблюдаются в растворах с высоким содержанием гидрокарбоната аммония. Для составления стехиометрического уравнения растворения $\text{Ni}(\text{OH})_2$ в аммиачно-карбонатном растворе необходимо определить полноту нейтрализации гидрокарбонат-ионов. Для этого использовали распределительную диаграмму [18], согласно которой, в исследованном интервале pH (10.46–11.62) содержание карбонат- и гидрокарбонат-ионов в водном растворе, примерно одинаково. Это позволяет предположить равенство количеств ионов HCO_3^- и CO_3^{2-} (обозначаемых m) в аммиачно-карбонатной смеси после завершения растворения $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Тогда процесс растворения гидроксида никеля (II) можно описать следующим стехиометрическим уравнением:



где n — число лигандов в аммиачном комплексе никеля (II).

Образование ионов гидроксония обуславливает уменьшение pH в процессе растворения гидроксида никеля (II) в аммиачно-карбонатных смесях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ремпель А.А., Валеева А.А. Материалы и методы нанотехнологий. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2015. 136 с.
2. Shahzad F., Nadeem K., Weber J. et al. // Materials Research Express. 2017. V. 4. Iss. 8. P. 1. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aa8674>
3. Annalou L. Salut., Jan Rommel C. Mateo., Menandro C. Marquez // Materials Science Forum, 2018. V. 916. P. 74. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.916.74>
4. Добрыднєв С.В., Александрова О.А. // Первая международная конференция по интеллектоёмким технологиям в энергетике (Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов) 18–22 сентября 2017 г. Сборник докладов, Екатеринбург, 2017. С. 61.
5. Aouna Y., Marrakchib M., Benramachea S. et al. // Materials Research. 2018. P. 1. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2017-0681>
6. Ameen M., Qasem A., Aziz A. et al. // Chemistry Select. V. 3. Iss. 2. 2018. P. 573. <https://doi.org/10.1002/slct.201702340>
7. Duraisamy N., Numan A., Fatim S.O. et al. // Journal of Colloid Interface Science. V. 471. 2016. P. 136. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.03.013>
8. Шубин А.А., Николаева Н.С., Иванов В.В. // Журн. Сибирск. федерального ун-та. Химия 2. 2010. С. 153.
9. Шаркина В.И., Аксенов Н.Н., Соболевский В.С. и др. Способ получения катализатора для конверсии окиси углерода: Пат. 736433 РФ // Б.И. 1995
10. Трушников Л.Н., Соколов В.В., Баковец В.В. // Вторая всероссийская конференция по наноматериалам “Нано-2007”. 13–16 марта 2007 г. Новосибирск, 2007. С. 248.
11. Добрыднєв С.В., Александрова О.А., Молодцова М.Ю. // Успехи в химии и химической технологии: сборник научных трудов. Т. XXX. № 3 (172). М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2016. С. 113.
12. Танасюк Д.А., Ермаков В.И. // Успехи в химии и хим. технологии: Сб. науч. тр. РХТУ им. Д.И. Менделеева. М., 2013. Т. 27, № 6. С. 55.
13. Добрыднєв С.В., Александрова О.А. // XIX Научно-техническая конференция молодых ученых, аспирантов и студентов. Тез. докл. Часть 2, ФГБОУ ВО РХТУ им. Д.И. Менделеева, Новомосковский институт (филиал); Новомосковск, 2017. С. 60.
14. Fox T., Berke H. // Intern. J. Chem. 2014. V. 68. № 5. P. 307. <https://doi.org/10.2533/chimia.2014.307>
15. Ларьков А.П., Хатьков В.Ю., Садовник А.А. и др. Способ получения основных углекислых солей цинка: Пат. 2490209 РФ // Б.И. 2015. № 35.
16. Новый справочник химика и технолога. Химическое равновесие. Свойства растворов. СПб.: АНО НПО. Проффессионал, 2004. 998 с.
17. Третьяков Ю.Д., Мартыненко Л.И., Григорьев А.Н., Цивадзе А.Ю. Неорганическая химия. Химия элементов. Кн. 2. М.: Химия, 2001. 583 с.
18. Степановских Е.И., Брусницына Л.А. Химические равновесия в ионных системах. Электронное текстовое издание. Екатеринбург, 2017.

**ОТ ГИДРОФИЛЬНОСТИ К ГИДРОФОБНОСТИ ПОВЕРХНОСТИ.
ВАРЬИРОВАНИЕ СМАЧИВАЕМОСТИ МАТЕРИАЛА НА ПОДЛОЖКЕ
ЗА СЧЕТ ЛОКАЛЬНОГО КОЛЕБАТЕЛЬНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ
ПРИ МЕЖФАЗНОМ СИНТЕЗЕ МАТЕРИАЛА**

© 2023 г. Е. Н. Голубина^{а,*}, Н. Ф. Кизим^а

^аНовомосковский институт ФГБОУ ВО Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Новомосковск, Россия

*e-mail: Elena-Golubina@mail.ru

Поступила в редакцию 04.05.2022 г.

После доработки 27.06.2022 г.

Принята к публикации 29.06.2022 г.

На примере системы водный раствор соли лантаноида — раствор ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота в разбавителе (гептан, толуол, тетрахлорметан) показано, что локальное колебательное воздействие на межфазный слой в системе из двух несмешивающихся жидкостей во время межфазного синтеза может быть использовано для качественного изменения смачиваемости поверхности подложки, на которую перенесен материал межфазных образований, делая ее гидрофобной или гидрофильной за счет различного структурирования, подобно “эффекту листа лотоса”. Варьируя состав системы, условия проведения процесса, параметры внешнего силового поля можно получать материал с заданной величиной краевого угла (от 30 до 163°), улучшая потребительские качества его носителя.

Ключевые слова: гидрофобность, Д2ЭГФК, материал, межфазный синтез, смачиваемость, структура самосборная, элемент редкоземельный

DOI: 10.31857/S0044453723010107, **EDN:** BBQKBM

Механические колебания в процессе получения материалов оказывают влияние на их свойства [1–6], что положительно сказывается на их потребительских качествах. Улучшение свойств алюминиевого сплава при применении вибрации во время литья позволяет расширить область его применения. Вибрация оказывает влияние на механические свойства отливок. Основные эффекты вибрации включают в себя стимулирование образования зародышей и, следовательно, уменьшение размера зерна при отливке, уменьшение пористости и получение более однородной структуры металла. Ультразвуковая вибрация может эффективно уменьшить диффузионный пограничный слой при кристаллизации [3]. На величину достигаемого эффекта оказывает влияние частота колебаний. Предел прочности на растяжение улучшается при низких частотах вибрации [4]. Механические колебания уменьшают внутренние дефекты формовочного алюминиевого сплава [5]. Вибрация влияет на размер зерна, расстояние между дендритами и улучшает механические свойства [6]. Колебания, перпендикулярные фронту затвердевания, оказывают дестабилизирующее действие, тогда как тангенциальные ко-

лебания подавляют развитие морфологической неустойчивости [1]. Наложение механической вибрации, ортогональной сдвиговому потоку, радикально снижает сдвиговую вязкость полутвердой алюминиевой суспензии; наблюдается переход ее в почти ньютоновскую жидкость [2]. Ультразвуковая вибрация во время приготовления золя влияет на мезопористость и фрактальные размеры поверхности получаемых ксерогелей [7]. Описано структурирование полимера на подложке стоячей акустической волной [8]; акустическое управление самосборкой ансамбля коллоидных частиц представлено в [9].

Перспективным методом получения материалов с регулируемой смачиваемостью является межфазный синтез, основанный на протекании гетерофазной реакции и формировании межфазных образований [10]. Возможность локализации наночастиц в межфазном слое показана Ванг с сотр. [11, 12]. Самосборка наночастиц CdSe и CdTe на границе раздела вода/толуол описана в работе [13]. Вибрация оказывает влияние на межфазный синтез и самосборку наночастиц. Воздействие силового поля может приводить к большому числу вариантов получаемых материалов, но изме-

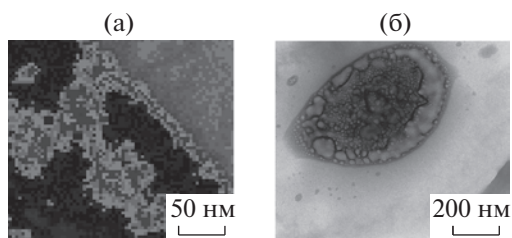


Рис. 1. ПЭМ-изображение материала межфазных образований, полученного при отсутствии внешнего колебательного воздействия в межфазном слое (а) и его наличии (б).

няя параметры силового поля можно получать материал с заданными свойствами.

Целью настоящего сообщения является иллюстрация возможности получения материалов с заданной смачиваемостью методом межфазного синтеза при локальном колебательном воздействии в межфазном слое.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы, используемые в опытах (хлориды металлов и разбавители: гептан, тетрахлорметан, толуол), имели квалификацию “х.ч.”. Ди-(2-этилгексил) фосфорная кислота (Д2ЭГФК) очищалась по обычной методике [14].

Материалы межфазных образований получены на той же установке, которая использовалась в опытах без внешнего колебательного воздействия [15]. Отличие состоит в том, что она снабжена устройством, позволяющим оказывать локальное колебательное воздействие на межфазный слой системы. На межфазную поверхность воздух/водный раствор соли лантаноида помещали виброэлемент, изготовленный из фторопласта в виде треугольной призмы размером $10 \times 4 \times 4$ мм. Виброэлемент устанавливали ребром на границу раздела в 5 мм от стенки ячейки и приводили в движение электродинамической головкой, напряжение на клеммы которой подавалось от генератора низкочастотных сигналов. Затем, осторожно по стенке ячейки приливали 2 мл раствора Д2ЭГФК в разбавителе (гексан, гептан, октан, нонан, декан, толуол).

Материал межфазных образований извлекали из динамического межфазного слоя и переносили на подложки, частично погрузив подложку (стеклянную, алюминиевый сплав (дюраль марки Д18), медную (марки М2)) через видимую границу раздела на глубину 5–10 мм в соседнюю фазу, выдержав ~20 с, медленно извлекая ее из системы. Промытый водой (30 мин), затем разбавителем (30 мин), материал межфазных образований сушили на воздухе и хранили в закрытом боксе.

Краевой угол определяли с помощью оптического анализатора контактного угла ОСА 25. Измерение краевого угла проводили через 20 с после нанесения капли бидистиллята при температуре ~20°C и относительной влажности воздуха в лаборатории 35–40%. Коэффициент шероховатости определяли измерителем шероховатости TR110.

Для определения структуры материала межфазных образований регистрировали их рентгенограммы на дифрактометре ДРОН-3 с CuK_α -излучением и графитовым монохроматором на отраженном пучке. Размер кристаллита определяли по уравнению Селякова–Шеррера с поправками на монохроматичность и режим съемки; долю кристалличности с помощью программы, входящей в комплектацию прибора. Микрофотографии образцов получены методом просвечивающей электронной микроскопии на приборе LEO912 AB OMEGA.

Статистическая обработка данных показала их воспроизводимость. Ошибка эксперимента не превышала 10%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Материал межфазных образований (ММО) на основе ди-(2-этилгексил)фосфата металла формируется в результате межфазного синтеза и самосборки наночастиц [8, 16, 17]. При межфазном синтезе растворимая в воде соль лантаноида взаимодействует с ди-(2-этилгексил)фосфорной кислотой (Д2ЭГФК), растворенной в органическом разбавителе, не смешивающемся с водой. Химические реакции локализованы в межфазном слое, если исходные концентрации соли металла в водной фазе и Д2ЭГФК в органической близки к стехиометрии и невелики. Образующиеся соли, нерастворимые ни в водной, ни в органической фазах, способны накапливаться в динамическом межфазном слое [18, 19]. Их молекулы, при участии Д2ЭГФК, быстро образуют наночастицы и в результате их самосборки, формируется пространственная сетка материала. Основные соли ди-(2-этилгексил)фосфатов металла могут формировать органогели и межфазные осадки [20].

Материал межфазных образований неоднороден, имеются тонкие участки в виде прозрачной эластичной пленки, прослеживаются области с кристаллической и аморфной структурой, на что указывают результаты рентгенофазового анализа и ПЭМ-изображения (рис. 1).

По структуре материал межфазных образований, синтезируемый при локальном колебательном воздействии в динамическом межфазном слое, отличается от материала, синтезируемого при отсутствии воздействия. Полученный при колебательном воздействии материал имеет бо-

Таблица 1. Влияние локального колебательного воздействия при межфазном синтезе на структурные свойства ММО. Система 0.10 М Ln(III) pH 5.3/0.05 М раствор Д2ЭГФК в разбавителе

Лантаноид/разбавитель Д2ЭГФК	Доля кристалличности, %		Размер кристаллита, нм		Коэффициент шероховатости материала, перенесенного на стеклянную пластинку	
	без	с	без	с	без	с
Pg/гептан	18.7	25.5	40.3–64.1	31.5–33.5	0.23	0.58
Pg/толуол	12.7	18.3	38.3–54.1	33.2–39.5	0.15	0.37
Ho/гептан	25.8	27.3	28.0–28.5	21.5–27.0	0.42	2.05
Ho/толуол	18.9	21.4	35.7–37.4	28.7–33.0	0.38	0.58
Yb/толуол	27.3	27.3	18.0–18.8	14.0–15.1	0.52	0.83

лее высокую долю кристалличности, меньший размер кристаллита (табл. 1). При этом изменяется тип сингонии с триклинной (при отсутствии воздействия) на гексагональную (при его наличии) и параметры решетки [21].

Смачиваемость материала количественно характеризуется краевым углом (рис. 2).

Краевой угол ММО, перенесенного на подложку, зависит от частоты (рис. 3) и амплитуды (рис. 4) локального колебательного воздействия во время проведения его межфазного синтеза. От этих же параметров внешнего воздействия зависит и количество накапливаемого материала, состав и структура. Имеется резонансная частота [22], при которой количество накапливаемого ММО наибольшее из возможного [23].

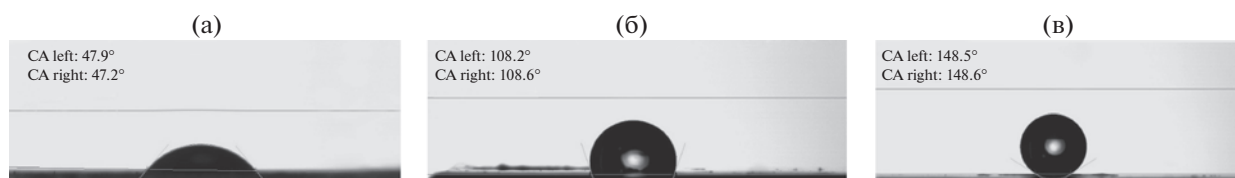
Смачиваемость ММО зависит от состава системы. В случае системы на основе соли лантаноида цериевой подгруппы краевой угол меньше по величине, чем в случае ММО на основе соли лантаноида иттриевой подгруппы (табл. 2). При этом ММО синтезированный при локальном колебательном воздействии имеет краевой угол больший, чем ММО, полученный в отсутствие внешнего воздействия. Смачиваемость материала почти не изменяется в течение месяца с момента его нанесения (табл. 2).

На смачиваемость ММО влияет природа разбавителя ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты, раствор которой используется при межфазном синтезе. ММО, полученный в системе с гептаном, имеет большую долю кристалличности

(табл. 1), и, как следствие, большую шероховатость поверхности и меньшую способность к смачиванию. В этом случае шероховатость обуславливает состояние Касси–Бакстера [24].

Материал подложки, на которую переносится ММО при его межфазном синтезе, также оказывает некоторое влияние на смачиваемость модифицированной поверхности (рис. 5). Поскольку краевой угол изменяется от значений меньших 90° до значений больших этой величины в зависимости от времени получения материала, то используя ММО на основе соли лантаноида, можно смачиваемую поверхность превратить в несмачиваемую с заданным краевым углом.

Гидрофобность материала межфазных образований обусловлена в основном накоплением в нем ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида, хотя некоторый вклад может вносить и внедренная в материал межфазных образований в небольшом количестве Д2ЭГФК. Наличие участков покрытия с кристаллической структурой, имеющей выступы с острыми вершинами, также способствует повышению гидрофобности, так как предотвращает проникновение капли воды к поверхности подложки. Капля воды соприкасается только с самыми вершинами кристаллов, стремится принять форму шара, не достигая поверхности подложки. Сила адгезии воды обусловлена площадью поверхности взаимного контакта. На гладкой поверхности вода удерживалась бы достаточно прочно.

**Рис. 2.** Вид капли воды на алюминиевом сплаве (а), алюминиевом сплаве модифицированном материалом, синтезированным при отсутствии (б) и наличии (в) колебательного воздействия, и краевой угол.

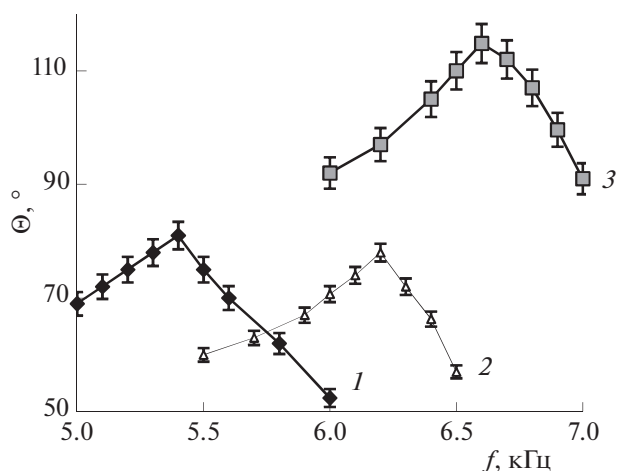


Рис. 3. Зависимости краевого угла материала, перенесенного на стеклянную пластинку, от частоты колебаний виброэлемента в период его межфазного синтеза в системе 0.1 М водный раствор HoCl_3 /0.05 М раствор Д2ЭГФК в толуоле (1), тетрахлорметане (2), гептане (3).

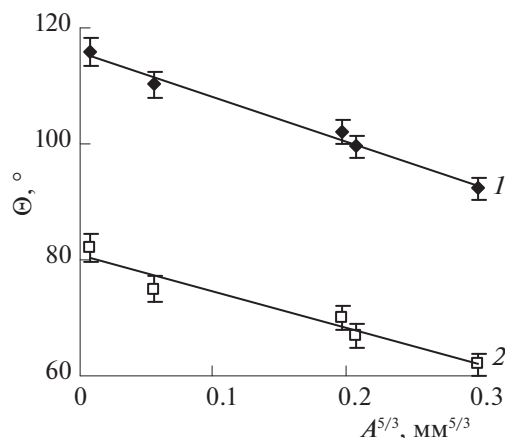


Рис. 4. Зависимости краевого угла материала перенесенного на стеклянную пластинку от амплитуды колебаний. Частота резонансная. Система: 0.1 М водный раствор HoCl_3 /0.05 М раствор Д2ЭГФК в гептане (1), толуоле (2).

Эффект воздействия локальных механических колебаний на процесс формирования структуры ММО заключается в возможности передачи энергии вибратора вязкоупругой среде и формировании определенной структуры. Воздействие на систему механических колебаний резонансной частоты способствует получению более упорядоченной структуры, что подтверждается данными РФА, АСМ и просвечивающей микроскопии.

Если вынужденные колебания происходят на одной из мод собственных колебаний динамического межфазного слоя, то амплитуда колебаний может существенно превысить амплитуду квазистатических колебаний. Поскольку скорость изменяется в фазе с внешней силой, то в энергетическом отношении резонансный режим наиболее благоприятен для “подкачки” энергии в межфазный слой и управления процессом самосборки. Как и следовало ожидать, на процесс формирования материала межфазных образований оказыва-

ет влияние частота и амплитуда колебательного воздействия.

Введение дополнительной энергии изменяет гидродинамическую обстановку в межфазном слое, снижается сопротивление переносу вещества через межфазную поверхность. Под действием механического воздействия увеличивается относительное движение частиц. Так как образующиеся частицы разные по массе движутся с разной скоростью, то сдвиг частиц приводит к разрушению агрегатов во временной структуре. Механические колебания разрушают структуру по наиболее слабым коагуляционным контактам. В системе на этой стадии структурообразования преобладают более мелкие частицы. Дальнейшее взаимодействие их приводит к образованию более прочной структуры, формирующегося материала межфазных образований.

Степень влияния внешнего воздействия на процессы в межфазном слое изменяется во времени. Интенсивность внешнего воздействия поддерживается постоянной, а интенсивность спонтанной поверхностной конвекции, осложняющей процесс синтеза, снижается, поскольку уменьшаются градиенты межфазного натяжения. Поэтому материал межфазных образований будет иметь свойства зависящие от времени его получения, что подтверждается опытом (рис. 5).

Виброэлемент возбуждает пульсации малого масштаба с характеристическим размером l порядка амплитуды колебаний. Считая, что передача энергии между вихрями различных масштабов определяется только потоком энергии, то при увеличении подводимой энергии, легко достижимое повышением амплитуды колебаний, можно

Таблица 2. Зависимость краевого угла (θ°) от природы соли лантаноида и времени испытаний

Подложка и материал межфазных образований	День испытаний			
	1	10	20	30
Алюминиевый сплав, покрытый материалом на основе Pr(III)	115	114	114	112
Алюминиевый сплав, покрытый материалом на основе Ho(III)	132	130	128	125

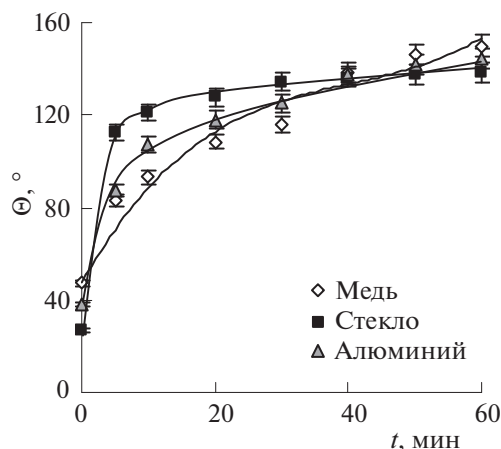


Рис. 5. Зависимости краевого угла поверхности материала, перенесенного на стеклянную (1), дюралевую (2) или медную (3) подложку, от времени его получения межфазным синтезом при наличии колебательного воздействия частотой 6,4 кГц. Система: 0,1 М водный раствор HNO_3 — 0,05 М раствор ДЭГФК в гептане.

ожидать увеличение доли более крупномасштабных вихрей, а, следовательно, должен выполняться закон “пяти третей” (закон Колмогорова–Обухова)

$$W(l) = C\varepsilon^{2/3} k^{-5/3},$$

где $W(l)$ — спектральная функция; k — волновое число, определяемое как параметр, обратный линейному масштабу структуры (вихря); C — некоторая постоянная. Действительно при фиксированной частоте колебаний виброэлемента увеличение амплитуды колебаний приводит к изменению краевого угла (рис. 3).

Таким образом, варьируя состав системы, условия проведения процесса, параметры внешнего силового поля, воздействующего в процессе межфазного синтеза и самосборки, можно получать материал с заданной смачиваемостью (краевой угол 30–163°), который можно использовать для нанесения на поверхность изделий, улучшая их потребительские качества. Получение материала с заданными свойствами является элементом совершенствования технологии “умных” покрытий.

Работа поддержана грантом Правительства Тульской области в сфере науки и техники ДС/131 от 22.07.2022 г.

Микроскопическое изучение структуры выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках научного проекта “Лаборатория «умных» материалов и технологий”, номер FSSM-2021-0013.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lyubimov D.V., Lyubimova T.P., Tcherepanov A.A. et al. // *Microgravity Science and Technology*. 2005. V. 16. № 1. P. 290. <https://doi.org/10.1007/BF029459932005>
2. Ouriev B. // *Rheologica Acta*. 2007. V. 46. № 6. P. 785. <https://doi.org/10.1007/s00397-006-0152-9>
3. Ubbenjans B., Frank-Rotsch Ch., Virbulis J. et al. // *Crystal Research and Technology*. 2012. V. 47. № 3. P. 279. https://doi.org/10.1002_cratt.201100413
4. Chirita G., Stefanescu I., Soares D., Silva F.S. // *Materials & Design*. 2009. V. 30. № 5. P. 1575. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2008.07.045>
5. Premvrat Kumar, Sandeep Katiyar // *Intern. J. of Engineering Research and Technology*. 2018. V. 7. № 6. P. 370.
6. Patel V.P., Patel J.V., Patel A.V., Bhuvu B.V. // *Intern. Research J. of Engineering and Technology*. 2019. V. 6. № 12. P. 1047.
7. Wen Lai Huang, Kai Ming Liang, Shi Hua Cui, Shou Ren Gu // *Materials Research Bulletin*. 2001. V. 36. № 3–4. P. 461. [https://doi.org/10.1016/S0025-5408\(01\)00524-4](https://doi.org/10.1016/S0025-5408(01)00524-4)
8. Alvarez A., Friend J., Yeo L.Y. // *Langmuir*. 2008. V. 24. P. 10629. <https://doi.org/10.1021/la802255b>
9. Руденко О.В., Коробов А.И., Коршак Б.А. и др. // *Российские нанотехнологии*. 2010. Т. 5. № 7–8. С. 63. Rudenko O.V., Korobov A.I., Korshak B.A. et al. // *Nanotechnologies in Russia*. 2010. V. 5. № 7–8. P. 469. <https://doi.org/10.1134/S1995078010070062>
10. Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф. // *Журн. физ. химии*. 2021. Т. 95. № 4. С. 508. Golubina E.N., Kizim N.F. // *Rus. J. of Phys. Chem. A*. 2021. V. 95. № 4. P. 659. <https://doi.org/10.1134/S0036024421040075> <https://doi.org/10.31857/S0044453721040075>
11. Duan H., Wang D., Kurth D.G., Mohwald H. // *Angewandte Chemie International Edition*. 2004. V. 43. P. 5639. <https://doi.org/10.1002/anie.200460920>
12. Mao Z., Guo J., Bai S. et al. // *Angewandte Chemie International Edition*. 2009. V. 48. № 27. P. 4953. <https://doi.org/10.1002/anie.200901486>
13. Lin Y., Skaff H., Emrick T. et al. // *Science*. 2003. V. 299. P. 226. <https://doi.org/10.1126/science.1078616>
14. McDowell W.J., Perdue P.T., Case G.N. // *J. Inorg. and Nucl. Chem*. 1976. V. 38. P. 2127.
15. Кизим Н.Ф., Голубина Е.Н. // *Журн. физ. химии*. 2018. Т. 92. № 3. С. 457. Kizim N.F., Golubina E.N. // *Rus. J. of Phys. Chem. A*. 2018. V. 92. № 3. P. 565. <https://doi.org/10.1134/S003602441803010X>
16. Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф., Чекумарев А.М. // *Докл. АН*. 2015. Т. 465. № 3. С. 320. Golubina E.N., Kizim N.F., Chekumarev A.M. // *Doklady Physical Chemistry*. 2015. V. 465. Part 1. P. 283. <https://doi.org/10.1134/S001250161511007X>
17. Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф., Чекумарев А.М. // *Журн. физ. химии*. 2014. Т. 88. № 9. С. 1429. Kizim N.F., Golubina E.N., Chekumarev A.M. // *Rus. J. of Phys.*

- Chem. A. 2014. V. 88. № 9. P. 1594.
<https://doi.org/10.1134/S0036024414090155>
18. Кизим Н.Ф., Голубина Е.Н. // Хим. технология. 2009. Т. 10. № 5. С. 296.
19. Kizim N.F., Golubina E.N., Tarasov V.V. // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2016. V. 50. № 4. P. 632.
<https://doi.org/10.1134/S0040579516040126>
20. Golubina E.N., Kizim N.F., Sinyugina E.V., Chernyshev I.N. // Mendeleev Commun. 2018. V. 28. № 1. P. 110.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2018.01.038>
21. Чернышев И.Н., Сафронова Е.В., Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф. // Успехи в химии и хим. технологии. 2017. Т. 31. № 13. С. 11.
22. Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф., Чекмарев А.М. // Докл. АН. 2019. Т. 488. № 3. P. 738. Golubina E.N., Kizim N.F., Chekmarev A.M. // Doklady Physical Chemistry. 2019. V. 488. Part 1. P. 134.
<https://doi.org/10.1134/S0012501619090069>
23. Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф. // Хим. технология. 2010. Т. 11. № 7. С. 424.
24. Cassie A.B.D., Baxter S. // Trans. Faraday Soc. 1944. V. 40. P. 546.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 544.2

АКТИВАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВЯЗКОГО ТЕЧЕНИЯ
РАСТВОРОВ ВОДА–АЦЕТОН–МЕТИЛЭТИЛКЕТОН
С БОЛЬШИМ СОДЕРЖАНИЕМ ВОДЫ:
СРАВНЕНИЕ С РАСТВОРАМИ ВОДА–СПИРТ–АЦЕТОН

© 2023 г. О. В. Гринева^{а,*}

^аМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

*e-mail: ovg@phys.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 19.05.2022 г.

После доработки 29.06.2022 г.

Принята к публикации 05.07.2022 г.

Для растворов вода–ацетон–метилэтилкетон в области большого содержания воды впервые определены значения кинематической вязкости и плотности в интервале температур 20–40°C. На их основе рассчитаны величины молярной кинематической вязкости (ν_m), энергии Гиббса активации вязкого течения ($\Delta G_v^\ddagger$) и энтропии активации вязкого течения. Проведено сравнение вискозиметрических характеристик данной системы и исследованных ранее систем вода–этанол–ацетон, вода–2-пропанол–ацетон, вода–2-бутанол–ацетон. При анализе использован метод построения зависимостей свойств от концентрации одного из органических компонентов при фиксированном содержании второго. Вискозиметрические параметры, учитывающие размер/массу компонентов (ν_m и $\Delta G_v^\ddagger$), тернарных растворов с метилэтилкетонном оказались близки к полученным для растворов с этанолом, а у растворов с 2-пропанолом и 2-бутанолом они заметно выше. На основании этого сделан вывод, что возможность участия молекул в образовании межмолекулярных водородных связей в качестве донора протона (спирты) повышает вязкость больше, чем увеличение размера/массы (метилэтилкетон). По литературным данным выполнено сравнение разных способов расчета энтропии активации вязкого течения ($\Delta S_v^\ddagger$). Обнаружено, что в исследованной области концентраций тернарной системы вода–ацетон–метилэтилкетон $\Delta S_v^\ddagger$ выше, чем у воды, что характерно и для других водных растворов.

Ключевые слова: тернарная система, вязкость, энергия Гиббса активации вязкого течения, энтропия активации вязкого течения, межмолекулярные водородные связи

DOI: 10.31857/S0044453723010119, **EDN:** BVXPXD

Вязкость имеет важное значение для различных технологических процессов (перемешивания, транспортировки, распыления, впрыскивания и др.) [1]. Ее определение при обычных условиях не требует сложной аппаратуры, что позволяет широко использовать экспериментальное изучение вязкости как для решения практических задач, так и с научными целями. Согласно базе библиографических данных Scopus [2], в последние годы ежегодно появляется несколько сотен публикаций, посвященных изучению вязкости, и есть устойчивая тенденция к их увеличению (рис. 1).

Существующие в природе и используемые на практике растворы (в настоящей работе термин “раствор” относится ко всем жидким при условиях исследования смесям вне зависимости от агрегатного состояния исходных компонентов), как правило, являются многокомпонентными, по-

этому их изучение наиболее актуально. Однако для получения такой же по степени детализации информации для тернарной системы, как и для бинарной, необходимо выполнить значительно больше измерений. Поэтому, с одной стороны, публикаций, посвященных тернарным системам, существенно меньше, чем посвященных бинарным (как следует из данных рис. 1, ежегодное число публикаций по тернарным системам составляет обычно 20–40% от числа публикаций по бинарным), а с другой — среди них много работ, в которых трехкомпонентная часть системы исследована менее подробно, чем двухкомпонентные подсистемы.

Ежегодно среди изученных систем заметную долю составляют водные растворы (рис. 1): среди бинарных систем их обычно 15–25%, а среди тернарных — 30–50%. Это обусловлено тем, что водные растворы являются неотъемлемой частью

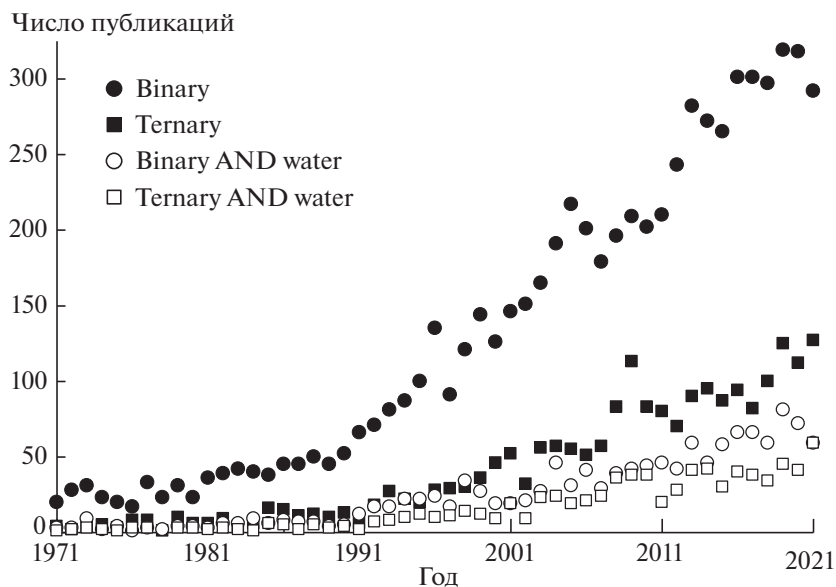


Рис. 1. Число публикаций, найденных в Scopus [2] в конце июня 2022 г. по запросам “viscosity AND binary AND (mixtures OR solutions)” (обозначение на рис. binary), “viscosity AND ternary AND (mixtures OR solutions)” (обозначение ternary), “viscosity AND water AND binary AND (mixtures OR solutions)” (обозначение binary AND water), “viscosity AND water AND ternary AND (mixtures OR solutions)” (обозначение ternary AND water).

природы, широко распространены в промышленности и, кроме того, весьма интересны с теоретической точки зрения, поскольку позволяют исследовать влияние различных соединений на уникальную систему водородных связей, существующую в воде. Химическая природа компонентов (неорганические соли, низкомолекулярные органические соединения, высокомолекулярные соединения и т.д.) сильно влияет на свойства и, очевидно, на строение водных растворов, поэтому системы, имеющие принципиально различное строение компонентов, целесообразно рассматривать отдельно. С другой стороны, часто в статьях авторы ограничиваются сопоставлением свойств систем, содержащих только очень похожие по строению (как правило, гомологичные) молекулы. Информации о том, как влияет замена функциональных групп в молекулах на вязкость и вискозиметрические параметры, немного, особенно для многокомпонентных систем. Поэтому цель данной работы состояла в расширении круга тернарных систем, для которых в области большого содержания воды определены вязкость и активационные параметры вязкого течения в рамках теории Эйринга [3, 4].

Следует отметить, что при изучении тернарных систем помимо общих (характерных и для бинарных систем) проблем, связанных с выбором наиболее адекватного тем или иным задачам варианта анализа данных [5], появляется дополнительная — выбор визуального способа представления результатов. Построение трехмерных графиков, в принципе, возможно при любом числе

исследованных растворов. Однако, как уже было отмечено, детальное изучение тернарных систем требует значительных ресурсов, а трехмерные графики, построенные по небольшому числу точек, могут не выявить важных особенностей функций, поэтому желательно построение двумерных сечений, причем по экспериментальным, а не интерполированным значениям. Следовательно, уже на стадии планирования эксперимента необходимо выбрать концентрации, которые в дальнейшем будут использоваться для построения двумерных графиков. Есть два основных варианта для такого выбора: фиксирование концентрации одного из компонентов или фиксирование соотношения двух компонентов. В наших предыдущих работах [6–9] был использован первый из них, поэтому и в настоящей работе концентрации растворов были выбраны так, чтобы далее анализировать зависимости свойств при фиксированной концентрации любого из двух органических компонентов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления растворов были использованы дистиллированная деионизированная вода, ацетон (Экос-1) квалификации “ос. ч.” и метилэтилкетон (Schuchardt) с содержанием основного компонента >99%. Растворы были приготовлены весовым методом, точность концентрации каждого компонента была в пределах ± 0.01 мол. %. Для определения кинематической вязкости (ν) в интервале 20–40°C с шагом 5° был использован

капиллярный вискозиметр с висющим уровнем, калибровка которого была выполнена по воде на основании данных о плотности (ρ) и динамической вязкости (η) из [10] ($\nu = \eta/\rho$). Воспроизводимость измерения времени цифровым секундомером в 5–7 измерениях была не хуже $\pm 0.2\%$, стабильность поддержания температуры — в пределах $\pm 0.01^\circ\text{C}$. Общую погрешность определения вязкости можно оценить как не превосходящую $\pm 0.5\%$.

Для оценки чистоты использованных органических соединений были выполнены измерения плотности пикнометрическим методом и с помощью вибрационного плотномера ВИП-2МР с точностью $\pm 0.0001 \text{ г/см}^3$. При 25°C значения для ацетона и метилэтилкетона составляли 0.7846 и 0.7999 г/см^3 соответственно, что находится в хорошем согласии с литературными данными (например, 0.7848 и 0.7998 в [11]). Сравнение значений кинематической вязкости для индивидуальных жидкостей с литературными данными не вполне показательно, поскольку для корректного выполнения этих измерений был использован вискозиметр с другим (меньшим) диаметром капилляра. Тем не менее, можно отметить прекрасное совпадение значения кинематической вязкости метилэтилкетона при 25°C (0.481 в данной работе и 0.4806 сСт в [12]).

Для проведения некоторых дополнительных расчетов для всех растворов были измерены значения плотности в том же интервале температур и с тем же шагом, что и для кинематической вязкости.

Компоненты в бинарных системах вода–ацетон и ацетон–метилэтилкетон обладают полной взаимной смешиваемостью, а в системе вода–метилэтилкетон только частичной. Результаты тщательного анализа литературных данных о взаимной растворимости воды и метилэтилкетона приведены в [13]. Из них следует, что в интервале температур $20\text{--}40^\circ\text{C}$, в котором выполнены измерения в данной работе, растворимость метилэтилкетона в воде уменьшается от ~ 8 мол. % при 20°C до ~ 6 мол. % при 40°C , что было учтено при выборе максимального содержания метилэтилкетона в бинарных растворах с водой. Подробные сведения о взаимной растворимости компонентов в тернарной системе вода–ацетон–метилэтилкетон в литературе не найдены. Из приведенных в [11] данных при 25°C можно сделать вывод, что с увеличением концентрации ацетона возможная растворимость метилэтилкетона увеличивается.

В качестве примера на рис. 2 приведены зависимости кинематической вязкости растворов вода–ацетон–метилэтилкетон при 25°C от концентрации одного из кетонов при фиксированном содержании второго.

АКТИВАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВЯЗКОГО ТЕЧЕНИЯ В РАМКАХ ТЕОРИИ ЭЙРИНГА

При анализе вязкости растворов часто используют полностью эмпирические подходы [1]. На текущий момент теория Эйринга [3, 4] является единственным имеющим некоторое теоретическое обоснование и широко принятым вариантом расчета энергетических параметров для сложных (в данном контексте не одноатомных) жидкостей на основе значений вязкости. При этом следует помнить, что степень применимости теории активированного комплекса к процессу вязкого течения может быть различной (и не определяемой независимо) для разных систем, как и адекватность тех приближений, которые приводят [3, 4] к выражению для энергии Гиббса активации вязкого течения:

$$\Delta G_v^\ddagger = RT \ln(\nu M / h N_A), \quad (1)$$

где R — универсальная газовая постоянная, T — абсолютная температура, h — постоянная Планка, N_A — число Авогадро. Тем не менее, вне зависимости от того, насколько верно абсолютное значение $\Delta G_v^\ddagger$, рассчитанное по уравнению (1), дальнейшие действия с этим параметром подчиняются классическим термодинамическим соотношениям. Одно из этих соотношений: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ — приводят почти в каждой статье, содержащей расчет $\Delta G_v^\ddagger$ (например, [14]). Парадоксально, но другое термодинамическое соотношение (2) ([15], рис. 5.1):

$$S = -(\partial G / \partial T)_{p,n} \quad (2)$$

в статьях, посвященных анализу вязкости, почти не используют. Между тем, именно оно позволяет оценить все активационные характеристики вязкого течения исследуемой жидкости, зная значения кинематической вязкости всего лишь при двух температурах, а знание ν при большем количестве температур дает возможность получить представление о зависимости от температуры каждого из параметров.

Дифференцирование может быть заменено отношением разностей:

$$\Delta S_v^\ddagger = (\Delta G_{v1}^\ddagger - \Delta G_{v2}^\ddagger) / (T_2 - T_1), \quad (3)$$

при этом $\Delta S_v^\ddagger$ соответствует середине выбранного температурного интервала. Таким способом были определены значения $\Delta S_v^\ddagger$ в [6, 7]. Преимущество расчета с использованием разностей заключается в том, что не надо подбирать функцию для аппроксимации $\Delta G_v^\ddagger$; с другой стороны, аппроксимация с последующим дифференцированием позволяет сгладить “выпадающие” значения, которые, как правило, обусловлены случайными

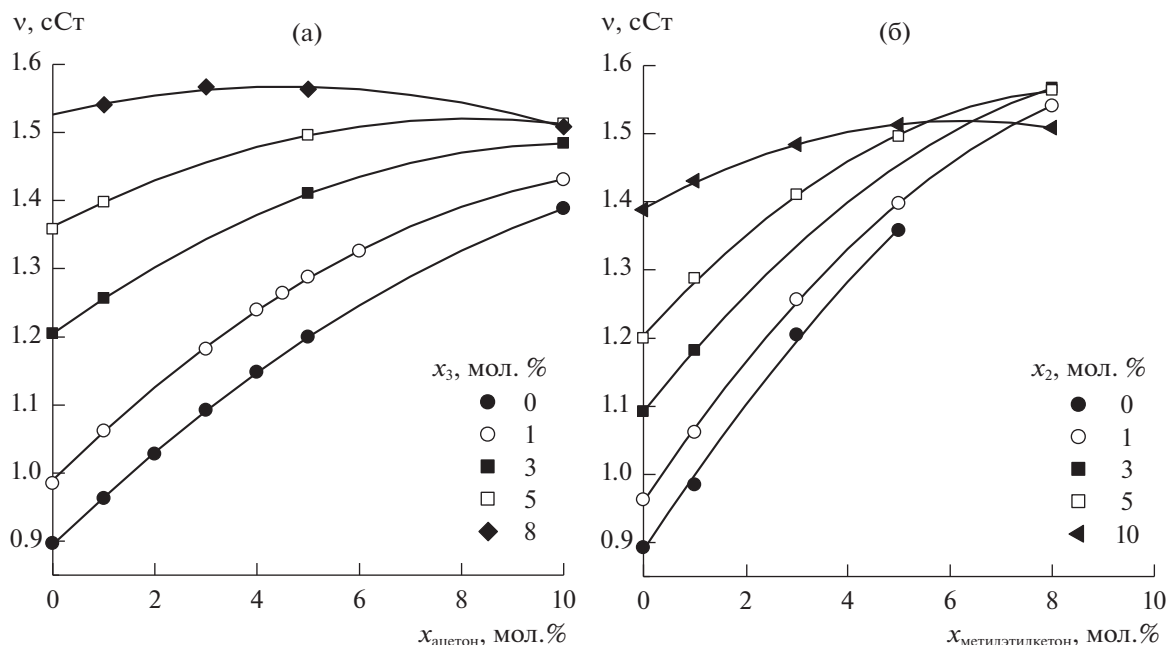


Рис. 2. Концентрационные зависимости кинематической вязкости растворов вода—ацетон—метилэтилкетон при 25°C при фиксированном содержании метилэтилкетона (а) и ацетона (б). Здесь и далее (если не указано иное) линии показывают аппроксимацию экспериментальных или расчетных данных полиномами вида $a_0 + a_1x + a_2x^2$, где a_0 , a_1 и a_2 — коэффициенты, x — концентрация.

причинами и затрудняют интерпретацию данных для растворов, особенно многокомпонентных.

В настоящей работе на основе данных о вязкости воды [10], 2-бутанола [12] и метилэтилкетона [12] выполнена оценка влияния способов расчета $\Delta S_v^\ddagger$ на получаемые значения. Для анализа был выбран интервал 10–70°C как охватывающий температурную область, которую чаще всего можно встретить в работах, посвященных изучению вязкости при обычных условиях, при этом для рассмотренных жидкостей в [10, 12] есть данные для несколько более широких диапазонов температур. Значения $\Delta S_v^\ddagger$ были получены: 1) по уравнению (3) с $(T_2 - T_1) = 10^\circ\text{C}$ (т. е. для определения $\Delta S_v^\ddagger$ при 15°C были использованы значения $\Delta G_v^\ddagger$ при 10 и 20°C и т.д.); 2) по уравнению (2) с предварительной аппроксимацией $\Delta G_v^\ddagger(T)$ в интервале 10–70°C полиномами, при этом для каждого вещества было выбрано наиболее подходящее значение n ; 3) по уравнению (2) с предварительной аппроксимацией $\Delta G_v^\ddagger(T)$ в интервале 20–40°C полиномами с $n = 2$. Температурные зависимости величин $\Delta S_v^\ddagger$, рассчитанных первым и третьим способами, приведены на рис. 3; отклонения значений, полученных вторым и третьим способами от полученных первым, представлены на рис. 4.

Видно (рис. 3), что в жидкостях с классическими межмолекулярными водородными связями (вода, 2-бутанол) величины $\Delta S_v^\ddagger$, во-первых, положительны, во-вторых, сильно зависят от температуры, причем уменьшение значений с увеличением температуры в интервале 15–35°C происходит у 2-бутанола существенно более резко, чем у воды. У метилэтилкетона величины $\Delta S_v^\ddagger$ отрицательны и мало меняются при изменении температуры, при этом, согласно использованным данным [12], есть тенденция к их уменьшению с увеличением температуры, как и у двух других жидкостей.

Из рис. 4 видно, что если используемые для расчета $\Delta S_v^\ddagger$ значения вязкости уже сглажены (усреднение многих работ и/или были предварительно аппроксимированы каким-то уравнением), как в случае воды [10], то расчеты по уравнениям (2) и (3) приводят к очень близким результатам — различие не превышает 0.4% для интервала 10–70°C при $n = 4$ и 0.5% для интервала 20–40°C при $n = 2$. Возможно, не всегда полиномиальные функции могут хорошо описать зависимости $\Delta G_v^\ddagger(T)$ в большом интервале температур: для 2-бутанола отклонения $\Delta S_v^\ddagger$ от значений по уравнению (3) при аппроксимации $\Delta G_v^\ddagger(T)$ в интервале 10–70°C полиномом с $n = 3$ достигают 1.9%, а для более узкого диапазона 20–40°C не превосхо-

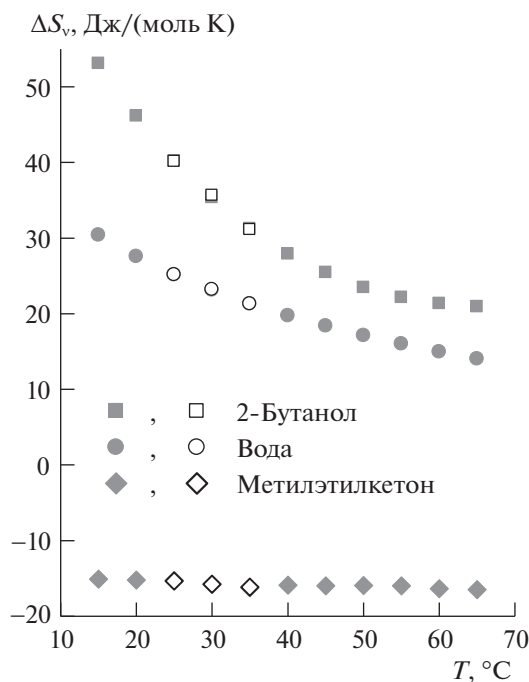


Рис. 3. Значения $\Delta S_v^{\ddagger}$, рассчитанные первым (серые символы) и третьим (белые символы) способами (описание способов расчета см. в тексте), при различных температурах.

дят 0.8% при $n = 2$. Однако, как было отмечено выше, расчет по уравнению (2) с предварительной аппроксимацией $\Delta G_v^{\ddagger}(T)$ позволяет сглаживать “выбросы” на температурных, а в случае растворов и на концентрационных, зависимостях $\Delta S_v^{\ddagger}$. Среди рассмотренных примеров наиболее

заметные отклонения от плавной зависимости у значения вязкости метилэтилкетона [12] при 30°C, что приводит к заметным различиям (до 3%) значений $\Delta S_v^{\ddagger}$, рассчитанных по уравнениям (2) и (3) при 25 и 35°C.

Таким образом, точность расчета $\Delta S_v^{\ddagger}$ по данным одной работы составляет ~1%, если значения вязкости имеют плавную зависимость от температуры, при этом расхождения между расчетами по данным разных исследований могут достигать нескольких процентов.

СРАВНЕНИЕ РАСТВОРОВ ВОДА–АЦЕТОН–МЕТИЛЭТИЛКЕТОН С РАСТВОРАМИ ВОДА–СПИРТ–АЦЕТОН В ОБЛАСТИ БОЛЬШОГО СОДЕРЖАНИЯ ВОДЫ

В многокомпонентных системах одно и то же значение физического свойства (в том числе вязкости) может соответствовать нескольким разным составам, и построение изолиний — довольно распространенный способ анализа свойств тернарных систем. Ранее при обсуждении растворов вода–2-пропанол–ацетон [7] было впервые отмечено, что при некоторой концентрации 2-пропанола (меняющейся от 5.5 до 6 мол. % при изменении температуры от 20 до 35°C) динамическая вязкость остается почти постоянной при изменении концентрации ацетона от 0 до ~6 мол. %. Позднее та же особенность была обнаружена для динамической и кинематической вязкостей в системах вода–2-пропанол–метилэтилкетон [8] и вода–этанол–ацетон [9]. Приведенные на рис. 2а зависимости показывают, что в системе вода–ацетон–метилэтилкетон тоже есть такая концентрация метилэтилкетона (~8 мол. % при 25°C),

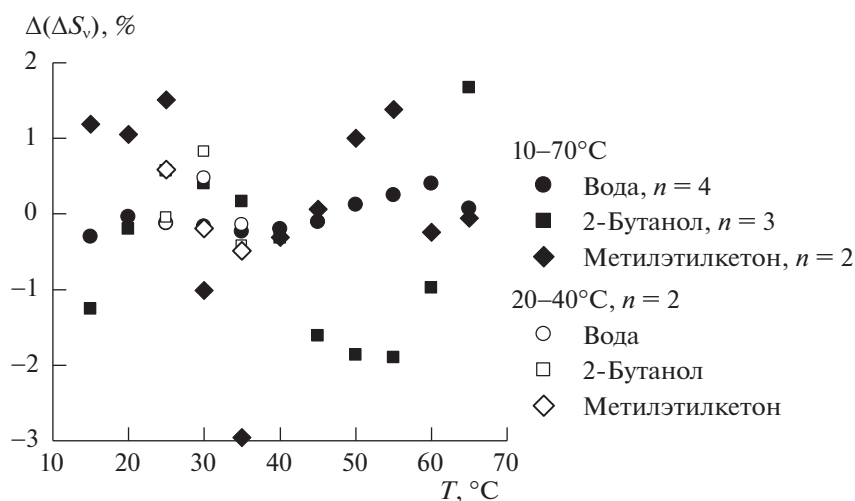


Рис. 4. Отклонения значений $\Delta S_v^{\ddagger}$, рассчитанных вторым (черные символы, n — степень полинома, использованного для описания $\Delta G_v^{\ddagger}(T)$) и третьим (белые символы) способами от рассчитанных первым (описание способов расчета см. в тексте), при различных температурах.

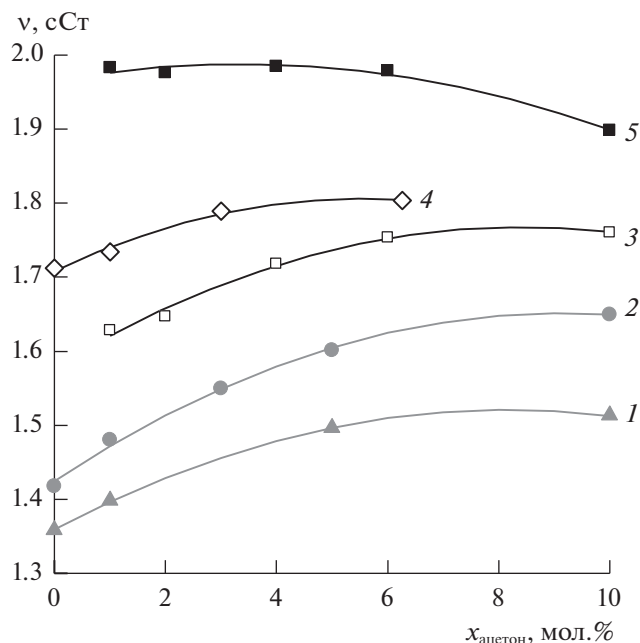


Рис. 5. Зависимости кинематической вязкости растворов вода–ацетон–органическое соединение от концентрации ацетона при 25°C и фиксированном содержании третьего компонента: 1 – 5 мол. % метилэтилкетона (данная работа), 2 – 5 мол. % этанола [9], 3 – 4 мол. % 2-пропанола [7], 4 – 4 мол. % 2-бутанола [6], 5 – 6 мол. % 2-пропанола [7].

при которой кинематическая вязкость мало меняется при увеличении концентрации ацетона от ~1 до ~6 мол. %. Возможно, подобный эффект наблюдается и при фиксированной концентрации ацетона, но, как следует из рис. 2б, она должна быть больше 10 мол. %.

Для оценки влияния замены в тернарных водных системах одного компонента на рис. 5 приведены зависимости кинематической вязкости для четырех систем вода–ацетон–органическое соединение, построенные для близких фиксированных концентраций третьего компонента на основании результатов данной и предыдущих работ [6, 7, 9] (интенсивность окраски символов соответствует возрастанию концентрации x_3 : белые – 4 мол. %, серые – 5 мол. %, черные – 6 мол. %). Для системы вода–ацетон–2-бутанол дополнительно к [6] был исследован раствор с содержанием ацетона 6.25 мол. % и 2-бутанола 4 мол. %.

Видно, что вязкость растворов с 4 мол. % 2-пропанола (кривая 3) меньше вязкости растворов с 6 мол. % 2-пропанола (кривая 5), т.е. вязкость растворов с 5 мол. % 2-пропанола, очевидно, имеет промежуточные значения, а вязкость растворов с 4 мол. % 2-бутанола (кривая 4) больше вязкости растворов с 4 мол. % 2-пропанола (кривая 3). Таким образом, в рассматриваемой области концентраций для растворов со спиртами наблюда-

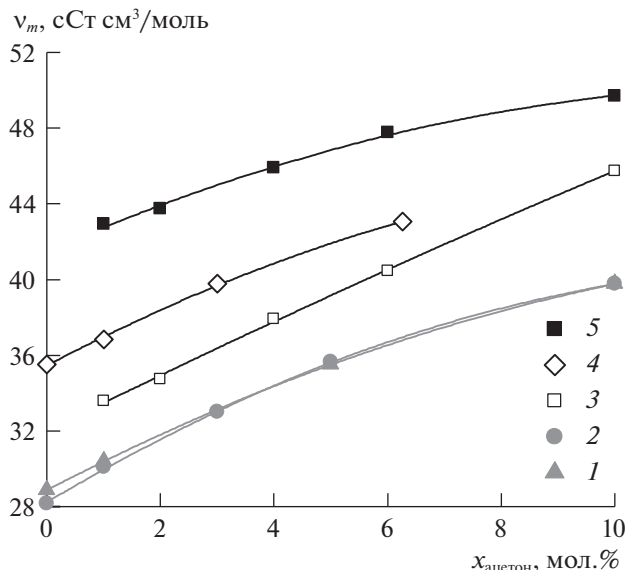


Рис. 6. Зависимости мольной кинематической вязкости растворов вода–ацетон–органическое соединение от концентрации ацетона при 25°C и фиксированном содержании третьего компонента. Обозначения как на рис. 5.

ется ожидаемое возрастание вязкости с увеличением молекулярной массы соединения: $\nu_{\text{этанол}} (M = 46) < \nu_{2\text{-пропанол}} (M = 60) < \nu_{2\text{-бутанол}} (M = 74)$. Молекулярная масса метилэтилкетона (72) чуть ниже, чем у 2-бутанола, однако кинематическая вязкость его растворов (кривая 1) существенно ниже вязкости не только растворов с 2-бутанолом, но и растворов с этанолом и 2-пропанолом.

В [5] было отмечено, что для интерпретации данных о вязкости на молекулярном уровне следует учитывать размер молекул (мольный объем) компонентов. Это можно сделать несколькими способами, в настоящей работе использованы два из них.

Первый вариант заключается в переходе к значениям мольной вязкости [5, 16]: $\nu_m = \nu V_m$, где V_m – мольный объем, который для растворов рассчитывают как $\sum_i x_i M_i / \rho$ (i – число компонентов раствора, ρ – плотность раствора). Соответствующие графики приведены на рис. 6.

Видно, что концентрационная зависимость ν_m растворов с метилэтилкетонам (кривая 1) очень близка к зависимости для растворов с этанолом (кривая 2), но, как и в случае обычной кинематической вязкости, проходит заметно ниже зависимостей для растворов с 2-пропанолом и 2-бутанолом.

Еще один параметр, тесно связанный с вязкостью и при этом относящийся к одинаковому числу частиц (молю) – энергия Гиббса активации

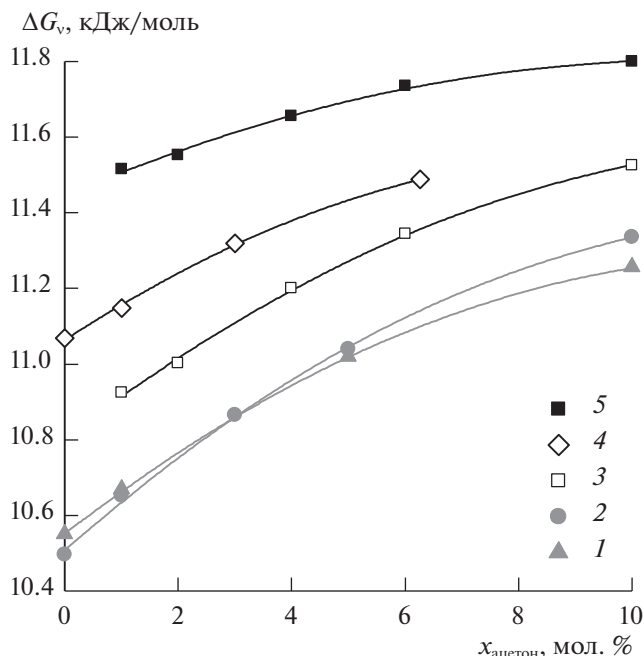


Рис. 7. Зависимости энергии Гиббса активации вязкого течения растворов вода–ацетон–органическое соединение от концентрации ацетона при 25°C и фиксированном содержании третьего компонента. Обозначения как на рис. 5.

вязкого течения, которую традиционно рассчитывают по уравнению (1). Соответствующие зависимости приведены на рис. 7.

Ранее [5] было обнаружено, что вид концентрационных зависимостей v_m и $\Delta G_v^\ddagger$ для конкретной системы часто бывает очень похожим (почти симбатным). Как видно из сравнения рис. 5 и 7, взаимное расположение графиков $v_m(x_{\text{ацетон}})$ и $\Delta G_v^\ddagger(x_{\text{ацетон}})$ для обсуждаемых в настоящей работе систем также очень похоже, т.е. в рассматриваемом интервале концентраций влияние плотности (учитываемой при расчете v_m , но не при расчете $\Delta G_v^\ddagger$) оказывается незначительным.

Таким образом, можно сделать вывод, что наличие в молекуле одной гидроксильной группы (что делает возможным образование классических межмолекулярных водородных связей с водой как в качестве акцептора, так и в качестве донора протона) по вискозиметрическим характеристикам приблизительно эквивалентно увеличению молекулярной массы на 26 Да с возможностью участвовать в образовании межмолекулярных водородных связей только в качестве акцептора протона.

Для изучения строения растворов существенный интерес представляет анализ концентрационных зависимостей энтропии активации вязкого

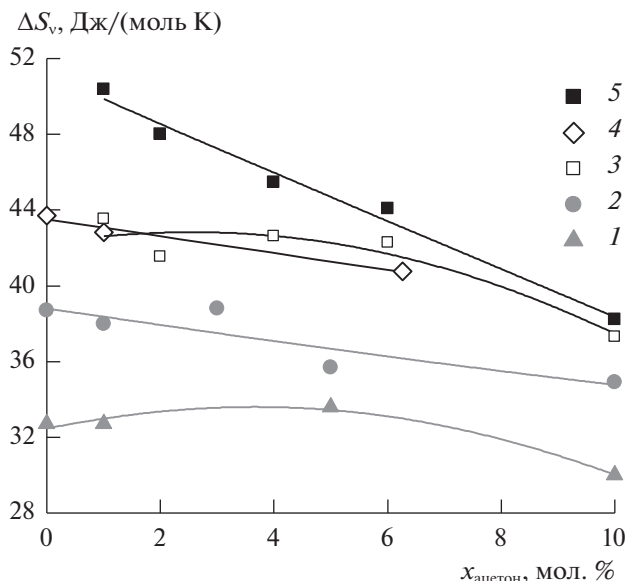


Рис. 8. Зависимости энтропии активации вязкого течения растворов вода–ацетон–органическое соединение от концентрации ацетона при 25°C и фиксированном содержании третьего компонента. Обозначения как на рис. 5.

го течения. В настоящей работе значения $\Delta S_v^\ddagger$ были рассчитаны по уравнению (2) с аппроксимацией $\Delta G_v^\ddagger(T)$ полиномами второй степени. В [6, 7] расчет проводили по уравнению (3), поэтому некоторые значения на рис. 8 немного отличаются от предыдущих.

Если дополнить данные предыдущего раздела расчетом $\Delta S_v^\ddagger$ (Дж/(моль К)) при 25°C для остальных компонентов обсуждаемых систем:

Вода	Этанол	2-Пропанол	2-Бутанол	Ацетон	Метилэтилкетон
25	3	23	40	–16	–15

то видно, что $\Delta S_v^\ddagger$ спиртов заметно увеличивается с увеличением молекулярной массы, а у кетонов, в которых невозможно образование классических водородных связей, этот параметр меняется мало. Интересно отметить, что при данной температуре значения $\Delta S_v^\ddagger$ воды и 2-пропанола близки.

Из рис. 8 следует, что во всех системах в обсуждаемой области концентраций значения $\Delta S_v^\ddagger$ больше, чем у воды. Иными словами, даже если у обоих органических компонентов значения $\Delta S_v^\ddagger$ отрицательны (ацетон и метилэтилкетон) их добавление к воде приводит к увеличению $\Delta S_v^\ddagger$. Кроме того, оказалось, что суммарное содержа-

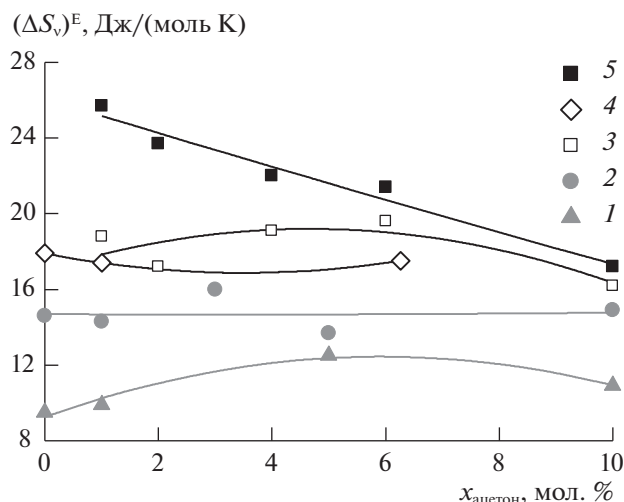


Рис. 9. Зависимости избыточных значений энтропии активации вязкого течения растворов вода–ацетон–органическое соединение от концентрации ацетона при 25°C и фиксированном содержании третьего компонента. Обозначения как на рис. 5.

ние кетонов, при котором наблюдается превышение $\Delta S_v^{\ddagger}$ воды, может быть довольно значительным: не менее 15 мол. % как следует из рис. 8 (кривая I).

Ход концентрационных зависимостей избыточных значений энтропии активации вязкого течения (рис. 9) и их взаимное расположение для рассматриваемых систем коррелирует с графиками $\Delta S_v^{\ddagger}(x_{\text{ацетон}})$ (рис. 8). Видно, что избыточные значения для всех систем существенно положительные. Для растворов вода–ацетон–метилэтилкетон величины $(\Delta S_v^{\ddagger})^E$ составляют 40–60% от рассчитанных по аддитивной схеме.

Работа выполнена в рамках темы № 121031300090-2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Viswanath D.S., Ghosh T.K., Prasad D.H.L. et al. Viscosity of Liquids. Theory, Estimation, Experiment, and Data. Springer, 2007. XIV, 662 p. <https://doi.org/10.1007/978-1-4020-5482-2>
2. Baas J., Schotten M., Plume A. et al. // Quant. Sci. Stud. 2020. V. 1. № 1. P. 377. https://doi.org/10.1162/qss_a_00019
3. Kincaid J.F., Eyring H., Stearn A.E. // Chem. Rev. 1941. V. 28. № 2. P. 301. <https://doi.org/10.1021/cr60090a005>
4. Глестон С., Лейдер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. М.: Изд-во иностр. лит., 1948. 583 с.
5. Гринева О.В., КорABLEVA Е.Ю. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 4. С. 657. (Grineva O.V., Korableva E.Yu. // Russ. J. Phys. Chem. A. 1998. V. 72. № 4. P. 567.)
6. Дакар Г.М. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 4. С. 656. (Dakar G.M. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2001. V. 75. № 4. P. 576.)
7. Дакар Г.М., Гринева О.В. // Там же. 2002. Т. 76. № 5. С. 862. (Dakar G.M., Grineva O.V. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2002. V. 76. № 5. P. 761.)
8. Дакар Г.М., Гринева О.В. // Там же. 2002. Т. 76. № 11. С. 1945. (Dakar G.M., Grineva O.V. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2002. V. 76. № 11. P. 1764.)
9. Гринева О.В., Абрамович А.И. // Там же. 2004. Т. 78. № 7. С. 1181. (Grineva O.V., Abramovich A.I. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2004. V. 78. № 7. P. 1024.)
10. CRC Handbook of Chemistry and Physics 90th Edition / Ed. by D.R. Lide. Boca Raton, FL: CRC Press, Taylor and Francis, 2010.
11. Othmer D.F., Chudgar M.M., Sherman Levy S.L. // Ind. Eng. Chem. 1952. V. 44. № 8. P. 1872.
12. Faranda S., Foca G., Marchetti A. et al. // J. Solut. Chem. 2004. V. 33. № 10. P. 1181. <https://doi.org/10.1007/s10953-004-7135-1>
13. Mączyński A., Shaw D.G., Góral M., Wiśniewska-Goścłowska B. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2008. V. 37. № 3. P. 1517.
14. Ma D., Zhu C., Fu T. et al. // J. Chem. Thermodyn. 2019. V. 138. P. 350. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2019.06.032>
15. Основы физической химии. Теория и задачи: учеб. пособие для вузов / В.В. Еремин, С.И. Каргов, И.А. Успенская, Н.Е. Кузьменко, В.В. Лунин. М.: Изд-во “Экзамен”, 2005. 480 с.
16. Афанасьев В.Н., Крестов Г.А. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 269. № 3. С. 620.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 544.032.732:544.3.032.1:[54-386:546.302]

КОНСТАНТЫ УСТОЙЧИВОСТИ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА(II) С ГЛИЦИЛГЛИЦИНАТ-ИОНОМ В ВОДНО-АЦЕТОНОВЫХ РАСТВОРАХ

© 2023 г. В. А. Исаева^{а,*}, А. С. Молчанов^б, М. В. Шишкин^б, В. А. Шарнин^а

^аИвановский государственный химико-технологический университет, Иваново, 153000 Россия

^бКостромской государственный университет, Кострома, 156005 Россия

*e-mail: kvol1969@gmail.com

Поступила в редакцию 10.05.2022 г.

После доработки 10.06.2022 г.

Принята к публикации 14.06.2022 г.

Методом потенциометрического титрования определены константы устойчивости глицилглицинатных комплексов кобальта(II) при температуре 298 К и ионной силе растворов 0.1 М в водно-ацетонных растворах. Установлено, что в водно-ацетонных смесях, в отличие от водных растворов, возможно образование не только моно- и бис-глицилглицинатов кобальта(II), но и трис-лигандных комплексов. Устойчивость комплексов кобальта(II) с глицилглицинат-ионом с ростом концентрации ацетона в растворе повышается.

Ключевые слова: комплексообразование, константа устойчивости, глицилглицин, кобальт(II), водно-ацетонный растворитель

DOI: 10.31857/S0044453723010132, **EDN:** BBZJBI

Актуальность фундаментальных химических и биологических исследований пептидных комплексов *d*-металлов во многом связана с их важностью для бионеорганической химии [1–3]. Изучение состава, структуры и устойчивости комплексных соединений дает предпосылки для разработки новых биологически активных препаратов, биокатализаторов, кормовых добавок, для совершенствования методик аналитических определений этих элементов, поэтому исследование свойств металло-комплексов с биологически активными лигандами ведется активно [1, 4–6]. Получение данных о составе и устойчивости комплексных частиц в неводных и водно-органических средах является важным в связи с расширением применения неводных растворителей в практических целях. Использование неводных и смешанных растворителей позволяет изменять растворимость комплексов, повышать эффективность трансдермального переноса биологически активных комплексных соединений, оптимизировать условия синтеза комплексных частиц [7–10].

Одна из важных термодинамических характеристик комплексного соединения — его константа устойчивости. Ранее нами была изучена устойчивость глицилглицинатных комплексов меди(II) и никеля(II) в водных растворах этанола, диметилсульфоксида и ацетона [11], в работах [12, 13] определены константы устойчивости ком-

плексов кобальта(II) с глицилглицинат-ионом в смесях воды с этанолом и диметилсульфоксидом. Авторами [14] получено значение константы устойчивости глицилглицината кобальта(II) в этаноле. В данной работе изучено влияние состава водно-ацетонного растворителя на устойчивость комплексов кобальта(II) с глицилглицинат-ионом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Константы устойчивости глицилглицинатных комплексов кобальта(II) определяли методом потенциометрического титрования при температуре 298 К и ионной силе раствора 0.1 М. Для измерений использовали комбинированный электрод ЭСК-10601/7, внутренний раствор которого готовили на основе водно-ацетонного растворителя соответствующего состава с целью уменьшения диффузионного потенциала на концах электролитического мостика. В ячейку помещали водно-ацетонный раствор, содержащий $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ (1.0×10^{-2} моль/л), HClO_4 (2.5×10^{-3} моль/л) и фоновый электролит NaClO_4 для поддержания ионной силы $\mu = 0.1$ М. Титрант — водно-ацетонный раствор глицилглицината натрия (2×10^{-1} моль/л). Дозировку титранта осуществляли микрошприцом весовым способом с последующим пересчетом на объем. Титрование вели до значения pH не более 8.3, чтобы минимизировать вероятность

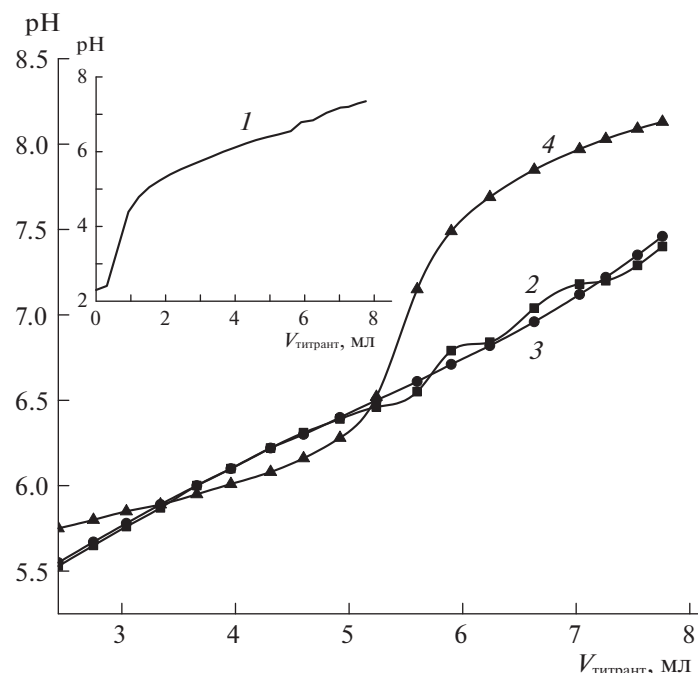


Рис. 1. Кривая титрования (1) при $X_{\text{EtOH}} = 0.4$ мол.доли и зависимости $\text{pH} = f(V_{\text{титрант}})$ в диапазоне $5.5 < \text{pH} < 8.3$: 2 – экспериментальная, 3 – расчетная по схеме с образованием комплексов $[\text{CoGG}]^+$, $[\text{CoGG}_2]$ и $[\text{CoGG}_3]^-$ ($F = 0.04$), 4 – расчетная по схеме с образованием комплексов $[\text{CoGG}]^+$ и $[\text{CoGG}_2]$ ($F = 4.93$).

образования гидроксокомплексов. Участок кривой титрования с $\text{pH} < 5.5$ в расчете констант устойчивости комплексов кобальта(II) с глицилглицинат-ионом не использовали из-за возможного формирования в данной области pH протонированных комплексных частиц (рис. 1).

Погрешность определяемых значений констант равновесных процессов комплексообразования оценивали на основе статистической обработки результатов двух-трех параллельных опытов в каждой точке составов растворителя.

В работе использовали гексагидрат перхлората кобальта (фирмы “Sigma-Aldrich” с содержанием основного вещества $\geq 99\%$), глицилглицин (фирмы “Sigma-Aldrich” с содержанием основного вещества $\geq 99\%$), гидроксид натрия (“х.ч.”), хлорную кислоту (“х.ч.”), ацетон (MeAc) (“ч.д.а.”) без дополнительной очистки. Перхлорат натрия (“ч.”) очищали перекристаллизацией из водного раствора. Раствор глицилглицината натрия готовили по точным навескам эквимольных количеств глицилглицина и бескарбонатного насыщенного раствора NaOH, использовали бидистиллированную воду. Для предотвращения возможного окисления $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ молекулярным кислородом воду деаэрировали, титрование проводили в среде инертного газа.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анион глицилглицина ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{COO}^-$) может вступать в реакции комплексообразования с ионами d -металлов за счет наличия донорных атомов азота аминогруппы, кислорода карбоксилатной группы и кислорода или азота пептидной группы. Координация иона металла глицилглицинат-ионом осуществляется предпочтительнее атомами азота аминогруппы и кислорода пептидной группы [15–19]. Согласно литературным данным [6, 15, 20–23] с ионом кобальта(II) глицилглицинат-ион образует моно- и бислигандные комплексы. Соответственно в расчетную схему программы PHMETR [24], используемую при обработке результатов потенциометрического титрования, включали процессы образования моно- и бис-глицилглицинатов кобальта(II), а также реакции кислотно-основных взаимодействий глицилглицина, константы которых для водного и водно-ацетонового растворов взяты из [25], и реакцию автопротолиза водно-ацетонового растворителя с константами, взятыми из работы [26].

Как следует из табл. 1, значения констант устойчивости моно- и бис-глицилглицинатных комплексов кобальта(II) в водном растворе по данным [20–23] различаются, что может быть обусловлено различной схемой равновесных процессов, учтенных авторами [20–23], а также име-

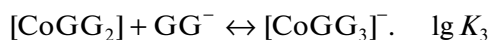
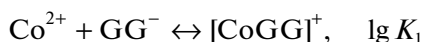
ющимся отличием (± 0.15 лог. ед.) в значениях констант протонирования глицилглицина, используемых в [20–23] при расчете констант устойчивости комплексов. При сопоставлении полученных нами констант образования глицилглицинатов кобальта(II) с данными более современной работы [20] отмечена хорошая сходимость результатов определения $\lg K_1$ и удовлетворительное соответствие величин $\lg K_2$.

Обработка результатов титрования в водно-ацетоновых смесях с учетом образования в растворе моно- и бис-лигандных комплексов характеризовалась неудовлетворительным соответствием расчетных и опытных значений pH (рис. 1). Введение в расчетную схему реакции образования трис-глицилглицинатного комплекса кобальта(II) привело к значительному улучшению значения критериальной функции программы РНМЕТР (рис. 1), в основу работы которой заложен поиск минимума путем варьирования в каждой итерации подлежащих определению значений $\lg K_{\text{уст}}$:

$$F = \sum_{i=1}^n (\text{pH}_{\text{расч}} - \text{pH}_{\text{эксп}})^2 \omega_i,$$

где n — число экспериментальных точек, ω_i — весовой множитель, $\text{pH}_{\text{эксп}}$ и $\text{pH}_{\text{расч}}$ — значение pH раствора, измеренное экспериментально и рассчитанное при текущих значениях $\lg K_{\text{уст}}$.

Таким образом, общую схему координационных равновесий с участием иона кобальта(II) и глицилглицинат-иона (GG^-) в водно-ацетоновых растворах можно представить в виде уравнений:



Рассчитанные значения констант образования моно-, бис- и трис-глицилглицинатных комплексов кобальта(II) в водных растворах ацетона переменного состава представлены в табл. 2.

В некоторых случаях образование в водно-органических смесях мультилигандных комплексов, не образующихся в водных растворах, может быть обусловлено увеличением координационного числа иона-комплексобразователя. Например, в работе [27] установлено повышение координационного числа (КЧ) иона Cd^{2+} до 8 в диметилсульфоксиде, что позволило авторам [28] определить константы устойчивости комплекса кадмия(II) с этилендиамином состава 1 : 4 в водно-диметилсульфоксидных растворах при содержании ДМСО более 0.2 мол.доли. Различная степень закомплексованности иона кобальта(II) в

Таблица 1. Константы образования глицилглицинатных комплексов кобальта(II) в водном растворе, $T = 298 \text{ K}$

$\lg K_1$	$\lg K_2$	μ	Источник
3.48	2.66	0.1 (NaClO_4)	наши данные
3.49	2.39	0.1 (KNO_3)	[20]
3.07	—	0.1 (KNO_3)	[21]
2.94	2.48	0.1 (NaCl)	[22]
3.18	2.74	0.12 (NaCl)	[23]

Таблица 2. Константы образования глицилглицинатных комплексов кобальта(II) в водно-ацетоновых растворах, $\mu = 0.1 \text{ M}$ (NaClO_4), $T = 298 \text{ K}$

$[\text{MeAc}]$, мол. доли	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4
$\lg K_1 \pm 0.05$	3.48	3.78	4.34	4.63	4.95
$\lg K_2 \pm 0.07$	2.66	2.75	3.02	3.31	3.93
$\lg K_3$	—	1.7 ± 0.3	2.3 ± 0.1	3.0 ± 0.1	3.3 ± 0.1

водном и водно-ацетоновых растворах не объясняется изменением его координационного числа, поскольку $\text{KЧ}(\text{Co}^{2+})$, равное 6, допускает образование трис-глицилглицинатного комплекса в водном растворе. Предполагаем, что в водной среде численное значение $\lg K_3$ не установлено в виду малой устойчивости частицы $[\text{CoGG}_3]^-$, в результате чего в условиях проведения потенциометрического эксперимента не происходит значимого накопления трис-лигандного комплекса. В водно-ацетоновых растворах значительное упрочнение трис-глицилглицината кобальта(II) позволяет ему образовываться в достаточных для обнаружения количествах. Подобное явление наблюдали при исследовании ацетатных комплексов никеля(II), когда определение константы устойчивости бис-ацетата стало возможным при содержании в растворе ацетона более 0.3 мол.доли [29]. При потенциометрическом изучении глицилглицинатов кобальта(II) в водных растворах этанола [12] и диметилсульфоксида [13] с содержанием органического соразтворителя от 0.0 до 0.6 мол.доли образование трис-лигандного комплекса не выявлено в используемых условиях проведения эксперимента, что, возможно, объясняется малым увеличением констант устойчивости комплексных частиц в этих средах (рис. 2). При изучении ацетатных комплексов никеля(II) определение бис-лигандного комплекса в смесях воды с этанолом и диметилсульфоксидом стало возможным только при высокой концентрации органического соразтворителя в растворе (более 0.5 мол.доли) [29, 30].

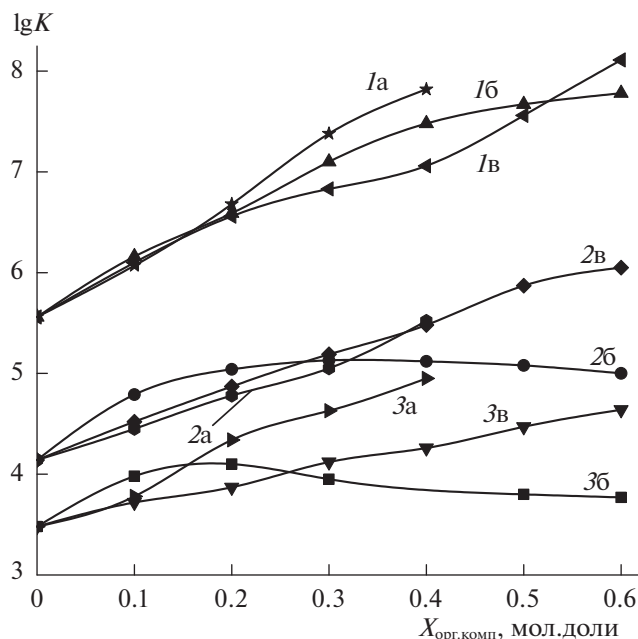


Рис. 2. Влияние водно-ацетонового (а), водно-диметилсульфоксидного (б), водно-этанольного (в) растворителей на константы устойчивости моно-глицилглицинатных комплексов: 1 – меди(II), 2 – никеля(II), 3 – кобальта(II); $T = 298$, $\mu = 0.1$ М.

Рост констант устойчивости глицилглицинатных комплексов кобальта(II) при увеличении концентрации органического соразтворителя в водно-этанольных [12] и водно-ацетоновых растворах описывается прямолинейной зависимостью $\lg K_{\text{уст}} = f(X_{\text{орг.компл}})$, в водно-диметилсульфоксидных растворах [13] прирост констант устойчивости глицилглицинатов кобальта(II) наблюдается в области низких концентраций диметилсульфоксида в растворе, при высоком содержании ДМСО устойчивость комплекса несколько снижается (рис 1). Аналогичное изменение величины $\lg K_{\text{уст}}$ в указанных растворителях установлено для глицилглицината никеля(II) [11, 25] (рис. 2). Для глицилглицината меди(II) экстремум на зависимости $\lg K_{\text{уст}} = f(X_{\text{ДМСО}})$ в изученной области составов растворителя не наблюдается, однако темпы прироста константы устойчивости снижаются при высоком содержании диметилсульфоксида в растворе [11] (рис. 2). Различия в характере изменения констант устойчивости комплексов в водно-органических средах определяются различным изменением сольватного состояния участников координационных равновесий. Значения изменения энергии Гиббса пересольватации глицилглицинат-иона и иона кобальта(II) в водно-ацетоновом растворителе в доступной литературе нами не найдены. Однако известно, что при переходе от воды к водно-орга-

ническим смесям происходит ослабление сольватации лигандов карбоксилатного типа [11, 31, 32], что способствует упрочнению комплексных частиц. Характер изменения сольватного состояния иона металла зависит от типа растворителя. Изменение энергии Гиббса переноса ионов *d*-металлов (Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+}) из воды в ацетон и водно-ацетоновые смеси имеет положительное значение [33–36] так же, как значения $\Delta_{\text{tr}}G^\circ$ ионов этих металлов в водно-этанольных смесях [33, 37]. Однонаправленное изменение сольватного состояния реагентов в водных растворах этанола и ацетона способствует росту отрицательного значения ΔG реакций комплексообразования в этих средах. В водно-диметилсульфоксидных растворах сольватная оболочка ионов переходных металлов, в том числе иона кобальта(II), стабилизируется [13, 33]. Динамика сольватационных вкладов иона-комплексобразователя и лиганда в изменение энергии Гиббса реакции определяет немонокотонное изменение значений констант устойчивости в водно-диметилсульфоксидных средах.

Можно полагать, что при насыщении раствора ацетоном ослаблением сольватации иона-комплексобразователя и лиганда определяется повышение устойчивости глицилглицинатов кобальта(II) так же, как и его комплексов с другими N-, O-донорными лигандами. При этом, как показывает рис. 3, рост констант устойчивости комплексов Co^{2+} с лигандами карбоксилатного типа (оксалат-, цитрат-, нитрилотриацетат-, этилендиаминтетраацетат-ионами [38]) и глицилглицинат-ионом значительно превосходит прирост устойчивости аммиаката кобальта(II) [39], поскольку значения изменения энергии Гиббса пересольватации лигандов карбоксилатного типа в водно-органических растворителях существенно превышают $\Delta_{\text{tr}}G^\circ$ незаряженных N-донорных лигандов [11].

В работе [40] установлено, что в некоторых системах ацетон может быть не только растворителем, но и реагентом по отношению к лиганду. Для проверки отсутствия специфического взаимодействия глицилглицинат-иона с ацетоном константы устойчивости глицилглицината кобальта(II) были пересчитаны на шкалу избыточных величин по уравнению [40]:

$$\lg K_i^E = \lg K_i - \lg K_0(1 - X_i/X_k) - \lg K_k(X_i/X_k),$$

где X – мольная доля органического компонента, K^E – константа устойчивости, выраженная в шкале избыточных величин, индексы 0, i , k относятся к начальному, текущему и конечному составам растворителя соответственно.

При наличии химического взаимодействия лиганда с растворителем $\lg K_i^E < 0$ [40]. Для реак-

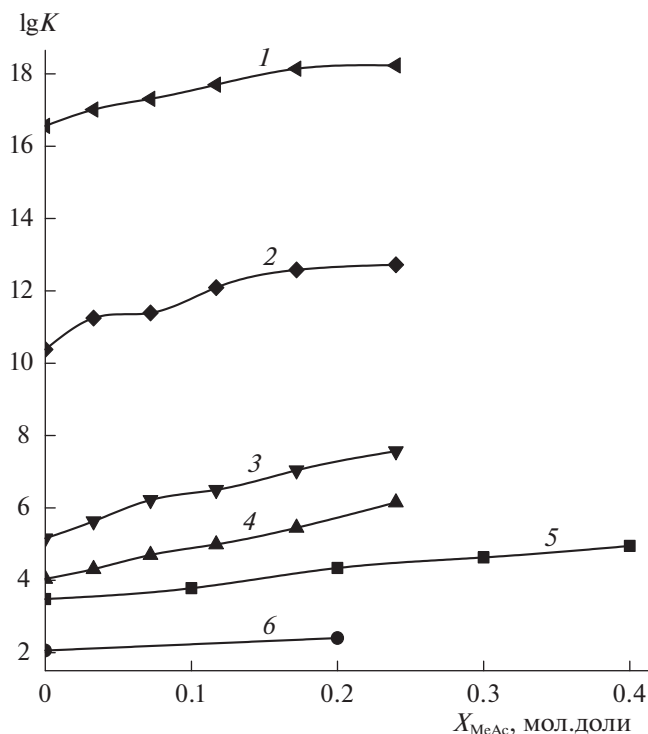


Рис. 3. Влияние водно-ацетонового растворителя на константы устойчивости моно-лигандных комплексов кобальта(II) с этилендиаминтетраацетат-ионом (1), нитрилотриацетат-ионом (2), цитрат-ионом (3), оксалат-ионом (4), глицилглицинат-ионом (5) ($T = 298$, $\mu = 0.1$ M), аммиаком (6) ($T = 298$, $\mu = 2.0$ M).

ции комплексообразования кобальта(II) с глицилглицинат-ионом в водно-ацетоновых растворах $\lg K_i^E \rightarrow 0$, что свидетельствует об отсутствии специфического взаимодействия реагентов с растворителем ($\lg K_i^E = -0.07, 0.12, 0.05$ при $X_{MeAc} = 0.1, 0.2, 0.3$ соответственно).

Таким образом, проведенное исследование реакций комплексообразования глицилглицинат-иона с ионом кобальта(II) в водных растворах ацетона показало, что варьирование состава растворителя не только изменяет устойчивость образующихся комплексных частиц, но и способствует образованию мультилигандных комплексов, не образующихся в водном растворе.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kotynia A., Wiatrak B., Kamysz W. et al. // Int. J. Mol. Sci. 2021. V. 22. № 21. 12028. <https://doi.org/10.3390/ijms222112028>

2. Di Natale C., De Benedictis I., De Benedictis A., Marasco D. // Antibiotics. 2020. V. 9. № 6. P. 337. <https://doi.org/10.3390/antibiotics9060337>
3. Errante F., Ledwon P., Latajka R. et al. // Front. Chem. 2020. V. 8. P. 1. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.572923>
4. Dzesse T.C.N., Majoumo-Mbe F., Nfor E.N., Bourne S.A. // Acta Cryst. 2021. C77. P. 764. <https://doi.org/10.1107/s2053229621011347>
5. Al-Rashdi A.A., Naggar A.H., Farghaly O.A. et al. // Amer. J. Analyt. Chem. 2018. V. 9. P. 99. <https://doi.org/10.4236/ajac.2018.93009>
6. Бычкова С.А., Горболетова Г.Г., Фролова К.О. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2020. Т. 63. № 2. С. 21. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20206302.6020>
7. Ткачева А.Р., Шарутин В.В., Шарутина О.К., Слепыхин П.А. // Журн. общ. химии. 2019. Т. 89. № 9. С. 1414. <https://doi.org/10.1134/S0044460X19090142>
8. El-Shaffey H.M., Gross E.J., Hall Y.D., Ohata J. // J. Am. Chem. Soc. 2021. V. 143. № 33. P. 12974. <https://doi.org/10.1021/jacs.1c06092>
9. Малинина Е.А., Авдеева В.В., Короленко С.Е. и др. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 9. С. 1208. <https://doi.org/10.31857/S0044457X20090111>
10. Monger J.L., Razinkov D., Bjornsson R., Suman S.G. // Molecules. 2021. V. 26. P. 5169. <https://doi.org/10.3390/molecules26175169>
11. Исаева В.А., Шарнин В.А., Граждан К.В., Кипятков К.А. // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 7. С. 1027. <https://doi.org/10.31857/S0044453721060169>
12. Исаева В.А., Молчанов А.С., Шишкин М.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 4. С. 517. <https://doi.org/10.31857/S0044457X20040078>
13. Исаева В.А., Молчанов А.С., Шишкин М.В., Шарнин В.А. // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 5. С. 629. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22050087>
14. Boraie A., Ahmed I. // Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem. 2002. V. 32. № 6. P. 981. <https://doi.org/10.1081/SIM-120005616>
15. Горболетова Г.Г., Бычкова С.А., Фролова К.О. // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 8. С. 1167. <https://doi.org/10.31857/S0044453720080099>
16. Эйхгорн Г. Неорганическая химия. Т. 1. Пер. с англ. под ред. М.Е. Вольпина, К.Б. Яцимирского. М.: Мир, 1978. 713 с.
17. Datta S.P., Rabin B.R. // Trans. Farad. Soc. 1956. V. 52. P. 1117.
18. Miller A., Matera-Witkiewicz A., Mikolajczyk A. et al. // J. Mol. Sci. 2021. V. 22. № 13. P. 6971. <https://doi.org/10.3390/ijms22136971>
19. Koleva B.B., Zareva S., Kolev T., Spiteller M. // J. Coord. Chem. 2008. V. 61. № 22. P. 3534. <https://doi.org/10.1080/00958970802108817>
20. Паладе Д.М., Ганнова Ю.Н. // Коорд. химия. 2003. Т. 29. № 2. С. 113.
21. Harris W.R., Martell A.E. // J. Am. Chem. Soc. 1977. V. 99. № 20. P. 6746. <https://doi.org/10.1021/ja00462a044>

22. *Biester J., Ruoff P.* // J. Am. Chem. Soc. 1959. V. 81. № 24. P. 6517.
<https://doi.org/10.1021/ja01533a047>
23. *Петров Н.В., Набоков В.С., Жаданов Б.В. и др.* // Журн. физ. химии. 1976. Т. 50. № 9. С. 2208.
24. *Бородин В.А., Козловский Е.В., Васильев В.П.* // Журн. неорган. химии. 1986. Т. 31. № 1. С. 10.
25. *Наумов В.В., Исаева В.А., Шарнин В.А.* Влияние природы и состава смешанного растворителя на процессы комплексообразования никеля(II) с глицилглицинат-ионом и кислотно-основные равновесия лиганда. — Saarbrücken Deutschland: Lambert Academic Publischung, 2013. 68 с. ISBN: 978-3-659-46002-9
26. *Hepler L.G., Woolej E.H., Hurkot D.G.* // J. Phys. Chem. 1970. V. 74. № 22. P. 3908.
<https://doi.org/10.1021/j100716a011>
27. *Sakamoto I., Sogabe Y.K., Yamane N. et al.* // Mem. Fac. Educ. Shimane Univ. (Nat. Sci.). 1989. V. 23. № 1. P. 43.
28. *Леденков С.Ф., Чистякова Г.В.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 4. С. 600.
29. *Исаева В.А., Шарнин В.А., Шорманов В.А., Шербина И.В.* // Коорд. химия. 1998. Т. 24. № 2. С. 149.
30. *Исаева В.А., Шарнин В.А., Шорманов В.А., Леденков С.Ф.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 7. С. 1320.
31. *Wells C.F.* // Advanc. Chem. 1979. V. 177. P. 53.
<https://doi.org/10.1021/ba-1979-0177.ch005>
32. *Dey B.P., Lahiri S.C.* // Indian J. Chem. 1986. V. 25A. № 2. P. 136.
33. *Kalidas C., Hefter G., Marcus Y.* // Chem. Rev. 2000. V. 100. № 3. P. 819.
<https://doi.org/10.1021/cr980144k>
34. *Чанкина Т.И., Уханова А.В., Парфенюк В.И.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2006. Т. 49. № 11. С. 118.
35. *Bunakova L.V., Khanova L.A., Krishtalik L.I.* // Russ. J. Electrochem. 2005. V. 41. № 3. P. 287.
36. *Gomaa E.A., Elleef E.M.A., Fekri A. et al.* // Research & Rev.: J. Chem. 2014. V. 3. № 3. P. 22.
37. *Чанкина Т.И., Парфенюк В.И.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. № 5. С. 21.
38. *Xue Y., Traina S.J., Hille R.* // Environ. Sci. Technol. 1996. V. 30. № 11. P. 3177.
39. *Mironov V., Styrlin V., Stupko T. et al.* // Zh. Neorg. Chem. 1992. V. 37. P. 2234.
40. *Шарнин В.А.* // Журн. общ. химии. 1994. Т. 64. № 11. С. 1914.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 54.165;539.24

МОДИФИЦИРОВАННАЯ ДОБАВКАМИ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ КЕРАМИКА НИОБАТА КАЛИЯ-НАТРИЯ: СИНТЕЗ, МИКРОСТРУКТУРА И СВОЙСТВА

© 2023 г. Г. М. Калева^{а,*}, Е. Д. Политова^а, 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

^сИнститут кристаллографии, федеральный научно-исследовательский центр “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, 119333 Россия

*e-mail: kaleva@nifhi.ru

Поступила в редакцию 15.04.2022 г.

После доработки 16.06.2022 г.

Принята к публикации 20.06.2022 г.

Методом твердофазного синтеза получены однофазные керамические образцы новых составов $(1-x)(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3 - x\text{La}(\text{Ag}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})\text{O}_3$ ($x = 0-0.15$), модифицированные добавками оксидов металлов ZnO , CuO , MnO_2 и изучены их кристаллическая структура, микроструктура, диэлектрические и сегнетоэлектрические свойства. Установлено формирование фазы со структурой перовскита с ромбической элементарной ячейкой во всех синтезированных образцах. Сегнетоэлектрические фазовые переходы подтверждены методами диэлектрической спектроскопии и генерации второй гармоники лазерного излучения и выявлено понижение температуры фазовых переходов из сегнетоэлектрической ромбической фазы в сегнетоэлектрическую тетрагональную, затем — в кубическую параэлектрическую фазу.

Ключевые слова: ниобат калия-натрия, керамика, структура перовскита, диэлектрические свойства

DOI: 10.31857/S0044453723010144, **EDN:** BCBOYX

Среди множества задач современного материаловедения одной из приоритетных является создание экологически безопасных керамических пьезоэлектрических материалов нового поколения, преобразующих механическую энергию в электрическую, и наоборот, способных заменить свинецсодержащую керамику на основе цирконата-титаната свинца $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (ЦТС) в ее многочисленных применениях в сенсорах, актюаторах, детекторах и преобразователях для применений в авиа- и космической технике, в атомной, нефтедобывающей промышленности, автомобильной, аэрокосмической, информационной и медицинской индустрии, металлургии и других областях [1–8]. Несмотря на превосходные пьезоэлектрические и сегнетоэлектрические свойства применяемых в последние десятилетия пьезоэлектрических материалов на основе составов ЦТС, $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$ и $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$, актуальные проблемы экологии обуславливают необходимость создания и усовершенствования экологически безопасных не содержащих свинец пьезоэлектриков с функциональными параметрами, сравнимыми с характеристиками применяемых свинецсодер-

жащих материалов. Такие пьезоэлектрики должны удовлетворять целому ряду требований: высокие значения температуры Кюри ($T_C > 650$ К), остаточной поляризации и пьезоэлектрических характеристик, высокая стабильность функциональных параметров.

Среди исследуемых в настоящее время бессвинцовых сегнетоэлектрических соединений с целью создания качественно новых эффективных пьезокерамик одними из наиболее перспективных экологически безопасных оксидных материалов представляются твердые растворы ниобата калия-натрия $(\text{K,Na})\text{NbO}_3$ [9–16]. К их неоспоримым преимуществам относятся достаточно высокие температуры Кюри $T_C \sim 700$ К, значительно превышающие область применения пьезокерамик, содержащих свинец (ниже ~ 450 К), и приемлемые пьезоэлектрические свойства. Из указанных твердых растворов состав $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ (KNN) вызывает наибольший интерес, поскольку он принадлежит области морфотропной фазовой границы между двумя ромбическими фазами, существующими с каждой стороны — фаз крайних составов KNbO_3 и NaNbO_3 . Именно этот со-

став характеризуется наилучшими пьезоэлектрическими и сегнетоэлектрическими свойствами. Установлено, что состав KNN характеризуется ромбической кристаллической структурой типа перовскита при комнатной температуре и претерпевает два фазовых перехода при высоких температурах: при температуре 473 К ромбическая фаза трансформируется в тетрагональную и при температуре 693 К тетрагональная фаза трансформируется в кубическую.

Однако существенным препятствием на пути практического применения керамики ниобата калия-натрия является трудность спекания и получения плотной керамики традиционным методом твердофазного синтеза. Сравнительно низкая относительная плотность керамики состава $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ приводит не только к низким значениям фактора электромеханической связи, но и способствует повышению электропроводимости, что затрудняет поляризацию керамики. Существующая проблема плохой спекаемости такой керамики в основном обусловлена высокой летучестью щелочных элементов при температурах синтеза, близких к 1373 К. Кроме того, установлено, что кубическая форма зерен керамики ниобата калия-натрия также не способствует достижению высоких значений относительной плотности, поскольку высокоплотную керамику трудно получить с такой формой зерен. Летучая природа щелочных элементов в составе $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ также приводит к фазовой нестабильности перовскитной фазы при высоких температурах, что, в свою очередь, ослабляет пьезоэлектрические и сегнетоэлектрические свойства керамики.

Таким образом, решение проблемы, связанной с трудностью спекания и получения плотной керамики традиционным низкобюджетным методом твердофазного синтеза, является первоочередной задачей на пути возможного практического применения керамики на основе ниобата калия-натрия. Поиск всевозможных аспектов решения данной сложной задачи инициировал работы по исследованию влияния различных добавок на процесс спекания и функциональные свойства керамик на основе ниобата калия-натрия [17–27]. Нами также изучено влияние легкоплавких отдельных и комплексных добавок на процесс спекания и диэлектрические и сегнетоэлектрические свойства керамики KNN и установлено, что введение сверхстехиометрических добавок с низкими температурами плавления обеспечивает интенсификацию процесса фазообразования, сохранение стехиометрии состава, формирование оптимальной микроструктуры и улучшение свойств керамики [28, 29]. Однако к настоящему моменту высокоплотная керамика KNN, отличающаяся высокими значениями пьезоэлектрических коэффициентов, получена исключительно методом горячего прессования.

В качестве нового подхода улучшения функциональных свойств бессвинцовой пьезоэлектрической керамики предложен вариант частичного комплексного замещения базового известного пьезоэлектрика на соединение со структурой перовскита. В частности, в работе [30] показано, что комплексные добавки со структурой перовскита составов $A(Cu_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ ($A = Ba, Sr, Ca$) (в количестве до 4 мас. %) улучшают физические свойства пьезоэлектрика титаната бария $BaTiO_3$ и повышают его термическую стабильность. В этой связи нами ранее синтезированы и изучены керамические твердые растворы $(1-x)(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3 - xLa(Ag_{0.5}Sb_{0.5})O_3$ ($x = 0-0.15$) [31], учитывая выявленное нами улучшение пьезоэлектрических характеристик KNN-керамик при частичном замещении катионами Ag^+ и Sb^{5+} [32], а также отмеченное в работе [33] улучшение электрокалорических характеристик при введении катионов La^{3+} . Помимо рассмотренных вариантов модифицирования соединений известным эффективным подходом к оптимизации функциональных свойств оксидных материалов является введение сверхстехиометрических добавок оксидов металлов [27, 34, 35].

В связи с вышеизложенным, логическим продолжением наших исследований и целью данной работы являлось получение методом твердофазного синтеза керамических образцов новых составов в системе $(1-x)(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3 - xLa(Ag_{0.5}Sb_{0.5})O_3$ ($x = 0-0.15$), модифицированных добавками оксидов металлов ZnO , CuO и MnO_2 и изучение их кристаллической структуры, микроструктуры, диэлектрических и сегнетоэлектрических свойств. Целью введения добавки MnO_2 было изучение возможности улучшения свойств и микроструктуры керамики ниобата калия-натрия, учитывая результаты работы [27], в которой было установлено улучшение свойств и микроструктуры керамики ниобата калия-натрия при допировании MnO_2 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Керамические образцы в системе $(1-x)(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3 - xLa(Ag_{0.5}Sb_{0.5})O_3$ (KNN–LAS) ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10, 0.15$), модифицированные добавками оксидов металлов ZnO , CuO , MnO_2 , получены методом твердофазного синтеза трехкратным отжигом. В качестве исходных реактивов использовали карбонаты калия K_2CO_3 (“х.ч.”) и натрия Na_2CO_3 (“ч.д.а.”), нитрат серебра $AgNO_3$ и оксиды ниобия Nb_2O_5 (“ос. ч.”), сурьмы Sb_2O_5 (“х.ч.”), лантана La_2O_3 (“х.ч.”). Гомогенизированные стехиометрические смеси

прессовали и отжигали в интервале температур 1073–1473 К с промежуточными перетираниями в среде этилового спирта. Образцы базового состава $(1-x)(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3 - x\text{La}(\text{Ag}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})\text{O}_3$ ($x = 0-0.15$) синтезировали при $T_1 = 1073$ К (6 ч). После первого отжига в шихту вводили сверхстехиометрические добавки оксидов металлов ZnO (“ос.ч.”), CuO (“ч.д.а.”), MnO_2 (“ос.ч.”) в количестве 1.5; 1 и 1 мас. % соответственно. Температура второго отжига составляла $T_1 = 1373$ К (2 ч). Температуру и длительность спекания варьировали в пределах $T_3 = 1423-1473$ К (2–4 ч) с целью определения оптимального режима получения однофазных высокоплотных образцов.

Фазовый состав и структуру керамик изучали при комнатной температуре методом рентгенофазового анализа (ДРОН-3М, Россия, CuK_α -излучение, режимы съемки дифрактограмм: шаг 0.02–0.05 град, выдержка 1–10 с в интервале углов 5–80 град). Инструментальные поправки были сделаны с помощью корундового стандарта.

Для оценки величины спонтанной поляризации P_s образцов использовали метод генерации второй гармоники (ГВГ) лазерного излучения (Nd : YAG лазер, $\lambda = 1.064$ мкм), измеряемый сигнал которого $q = I_{2\omega}/I_{2\omega}(\text{SiO}_2)$ пропорционален величине спонтанной поляризации P_s : $q \sim P_s^2$.

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. Электроды на образцы керамик толщиной 1–1.4 мм и диаметром 8–9 мм наносили вжиганием пасты, содержащей серебро, Leitsilber 200 (Hans Wolbring GmbH).

Микроструктуру контролировали методом растровой электронной микроскопии высокого разрешения с использованием микрорентгено-спектрального анализатора (JEOL JSM-7401F, Analysis Station JED-2300, Япония).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Согласно данным рентгенофазового анализа, в изученных образцах при отжиге при температурах $T_1 = 1073$ К (6 ч) и $T_2 = 1373$ К (2 ч) наблюдается формирование основной фазы со структурой перовскита. Помимо основной фазы на этапе синтеза регистрировалось небольшое количество фазы K_3NbO_8 . Содержание примесной фазы K_3NbO_8 составляло менее 1–3%. Процентное содержание примесной фазы оценивали по соотношению интенсивностей 100% пиков основной и примесной фаз соответственно. В результате спекания образцов, модифицированных добавками оксидов металлов ZnO , CuO , MnO_2 при темпера-

турах $T_3 = 1473$ К (3 ч), 1423 К (3 ч) и 1398 К (3 ч) соответственно, получены однофазные образцы, характеризующиеся ромбической кристаллической структурой типа перовскита. На рис. 1а представлены дифрактограммы образцов KNN-LAS, модифицированных добавкой ZnO . Наблюдаемое усиление дифракционного пика с hkl 100, в интервале углов $2\theta \sim 22^\circ-23^\circ$ свидетельствует о формировании текстуры, ослабляющейся по мере повышения концентрации LAS. Образцы KNN-LAS, модифицированные добавками CuO и MnO_2 , характеризуются дифрактограммами, подобными представленным на рис. 1а. На рис. 1б представлены фрагменты дифрактограмм образцов керамики, модифицированной CuO , демонстрирующие последовательное смещение дифракционных пиков с hkl 200 и 020, в область больших углов, что свидетельствует об уменьшении объема ромбической элементарной ячейки перовскита в результате частичного замещения катионов базового состава на катионы комплексной перовскитной добавки, характеризующиеся меньшим ионным радиусом в сравнении с катионами исходного состава.

При увеличении значения x от 0 до 0.15 рассчитанные значения параметров a , b , c и объема элементарной ячейки V образцов уменьшаются от значений $a = 3.929(1)$ Å, $b = 5.611(1)$ Å, $c = 5.645(1)$ Å, $V = 124.44(3)$ Å³, характерных для керамики KNN-LAS, модифицированной CuO , с $x = 0$ до значений $a = 3.860(1)$ Å, $b = 5.529(1)$ Å, $c = 5.575(1)$ Å, $V = 118.97(3)$ Å³, характерных для керамики с $x = 0.15$.

В результате изучения микроструктуры образцов методом растровой электронной микроскопии высокого разрешения выявлено, что образцы керамик состоят преимущественно из зерен кубической формы (рис. 2). Изученные образцы характеризуются плотной упаковкой зерен, что подтверждается высокими значениями плотности (~95%). Кроме того, на микрофотографиях керамических образцов прослеживается эффект уменьшения размеров зерен по мере увеличения содержания LAS в образцах от значений ~1–5 мкм, свойственных керамике базового состава ниобата калия-натрия, до значений ~0.2–2 мкм в образцах, содержащих LAS (рис. 2).

С целью подтверждения сегнетоэлектрических свойств образцы 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 генерации второй гармоники лазерного излучения, пропорционального величине спонтанной поляризации, в широком температурном интервале, при этом интенсивность сигнала ГВГ $q = I_{2\omega}/I_{2\omega}(\text{SiO}_2)$ об-

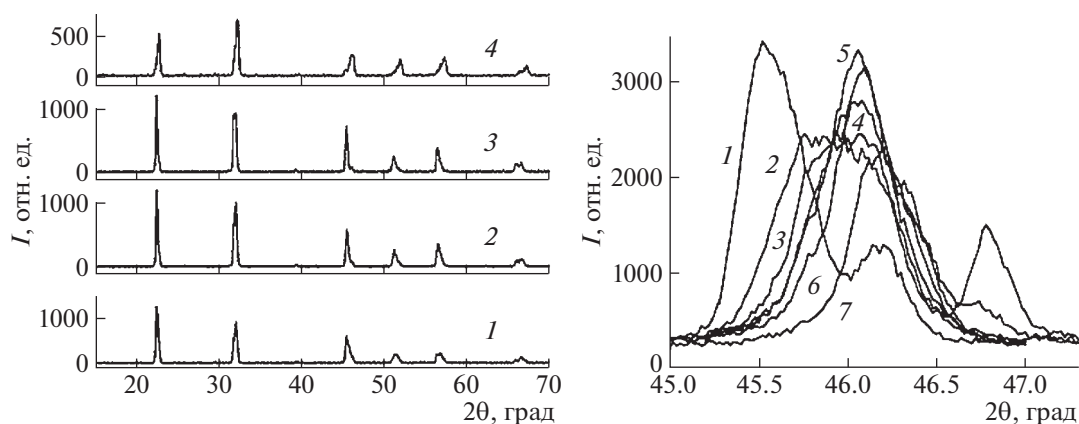


Рис. 1. Дифрактограммы образцов KNN-LAS, модифицированных ZnO, с $x = 0.0$ (1), 0.02 (2), 0.04 (3), 0.06 (4), (а); участки дифрактограмм образцов KNN-LAS, модифицированных ZnO, с $x = 0.0$ (1), 0.02 (2), 0.04 (3), 0.06 (4), 0.08 (5), 0.10 (6), 0.15 (7) (б).

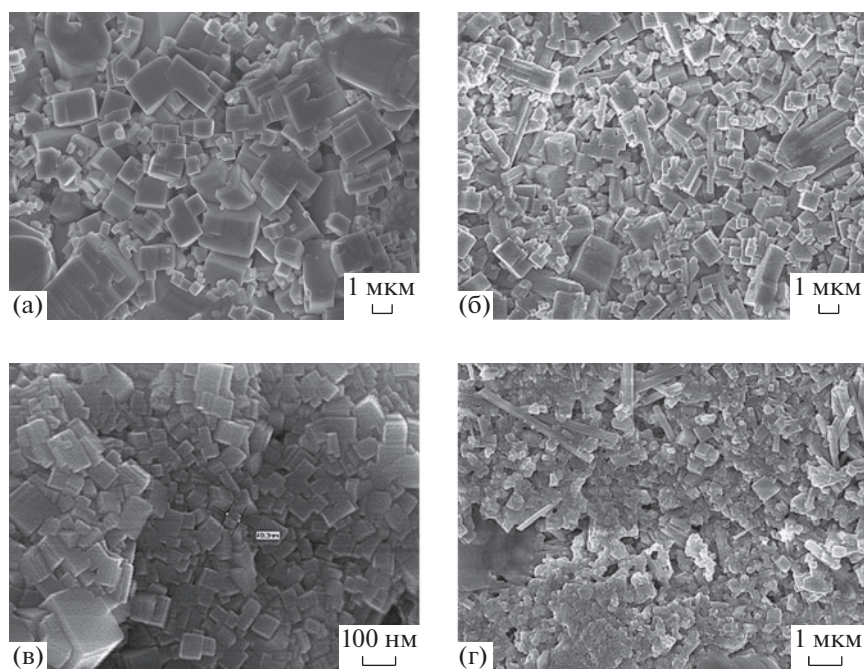


Рис. 2. Микроструктура образцов KNN-LAS, модифицированных ZnO, с $x = 0.04$ (а), 0.10 (б); модифицированных SiO₂, с $x = 0.06$ (в) и модифицированных MnO₂, с $x = 0.08$ (г). Масштабные полосы — 1 мкм.

разцов базового состава $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ при комнатной температуре варьируется в пределах 2100–3800 в зависимости от условий получения, а, следовательно, плотности и микроструктуры керамики. В образцах KNN-LAS, модифицированных ZnO, по мере повышения содержания LAS в керамике интенсивность сигнала ГВГ $q = I_{2\omega}/I_{\omega}(\text{SiO}_2)$ монотонно снижается от значения 1300 ($x = 0$) до 1 ($x = 0.06$), для промежуточных составов с $x = 0.02$ и 0.04 значение q составляет 700 и 250 соответственно. В образцах KNN-LAS, модифицированных MnO₂, интенсивность сигнала

ГВГ понижена и составляет $q = 11–14$, ввиду усиления поглощения сигнала ГВГ катионами марганца. Температурные зависимости сигнала ГВГ в широком интервале температур от 300 до 700 К, измеренные как в режиме нагрева, так и в режиме охлаждения, подтверждают факт существования двух фазовых переходов. В образце исходного состава при температуре ~450 К ромбическая фаза трансформируется в тетрагональную и при температуре ~650 К тетрагональная фаза трансформируется в кубическую, что соответствует занулению сигнала ГВГ.

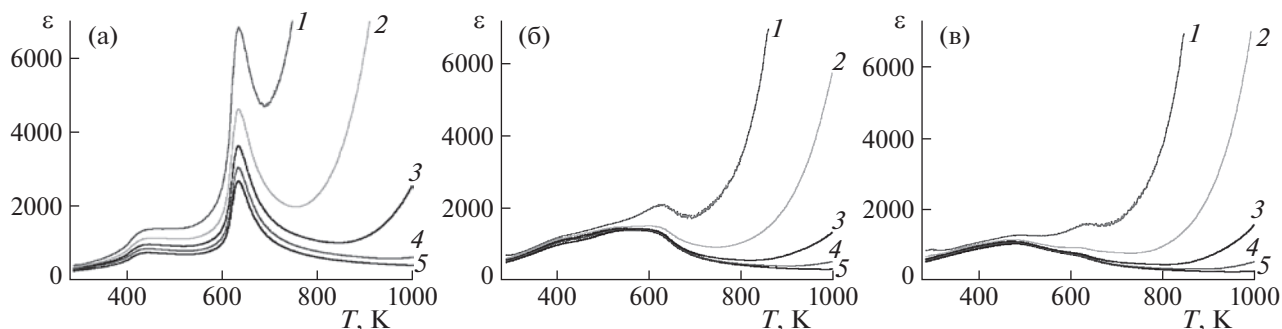


Рис. 3. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости $\varepsilon(T)$ образцов KNN-LAS, модифицированных ZnO, с $x = 0.0$ (а), 0.02 (б), 0.04 (в), измеренные на частотах $f = 1$ (1), 10 (2), 100 (3), 300 кГц (4), 1 МГц (5).

В результате диэлектрических измерений выявлены характерные для систем на основе ниобата калия-натрия фазовые сегнетоэлектрические переходы, проявляющиеся как ступеньки диэлектрической проницаемости вблизи ~ 450 К, и пики при $T_C \sim 650$ К (температура Кюри T_C) (рис. 3). В изученных системах установлено небольшое понижение температуры фазового перехода из сегнетоэлектрической ромбической фазы в сегнетоэлектрическую тетрагональную и температуры фазового перехода из тетрагональной сегнетоэлектрической в кубическую параэлектрическую фазу (температуры Кюри T_C) при повышении концентрации второго компонента LAS. В модифицированных образцах установлено повышение значений диэлектрической проницаемости ε при комнатной температуре.

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 калия-натрия, принимая во внимание существующую известную корреляцию величин диэлектрической проницаемости при комнатной температуре $\varepsilon_{\text{п}}$ и пьезоэлектрического коэффициента d_{33} [36].

Таким образом, синтезированы однофазные керамические образцы новых составов KNN-LAS, модифицированные добавками оксидов металлов ZnO, CuO, MnO₂ и изучены их кристаллическая структура, микроструктура, диэлектрические и сегнетоэлектрические свойства. Установлено уменьшение объема ромбической элементарной ячейки перовскита в результате частичного замещения катионов базового состава на катионы комплексной перовскитной добавки. Сегнетоэлектрические фазовые переходы подтверждены методами диэлектрической спектроскопии и генерации второй гармоники лазерного излучения. Установлено понижение температуры фазовых переходов из сегнетоэлектрической ромбиче-

ской фазы в сегнетоэлектрическую тетрагональную, затем — в кубическую параэлектрическую фазу. Полученные результаты свидетельствуют о перспективах улучшения пьезоэлектрических свойств модифицированных керамик на основе ниобата калия-натрия.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 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 госзадания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gupta V., Sharma M., and Thakur N. // J. Intel. Mat. Sys. Str. 2010. V. 21. P. 1227.
2. Sodano H.A., Henry A., Inman D.J., and Park G. // Ibid. 2005. V. 16. P. 799.
3. Sodano H.A., Park G., and Inman D.J. Estimation of electric charge output for piezoelectric energy harvesting // Strain. 2004. V. 40. P. 49.
4. Вевцев Ю.Н., Политова Е.Д., Иванов С.А. Сегнето- и антисегнетоэлектрики семейства титаната бария. Москва: Химия, 1985, 256 с.
5. Eitel R.E., Randall C.A., Shrout T.R., and Park S.-E. // Jpn. J. Appl. Phys. 2002. V. 41. Part 1. P. 2099.
6. Eitel R.E., Zhang S.J., Shrout T.R. et al. // J. Appl. Phys. 2004. V. 96. P. 2828.
7. Zhang Sh.J., Eitel R.E., Randall C.A. et al. // Appl. Phys. Letters. 2005. V. 86. P. 262904.
8. Iniguez J., Vandeblit D., and Bellaiche L. // Phys. Rev. B. 2003. V. 67. P. 224107–1.
9. Maeder M.D., Damjanovic D., and Setter N. // J. Electroceram. 2004. V. 13. P. 385.
10. Saito Y., Takao H., Tani I. et al. // Nature. 2004. V. 432. P. 84.
11. Takenaka T., Nagata H., Hiruma Y. et al. // J. Electroceram. 2007. V. 19. P. 259.

12. Takenaka T., Nagata H., and Hiruma Y. // Jpn. J. Appl. Phys. 2008. V. 47. P. 3787.
13. Rödel J., Jo W., Seifert T.P., Anton E.-M. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2009. V. 92. P. 1153.
14. Panda P.K. // J. Mater. Sci. 2009. V. 44. P. 5049.
15. Zhen Y.H. and Li J.F. // J. Am. Ceram. Soc. 2006. V. 89. P. 3669.
16. Bernard J., Bencan A., Rojac T. et al. // Ibid. 2008. V. 91. P. 2409.
17. Guo Y., Kakimoto K.-I., and Ohsato H. // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 85. P. 4121.
18. Ming B.Q., Wang J.F., Qi P., and Zang G.Z. // J. Appl. Phys. 2007. V. 101. P. 054103.
19. Wang K. and Li J.F. // Adv. Funct. Mater. 2010. V. 20. P. 1924.
20. Singh K.C., Jiten C., Laishram R. et al. // J. Alloy. Compd. 2010. V. 496. P. 717.
21. Zhao P., Zhang B. P., and Li J.F. // J. Am. Ceram. Soc. 2008. V. 91. P. 1690.
22. Jiang X.P., Yang Q., Yu Z.D. et al. // J. Alloy Compd. 2010 V. 493. P. 276.
23. Lin D., Kwok K.W., and Chan H.L.W. // J. Appl. Phys. 2009. V. 106. P. 034102.
24. Yoon M.S., Khansur N.H., Lee W.J. et al. // J. Advanced Materials Research. 2011. V. 287–290. P. 801.
25. Sun X., Chen J., Yu R. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2009. V. 92. P. 130.
26. Sun X., Deng J., Sun C. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2009. V. 92. № 8. P. 1853.
27. Hao J., Xu Z., Chua R. et al. // Materials Chemistry and Physics. 2009. V. 118. Issue 1. P. 229.
28. Politova E.D., Golubko N.V., Kaleva G.M. et al. // J. of Advanced Dielectrics. 2018. V. 8. № 1. P. 1850004.
29. Politova E.D., Golubko N.V., Kaleva G.M. et al. // Ferroelectrics. 2019. V. 538. P. 45.
30. Kim J.-W., Ryu J., Hahn B.-D. et al. // J. of the Korean Physical Society. 2013. V. 63. № 12. P. 2296.
31. Политова Е.Д., Калева Г.М., Мосунов А.В. и др. // Журн. неорганической химии. 2021. Т. 66. № 8. С. 1156.
32. Politova E.D., Kaleva G.M., Mosunov A.V. et al. // Diffusion Foundations. 2020. V. 27. P. 90.
33. Kumar R., Kumar A., Singh S. // Sustainable Energy Fuels. 2018. V. 2. P. 2698.
34. Бельшиева Т.В., Гатин А.К., Гришин М.В. и др. // Хим. физика. 2015. Т. 34. № 9. С. 56.
35. Громов В.Ф., Герасимов Г.Н., Бельшиева Т.В. и др. // Там же. 2018. Т. 37. № 1. С. 76.
36. Lee H.J., Zhang S.H. Lead-Free Piezoelectrics. N.Y.: Springer, 2012. 291 p.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 544.344.4:546.657'43'73'72

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СЛОЖНЫХ
ОКСИДОВ $(\text{Nd}, \text{Ba})(\text{Co}, \text{Fe})\text{O}_{3-\delta}$ © 2023 г. Т. В. Аксенова^{а,*}, Н. Е. Волкова^а, В. С. Легонькова^а, В. А. Черепанов^а^аУральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, 620002 Россия

*e-mail: TV.Aksenova@urfu.ru

Поступила в редакцию 16.05.2022 г.

После доработки 16.05.2022 г.

Принята к публикации 25.05.2022 г.

Определены области гомогенности и кристаллическая структура твердых растворов состава $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$. В зависимости от концентрации введенного бария оксиды $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ кристаллизуются в орторомбически искаженной ($x = 0.05$, пр. гр. $Pbnm$), кубической ($0.6 \leq x \leq 0.9$, пр. гр. $Pm-3m$) структуре перовскита или структуре двойного слоистого перовскита $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($0.0 \leq x \leq 1.4$, пр. гр. $P4/mmm$). Построены зависимости параметров элементарных ячеек от состава твердых растворов $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$. Показано, что величина кислородной нестехиометрии $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$, определенная методом термогравиметрического анализа в интервале 298–1373 К на воздухе, увеличивается с ростом содержания бария и кобальта. Средние значения коэффициентов термического расширения оксидов $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($0.8 \leq x \leq 0.9$ и $0.7 \leq y \leq 0.9$) заметно увеличиваются с ростом температуры от $(13.5\text{--}14.5) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ в интервале 300–700 К до $(23.2\text{--}26.2) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ в интервале 700–1373 К.

Ключевые слова: сложные оксиды, рентгенофазовый анализ, кристаллическая структура, термогравиметрия, кислородная нестехиометрия, термическое расширение

DOI: 10.31857/S0044453722120020, EDN: BAJSQT

Неослабевающий интерес к оксидным материалам со структурой типа перовскита на основе $\text{LnMeO}_{3-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{РЗЭ/ЩЗЭ}$, $\text{Me} = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$) ставит задачи по изучению их термодинамической стабильности, кристаллической структуры, кислородной нестехиометрии, термических и электрических свойств. Частичное замещение катионов в А- и/или В-подрешетках позволяет существенно изменять физико-химические свойства оксидов, требуемые для практического использования.

Для кобальтитов с $\text{Ln} = \text{Pr--Ho}$ ранее было показано, что введение бария в позицию РЗЭ не приводит к образованию твердых растворов $\text{Ln}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_{3-\delta}$, а при $x = 0.5$ формируется слоистая структура $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ (так называемая 112-фаза), в которой наблюдается упорядоченное расположение катионов Ln и Ba вдоль оси c [1–4]. Широкая область гомогенности по кислороду $0.0 \leq \delta < 1.0$ реализуется путем преимущественной локализации вакансий кислорода в слоях (LnO_8) , в то время как слои (BaO) остаются комплектыми. Такие особенности структуры обеспечивают высокую электронно-ионную проводимость, что

делает эти материалы перспективными для использования в качестве катодов среднетемпературных твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) [5–9]. Хотя аналогичные двойные слоистые ферриты (типа 112) $\text{LnBaFe}_2\text{O}_{5+\delta}$ получают лишь при достаточно низком парциальном давлении кислорода ($P_{\text{O}_2} \approx 10^{-15} \text{ атм}$) [10, 11] было показано, что структура двойных слоистых перовскитов сохраняется на воздухе при частичном замещении кобальта на железо $\text{LnBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Nd, Sm, Gd}$) [12–15]. Область гомогенности твердого раствора $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ со слоистой тетрагональной структурой ($a_p \times a_p \times 2a_p$) при 1373 К на воздухе ограничивается $x = 1.4$ [15]. Структура оксидов $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ с большим содержанием железа ($x = 1.5$ и 2.0), полученных при 1473 К и отожженных в течение 6 ч при 1173 К была кубической [12]. Увеличение содержания железа в $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ приводит к увеличению содержания кислорода ($5 + \delta$) и уменьшению значений коэффициентов термического расширения [12, 15].

Ведение бария в А-подрешетку ферритов $\text{LnFeO}_{3-\delta}$ в условиях воздуха ($P_{\text{O}_2} = 0.21$ атм), в случае крупных РЗЭ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$) приводит к образованию твердых растворов $\text{Ln}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ со статистически распределенными катионами Ln и Ba в А-подрешетке [16–19], а в случае РЗЭ меньших радиусов – к формированию упорядоченных слоистых структур. Для $\text{Ln} = \text{Sm}$ установлено образование упорядоченной пятислойной структуры, которая может быть представлена формулой $\text{Sm}_{2-\varepsilon}\text{Ba}_{3+\varepsilon}\text{Fe}_5\text{O}_{15-\delta}$ с $\varepsilon = 0.125$ (или $\text{Sm}_{0.375}\text{Ba}_{0.625}\text{FeO}_{2.85}$ при пересчете на простой перовскит) [20]. В отличие от двойного перовскита типа 112, в пятислойном наблюдается чередование и слоев, содержащих только атомы РЗЭ или бария, и также смешанных слоев РЗЭ и бария вдоль оси c в последовательности: $\text{Ln}-\text{Ba}-(\text{Ln}, \text{Ba})-(\text{Ln}, \text{Ba})-\text{Ba}-\text{Ln}$. Кроме того, было показано, что вакансии кислорода преимущественно концентрируются в слоях $\text{FeO}_{2-\delta}$, расположенных между смешанными (Sm/Ba) слоями. Для $\text{Ln} = \text{Nd}$, имеющего радиус, промежуточный между Pr и Sm, формирование упорядоченной пятислойной структуры реализуется при $\varepsilon = 0$ ($\text{Nd}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{FeO}_{3-\delta}$) и $\varepsilon = 0.25$ ($\text{Nd}_{0.35}\text{Ba}_{0.65}\text{FeO}_{3-\delta}$), однако только в ограниченных микродоменах, распределенных в матрице с неупорядоченным распределением катионов в А-позициях, в то время как в $\text{Nd}_{0.3}\text{Ba}_{0.7}\text{FeO}_{3-\delta}$ подобных доменов не наблюдалось [18, 19]. Таким образом, ферриты неодима и бария занимают промежуточное положение между неупорядоченными и упорядоченными слоистыми ферритами. Во всех случаях частичное замещение железа на кобальт стабилизировало формирование пятислойной упорядоченной структуры, а в случае $\text{Ln} = \text{Eu}$ являлось непеременимым условием [21].

Области гомогенности в ряду $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ при 1373 К на воздухе $0.0 \leq x \leq 0.05$ (пр. гр. *Pnma*) и $0.6 \leq x \leq 0.7$ (пр. гр. *Pm-3m*) были определены в нашей недавней работе [22]. Для двойных перовскитов (типа 112) была показана возможность варьирования соотношения РЗЭ и бария, по крайней мере, для $\text{Pr}_{1+x}\text{Ba}_{1-x}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ [23], или наличие дефицита катионов в А-положении ($\text{Ln}_{1-x}\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ или $\text{LnBa}_{1-x}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$) [24–28].

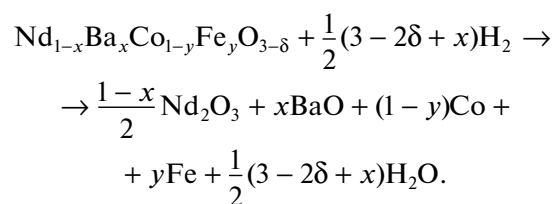
Таким образом, одновременное варьирование соотношения Nd/Ba в А-подрешетке и Fe/Co в В-подрешетке может существенным образом влиять на кристаллическую структуру, а, следовательно, и свойства образующихся оксидов. Настоящая работа посвящена изучению влияния степени замещения на область гомогенности, кристаллическую структуру, кислородную нестехиометрию и термические свойства оксидов $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Поликристаллические образцы с составами, соответствующими формуле $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$, готовили по глицерин-нитратной технологии. В качестве исходных компонентов использовали оксид неодима Nd_2O_3 (НО-Л), карбонат бария BaCO_3 (“ос.ч.”), предварительно прокаленные для удаления адсорбированной влаги и газов при 1373 К в течение 12 ч и при 773 К в течение 5 ч, соответственно, оксалат железа $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (“ч.д.а.”) и металлический кобальт. Металлический Co получали восстановлением Co_3O_4 при 673–973 К в потоке водорода. Заключительный отжиг проводили при 1373 К на воздухе в течение 60–80 ч с промежуточными перетираниями в среде этилового спирта и последующим медленным охлаждением образцов от 1373 К до комнатной температуры со скоростью 1 К/мин на воздухе.

Фазовый состав исследуемых оксидов контролировали методом рентгеновской порошковой дифракции с использованием дифрактометров Inel Equinox 3000 с позиционно-чувствительным детектором в CuK_α -излучении (интервал углов $10^\circ \leq 2\Theta \leq 80^\circ$, выдержка 60 мин) и Shimadzu XRD 7000 в CuK_α -излучении с применением монохроматора из пиролитического графита (интервал углов $10^\circ \leq 2\Theta \leq 80^\circ$, шаг 0.02° , выдержка в точке 2 с). Структурные параметры уточняли методом полнопрофильного анализа Ритвелда в программе “Fullprof”.

Термогравиметрические исследования проводили на приборе STA 409 PC Luxx, позволяющем фиксировать изменения массы образца в зависимости от T и P_{O_2} , в динамическом режиме со скоростью нагрева/охлаждения 2 К/мин в температурном интервале 298–1373 К на воздухе. Для определения абсолютного содержания кислорода в исследуемых оксидах использовали метод полного восстановления образцов водородом ($5\% \text{N}_2 + 95\% \text{H}_2$) при 1423 К в термогравиметрической установке до оксидов Nd_2O_3 , BaO и металлических кобальта Co и железа Fe по реакции:



Измерения относительного расширения керамических брусков при изменении температуры на воздухе проводили на dilatометре DIL 402 C в интервале 298–1373 К со скоростью нагрева/охлаждения 3 К/мин. Для этого порошки оксидов $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ прессовали в бруски размером $4 \times 4 \times 25$ мм и спекали при 1473 К на воздухе.

Таблица 1. Области гомогенности и кристаллическая структура твердых растворов $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($0.1 \leq x \leq 0.9$ и $0.0 \leq y \leq 0.9$), медленно охлажденных с 1373 К до комнатной температуры на воздухе

x	y	Структура	Литература
0.0	0.0–1.0	орторомбическая (пр. гр. <i>Pbnm</i>)	[29]
0.05	0.7–1.0		Настоящая работа
0.5	0.0–0.7	тетрагональная (пр. гр. <i>P4/mmm</i>)	[15]
0.6	0.9–1.0	кубическая (пр. гр. <i>Pm-3m</i>)	Настоящая работа
0.7	0.7–1.0		
0.8	0.5–0.9		
0.9	0.3–0.9		

в течение 24 ч, с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры со скоростью 1 К/мин. Относительная плотность керамических образцов составляла 90–93% от теоретически возможной. Погрешность измерения изменения длины образца не превышала 0.01 мкм.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Область гомогенности и структура твердых растворов $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$

Для установления области гомогенности и кристаллической структуры твердых растворов $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ было приготовлено 52 образца с различным соотношением металлических

компонентов. По результатам РФА установлено, что кристаллическая структура оксидов $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ существенно зависит от содержания бария (x) (см. табл. 1).

Дифрактограммы однофазных оксидов $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ с $x = 0.05$ и $0.7 \leq y \leq 1.0$, подобно ферриту $\text{Nd}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{FeO}_{3-\delta}$ [22], были проиндексированы в рамках орторомбически искаженной перовскитоподобной ячейки (пр. гр. *Pbnm*). На рис. 1а в качестве примера представлена дифрактограмма $\text{Nd}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$, обработанная по методу полнопрофильного анализа Ритвелда, уточненные параметры элементарных ячеек $\text{Nd}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($0.7 \leq y \leq 1.0$) приведены в табл. 2.

Известно, что ионы Fe^{3+} в ферритах РЗЭ при комнатной температуре находятся в высоко-спиновом (HS) состоянии, тогда как спиновое состояние ионов Co^{3+} может варьироваться в зависимости от природы РЗЭ. При 298 К в $\text{LaCoO}_{3-\delta}$ ионы кобальта в низко-спиновом (LS) и высоко-спиновом (HS) состояниях сосуществуют, однако при уменьшении радиуса РЗЭ переход (LS) $\rightarrow$ (HS) смещается в область более высоких температур [30–32]. Линейное увеличение параметров и объема элементарных ячеек $\text{Nd}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ при увеличении содержания железа (рис. 2) соответствует большему радиусу ионов железа ($r_{\text{Fe}^{3+}}(\text{HS}) = 0.645 \text{ \AA}$, к.ч. = 6) по сравнению с радиусом ионов кобальта ($r_{\text{Co}^{3+}}(\text{LS}) = 0.545 \text{ \AA}$, $r_{\text{Co}^{3+}}(\text{HS}) = 0.61 \text{ \AA}$, к.ч. = 6) [33]. Для того, чтобы сопоста-

Таблица 2. Структурные параметры твердых растворов $\text{Nd}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($0.7 \leq y \leq 1.0$), медленно охлажденных с 1373 К до комнатной температуры на воздухе (пр. гр. *Pbnm*)

y	Nd/Ba (x; y; 0.25)	O1 (x; y; 0.25)	O2 (x; y; z)	Fe/Co (0.5; 0; 0)
	0.7	0.8	0.9	1.0
a, Å	5.426(1)	5.441(1)	5.449(1)	5.462(1)
b, Å	5.500(1)	5.526(1)	5.548(1)	5.568(1)
c, Å	7.703(1)	7.729(1)	7.746(1)	7.765(1)
V, (Å) ³	229.92(2)	232.40(2)	234.20(2)	236.21(2)
x (Nd/Ba)	–0.0095(5)	–0.0089(3)	–0.0094(3)	–0.0091(3)
y (Nd/Ba)	0.0415(3)	0.0421(2)	0.0435(2)	0.0430(2)
x (O1)	0.056(6)	0.075(3)	0.069(3)	0.069(3)
y (O1)	0.485(3)	0.484(2)	0.477(2)	0.477(2)
x (O2)	0.281(4)	0.282(2)	0.283(2)	0.280(2)
y (O2)	0.288(3)	0.291(2)	0.273(2)	0.274(2)
z (O2)	0.044(2)	0.041(1)	0.049(1)	0.045(1)
R _{Br} , %	7.99	5.60	4.27	5.46
R _f , %	6.53	5.17	5.48	5.84
R _p , %	12.7	8.26	7.99	8.21

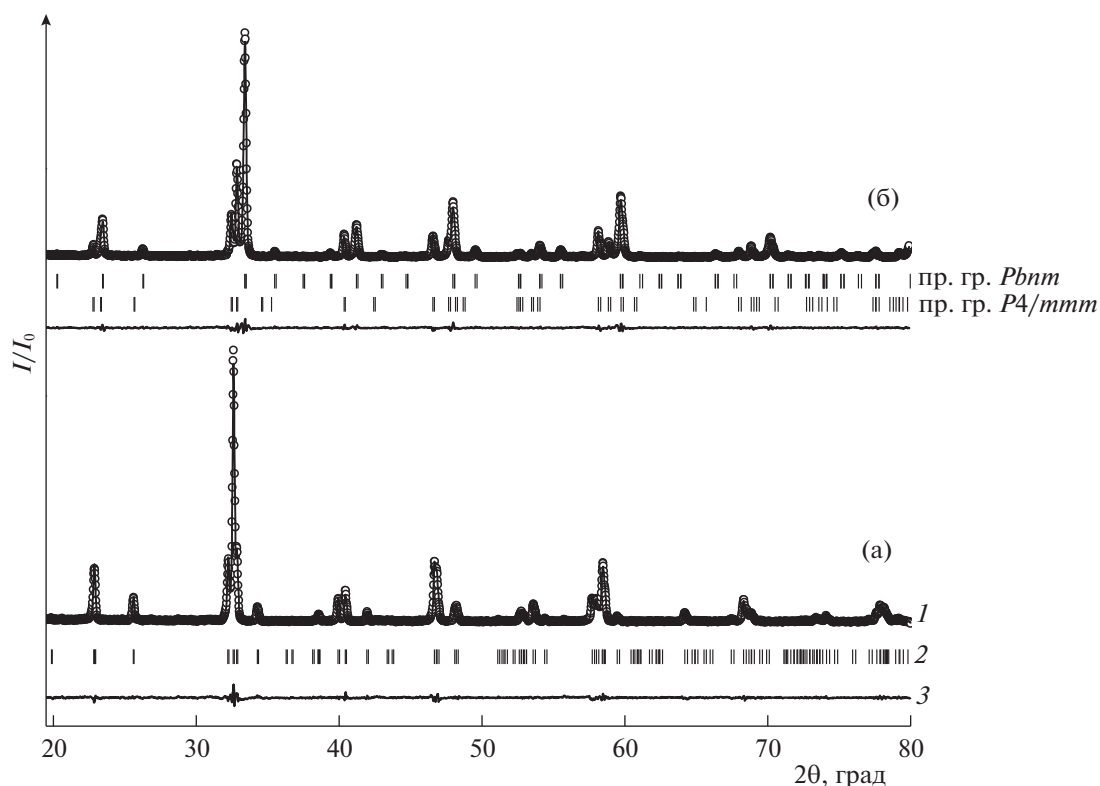


Рис. 1. Рентгенографические данные для $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ с $x = 0.05$ и $y = 0.9$ (а) и $x = 0.2$ и $y = 0.9$ (б), обработанные по методу Ритвелда. Точки — данные эксперимента, I — теоретический спектр; 2 — местоположение максимумов с разрешенным набором индексов Миллера (hkl); 3 — разница между экспериментальными данными и теоретической кривой.

вить изменение параметров элементарной ячейки при изменении отношения Co/Fe с расчетными значениями, при использовании ион-

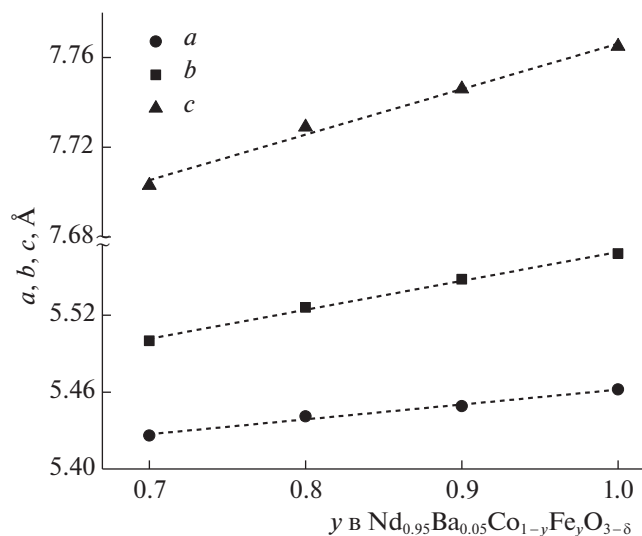


Рис. 2. Концентрационные зависимости параметров элементарных ячеек твердых растворов $\text{Nd}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($0.7 \leq y \leq 1.0$).

ных радиусов кобальта в различных спиновых состояниях, экспериментально определенные значения были преобразованы к псевдокубической ячейке. Изменение параметра псевдокубической ячейки при уменьшении содержания кобальта ($\Delta a = a_{\text{псевдокуб}}(\text{Nd}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}) - a_{\text{псевдокуб}}(\text{Nd}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{FeO}_{3-\delta})$), полученные из экспериментальных данных, в сравнении с расчетными зависимостями приведены на рис. 3. За точку отсчета взят параметр псевдокубической ячейки феррита $\text{Nd}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{FeO}_{3-\delta}$. Из рисунка видно, что в твердом растворе, обогащенном железом $\text{Nd}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($y \geq 0.7$), кобальт, по-видимому, имеет смешанное спиновое состояние.

На рентгенограммах образцов $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$, состав которых находится за пределами области гомогенности ($0.1 \leq x \leq 0.4$ и $0.0 \leq y \leq 0.9$) зафиксированы рефлексы второй фазы — твердого раствора на основе слоистого кобальтита $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ с тетрагональной структурой пр. гр. $P4/mmm$ (рис. 1б). Область существования твердых растворов $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ с орторомбической структурой существенно меньше, чем у

определенной для аналогичных оксидов в системе с празеодимом $\text{Pr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ [34]. Это можно объяснить большей разностью радиусов неодима ($r_{\text{Nd}^{3+}} = 1.27 \text{ \AA}$, к.ч. = 12) и бария ($r_{\text{Ba}^{2+}} = 1.61 \text{ \AA}$, к.ч. = 12) [33] по сравнению с разностью радиусов между празеодимом и барием и, следовательно, невозможностью образования протяженных рядов твердых растворов $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MeO}_{3-\delta}$ ($\text{Me} = \text{Fe}, \text{Co}$) [22, 35].

Увеличение содержания бария в А-подрешетке до $x = 0.6$ вновь приводит к образованию однофазных оксидов $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (см. табл. 1). Ранее методом просвечивающей электронной микроскопии для оксидов $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.6, y = 0.7$ и 0.6) показана возможность формирования пятислойной структуры $a_p \times a_p \times 5a_p$ с последовательным чередованием вдоль оси c слоев $\text{Nd}-\text{Ba}-(\text{Nd}, \text{Ba})-(\text{Nd}, \text{Ba})-\text{Ba}-\text{Nd}$ [18, 19], по крайней мере, в отдельных микродоменах. Из-за эффекта двойникования кристаллитов в ортогональных направлениях зафиксировать образование этой сверхструктуры методом РФА не представляется возможным. Дифрактограммы обогащенных барием оксидов $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ с $0.6 \leq x \leq 0.9$ были проиндексированы в рамках кубической решетки (пр. гр. $Pm-3m$), что согласуется с результатами работы [34]. В качестве примера, на рис. 4а приведены рентгенографические данные для $\text{Nd}_{0.2}\text{Ba}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$, обработанные по методу полнопрофильного анализа Ритвелда.

Уточненные методом Ле-Бейла параметры элементарных ячеек твердых растворов $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($0.6 \leq x \leq 0.9$) приведены в табл. 3. Замещение ионов Nd^{3+} ($r = 1.27 \text{ \AA}$) [33] большими по размеру ионами Ba^{2+} ($r = 1.61 \text{ \AA}$) [33] приводит к значительному увеличению параметров и объема элементарных ячеек оксидов $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($0.6 \leq x \leq 0.9$) (рис. 5). Введение железа в позицию кобальта способствует уменьшению параметров решетки в большей степени для составов с $x = 0.9$ (рис. 5). Как будет рассмотрено ниже, с увеличением содержания железа возрастает доля ионов Fe^{4+} ($r = 0.585 \text{ \AA}$) [33], что приводит к уменьшению длины связи $\text{Fe}-\text{O}$, и как следствие, к уменьшению параметров элементарных ячеек.

Области стабильности различных типов твердых растворов $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$, медленно охлажденных с 1373 К на воздухе до комнатной температуры, представлены на рис. 6. Границы области гомогенности кобальтитов $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ ранее определены в нашей работе [15]. Частично замещенные железом кобальтиты $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ образуются в интервале составов $0.0 \leq x \leq 1.4$ и кристаллизуются в тетрагональной

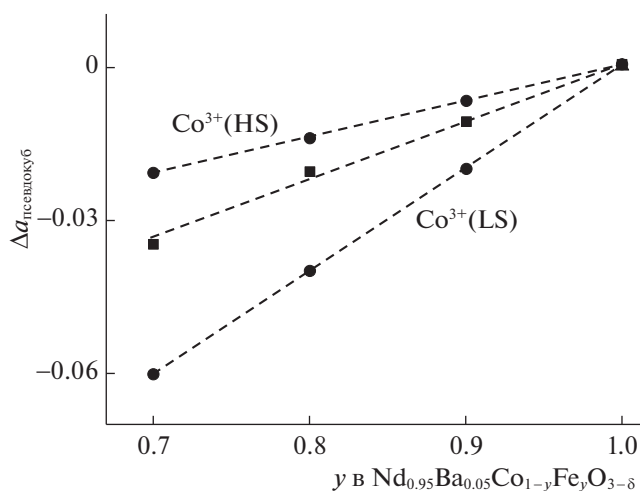


Рис. 3. Изменение параметра псевдокубической ячейки, рассчитанные из экспериментальных данных (■) и ионных радиусов [33] железа и кобальта (●) от состава твердого раствора $\text{Nd}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($0.7 \leq y \leq 1.0$).

ячейке $a_p \times a_p \times 2a_p$ (пр. гр. $P4/mmm$) [15]. Фазовые равновесия в квазибинарных разрезах $\text{NdMeO}_{3-\delta}-\text{BaMeO}_{3-\delta}$ ($\text{Me} = \text{Fe}, \text{Co}$), $\text{NdCoO}_{3-\delta}-\text{NdFeO}_{3-\delta}$ и $\text{BaCoO}_{3-\delta}-\text{BaFeO}_{3-\delta}$, представляющих собой сечение $\text{NdCoO}_{3-\delta}-\text{NdFeO}_{3-\delta}-\text{BaCoO}_{3-\delta}-\text{BaFeO}_{3-\delta}$ диаграммы состояния в форме квадрата, подробно изучены нами ранее [22, 29, 34, 35]. С учетом информации о возможности отклонений от стехиометрии в А-подрешетке при сохранении структуры двойного перовскита $\text{Pr}_{1+x}\text{Ba}_{1-x}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($x = 0.0-0.3$) [23] нами дополнительно исследована возможность образования нестехиометричных по А-подрешетке твердых растворов на основе слоистого перовскита $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$. Для этого были приготовлены образцы с номинальными составами $\text{Nd}_{0.96}\text{Ba}_{1.04}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Nd}_{0.48}\text{Ba}_{0.52}\text{CoO}_{3-\delta}$) и $\text{Nd}_{1.04}\text{Ba}_{0.96}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Nd}_{0.52}\text{Ba}_{0.48}\text{CoO}_{3-\delta}$). Рентгенограммы гомогенизированных образцов показали, что помимо основной фазы двойного перовскита $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ в первом присутствовало небольшое, но фиксируемое количество $\text{BaCoO}_{3-\delta}$, а во втором — $\text{NdCoO}_{3-\delta}$. Такой результат свидетельствует о том, что, если нарушение стехиометрического состава $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ по неодиму и барию возможно, то область гомогенности очень узка.

Поскольку шаг по составам при изучении системы $\text{BaCoO}_{3-\delta}-\text{BaFeO}_{3-\delta}$ в предыдущей работе [34] был достаточно широкий, то для проверки границ области гомогенности кубических оксидов $\text{BaCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ были приготовлены образцы с

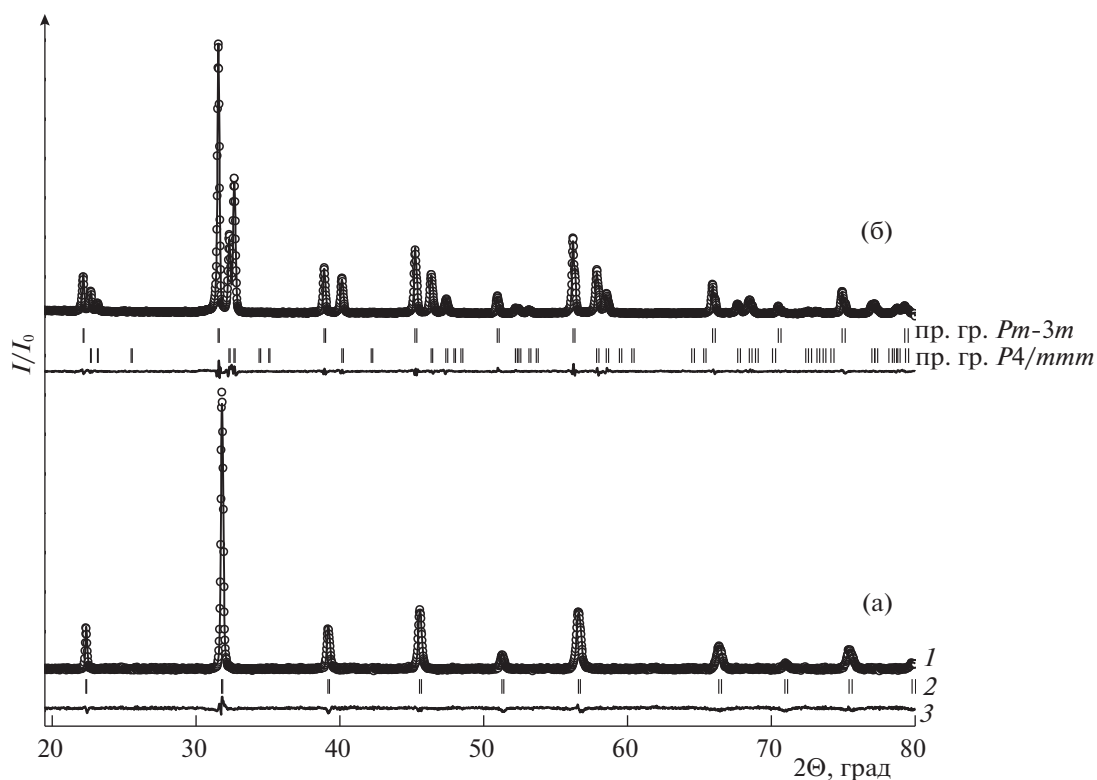


Рис. 4. Рентгенографические данные для $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ с $x = 0.8$ и $y = 0.8$ (а) и $x = 0.7$ и $y = 0.3$ (б), обработанные по методу Ритвелда. Точки – данные эксперимента, 1 – теоретический спектр; 2 – местоположение максимумов с разрешенным набором индексов Миллера (hkl); 3 – разница между экспериментальными данными и теоретической кривой.

$y = 0.55$ и 0.85 . Согласно данным РФА, оба гомогенизированных образца были двухфазными; их фазовый состав соответствовал результатам, представленным в [34]. Значения областей гомогенности и тип структуры оксидов, образующих-

ся в рассмотренных рядах, приведены в табл. 4. Из рис. 6 видно, что уменьшение концентрации неодима от 0.4 до 0.1 приводит к увеличению растворимости кобальта вследствие взаимного влияния изменения содержания кислорода и средней степени окисления $3d$ -металлов в оксидах.

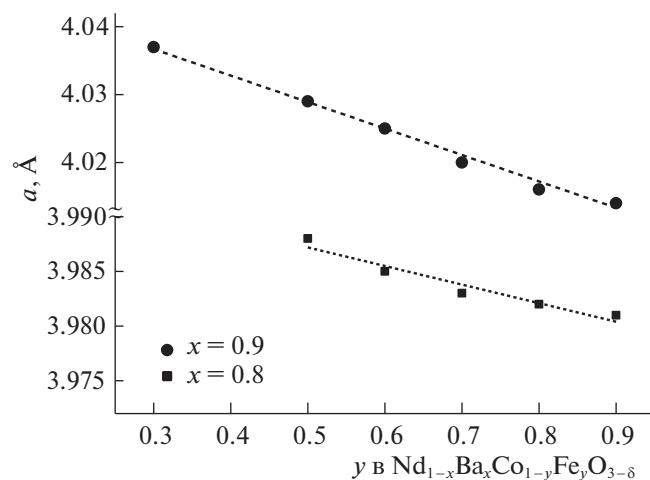


Рис. 5. Концентрационные зависимости параметров элементарных ячеек твердых растворов $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$.

Кислородная нестехиометрия оксидов $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$

На рис. 7 демонстрируются температурные зависимости содержания кислорода в твердых растворах $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ с $0.7 \leq x \leq 0.9$ и $y = 0.7$ и $x = 0.8$ и $0.5 \leq y \leq 0.9$. Отметим, что при фиксированном содержании железа ($y = 0.7$) и постепенном замещении неодима на барий содержание кислорода в образцах существенно уменьшается (табл. 5). Это связано с тем, что внедряемый в А-подрешетку перовскита Ba^{2+} становится акцептором электронов (Ba'_{Nd} по номенклатуре Крёгера–Винка), что способствует образованию дополнительного количества положительно заряженных кислородных вакансий ($\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$) и/или электронных дырок (h), компенсирующих избыточный отрицательный заряд акцепторных дефектов. При постоянной концентрации неодима (1 –

Таблица 3. Параметры элементарных ячеек твердых растворов $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($0.6 \leq x \leq 0.9$), медленно охлажденных с 1373 К до комнатной температуры на воздухе (пр.гр. $Pm-3m$)

x	y	$a, \text{\AA}$	$V, \text{\AA}^3$	R -факторы, %		
				R_{Br}	R_f	R_p
0.6	0.9	3.934(1)	60.88(2)	0.291	0.203	8.00
0.7	0.9	3.951(1)	61.69(1)	0.237	0.213	8.27
	0.8	3.949(1)	61.58(1)	0.476	0.48	7.85
	0.7	3.949(1)	61.59(1)	1.21	0.898	9.7
0.8	0.9	3.981(1)	63.09(1)	0.536	0.597	6.30
	0.8	3.982(1)	63.14(1)	0.80	0.486	12.6
	0.7	3.983(1)	63.21(1)	1.49	1.32	8.05
	0.6	3.985(1)	63.32(1)	0.79	0.547	12.5
0.9	0.5	3.988(1)	63.45(1)	0.75	0.797	7.71
	0.9	4.014(1)	64.69(1)	1.26	1.25	10.2
	0.8	4.016(1)	64.78(1)	2.18	2.25	6.71
	0.7	4.020(1)	65.00(1)	0.94	0.924	10.2
	0.6	4.025(1)	65.22(1)	1.42	1.06	10.9
	0.5	4.029(1)	65.42(1)	0.785	0.561	7.55
	0.3	4.037(1)	65.80(1)	0.806	0.536	6.85

$x = 0.2$) и увеличении содержания железа содержание кислорода в оксидах возрастает. Это связано с тем, что железо как более электроположительный элемент по сравнению с кобальтом

($\text{EO}_{\text{Fe}} = 1.64$; $\text{EO}_{\text{Co}} = 1.7$ [36]) служит донором электронов ($\text{Fe}_{\text{Co}}^{\bullet}$) и, следовательно, препятствует образованию вакансий кислорода в структуре оксида. Поскольку средняя степень окисления

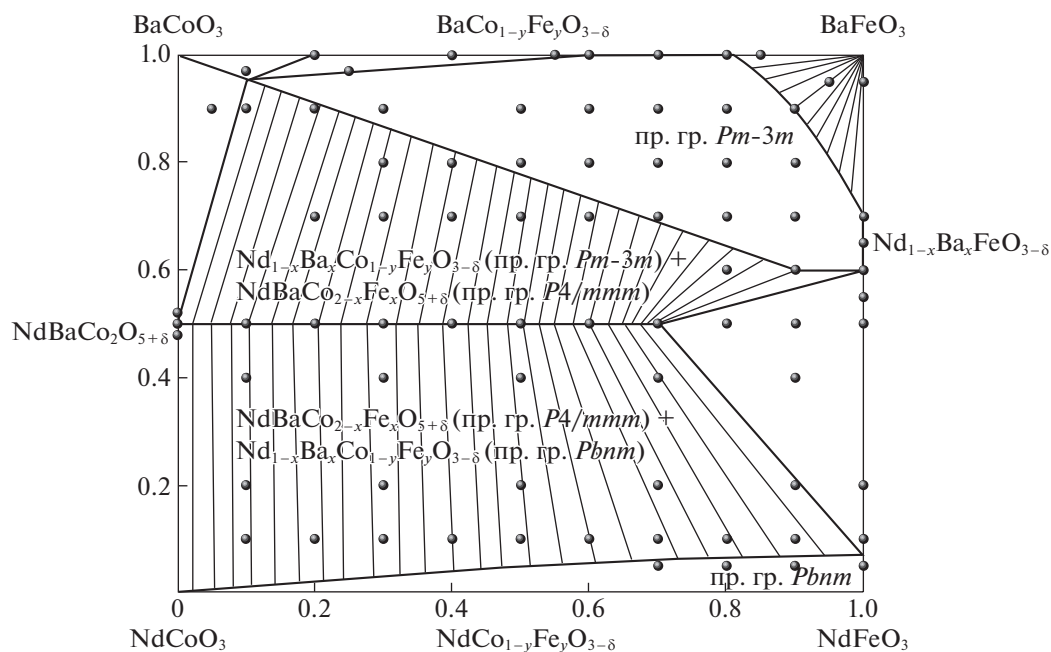
**Рис. 6.** Области стабильности твердых растворов $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$.

Таблица 4. Состав и структура стабильных оксидов, образующихся в квазидвойных системах

Система	Формула	Симметрия	Ссылка
$\text{NdCoO}_{3-\delta}-\text{BaCoO}_{3-\delta}$	$\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$	Тетрагональная пр. гр. $P4/mmm$	[35]
$\text{NdFeO}_{3-\delta}-\text{BaFeO}_{3-\delta}$	$\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ с $0.0 \leq x \leq 0.5$ с $0.6 \leq x \leq 0.7$	Орторомбическая пр. гр. $Pnma$ Кубическая пр. гр. $Pm-3m$	[22]
$\text{NdCoO}_{3-\delta}-\text{NdFeO}_{3-\delta}$	$\text{NdCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ с $0.0 \leq y \leq 1.0$	Орторомбическая пр. гр. $Pbnm$	[29]
$\text{BaCoO}_{3-\delta}-\text{BaFeO}_{3-\delta}$	$\text{BaCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ с $x = 0.2$ с $0.6 \leq x \leq 0.8$	5Н-гексагональная пр. гр. $P-3m1$ Кубическая пр. гр. $Pm-3m$	[34]

3d-металлов больше 3+, то часть ионов 3d-металлов (кобальта и/или железа) должна находиться в степени окисления 4+. Логично предположить, что в первую очередь степень окисления будут повышать ионы более электроположительного элемента – железа, демонстрируя переменную степень окисления $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$. Аналогичные выводы были сделаны при рассмотрении родственной системы $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ [37, 38]. Используя условие электронейтральности и значения содержания кислорода в твердых растворах $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ при комнатной температуре на воздухе, несложно рассчитать содержание ионов железа в различных степенях окисления Fe^{3+} и Fe^{4+} (табл. 5). Увеличение концентрации железа незначительно увеличивает со-

держание кислорода в твердых растворах $\text{Nd}_{0.2}\text{Ba}_{0.8}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$, однако оказывает большее влияние на соотношение 3d-металлов в различных степенях окисления. С ростом содержания введенного железа средняя степень окисления 3d-металлов и доля ионов Fe^{4+} заметно увеличиваются.

Термические свойства оксидов
 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$

Зависимости относительного линейного расширения $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.8; 0.9$ и $y = 0.7; 0.9$) от температуры в интервале 298–1373 К на воздухе, полученные в режиме нагревания и охлаждения, полностью совпадают. На рис. 8 пред-

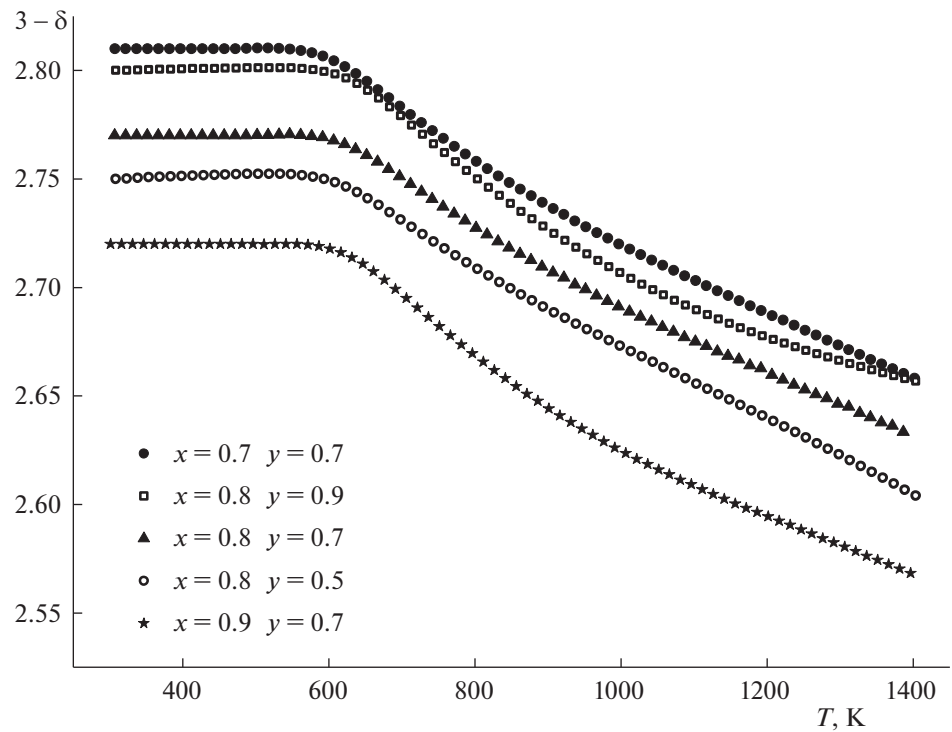


Рис. 7. Зависимости изменения содержания кислорода в оксидах $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ от температуры на воздухе.

Таблица 5. Содержание кислорода, средняя степень окисления 3d-металлов (z_{Me}), средняя степень окисления ионов железа (z_{Fe}) и химическая формула твердых растворов $Nd_{1-x}Ba_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ при 298 К на воздухе

x	y	$3 - \delta$	z_{Me}	z_{Fe}	Формула
0.7	0.7	2.81 ± 0.01	3.32	3.46	$Nd_{0.3}Ba_{0.7}Co_{0.3}^{3+}Fe_{0.38}^{3+}Fe_{0.32}^{4+}O_{2.81}$
0.8	0.9	2.80 ± 0.01	3.40	3.44	$Nd_{0.2}Ba_{0.8}Co_{0.1}^{3+}Fe_{0.5}^{3+}Fe_{0.4}^{4+}O_{2.8}$
0.8	0.7	2.77 ± 0.01	3.34	3.48	$Nd_{0.2}Ba_{0.8}Co_{0.3}^{3+}Fe_{0.36}^{3+}Fe_{0.34}^{4+}O_{2.77}$
0.8	0.5	2.75 ± 0.01	3.30	3.60	$Nd_{0.2}Ba_{0.8}Co_{0.5}^{3+}Fe_{0.2}^{3+}Fe_{0.3}^{4+}O_{2.75}$
0.9	0.7	2.72 ± 0.01	3.34	3.48	$Nd_{0.1}Ba_{0.9}Co_{0.3}^{3+}Fe_{0.36}^{3+}Fe_{0.34}^{4+}O_{2.72}$

ставлены кривые $\Delta L/L_0 = f(T)$, полученные в режиме охлаждения. Характер зависимостей термического расширения оксидов $Nd_{1-x}Ba_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$, имеет заметный изгиб вблизи 700 К и аналогичен наблюдаемому в родственных системах $Ln_{1-x}M_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ ($Ln = PЗЭ$, $Me = Sr, Ba$) [15, 37, 38]. Поэтому зависимости относительно удлинения керамических брусков исследованных оксидов были обработаны двумя линейными участками. На низкотемпературном участке до 700 К содержание кислорода в оксидах $Nd_{1-x}Ba_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ остается практически неизменным, и вклад в относительное удлинение образцов вносит только термическая составляющая, связанная с колебанием атомов в узлах кристаллической решетки. Дальнейшее повышение температуры приводит к значительному увеличению наклона зависимостей $\Delta L/L_0 = f(T)$, что соответствует появлению второго вклада, называемого “химическим расширением”. Появление этого второго вклада связано с выходом кислорода из кристаллической решетки оксидов и, как следствие, уменьшением средней степени окисления 3d-металлов. Значения линейных коэффициентов термического расширения (ЛКТР) в двух температурных интервалах приведены в табл. 6. Отметим, что при $T < 700$ К значение ЛКТР в пре-

делах ошибки не зависит от состава твердого раствора $Nd_{1-x}Ba_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ и составляет в среднем $14.2 \times 10^{-6} K^{-1}$. В высокотемпературном интервале 700–1373 К величина КТР мало зависит от содержания железа, но заметно возрастает с увеличением концентрации введенного бария от $23.2 \times 10^{-6} K^{-1}$ до $26.2 \times 10^{-6} K^{-1}$. Это хорошо коррелирует с заметно большим влиянием концентрации бария на содержание кислорода по сравнению с влиянием на него изменения соотношения кобальта и железа. В предположении того, что термическая составляющая, связанная с колебаниями атомов решетки, при $T > 700$ К имеет тот же линейный характер, из общих зависимостей $\Delta L/L_0$ были вычленены химические составляющие расширения $(\Delta L/L_0)_{хим}$ (см. врезку рис. 8).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сложные оксиды $Nd_{1-x}Ba_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ в зависимости от содержания бария, замещающего неодим, кристаллизуются в орторомбически искаженной перовскитоподобной ($x = 0.05$, пр. гр. *Pbnm*), кубической ($0.6 \leq x \leq 0.9$, пр. гр. *Pm-3m*) ячейке или структуре двойного слоистого перовскита $NdBaCo_{2-x}Fe_xO_{5+\delta}$ ($0.0 \leq x \leq 1.4$, пр. гр. *P4/mmm*). Показано, что область гомогенности, связанная с нарушением стехиометрии по Nd и Ba, в структуре двойного перовскита пренебрежимо мала. Изменения параметров элементарных ячеек кубических оксидов $Nd_{1-x}Ba_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ при изменении содержания железа в большей степени связано с изменением степени окисления ионов 3d-металлов, а при изменении содержания бария — с размерным эффектом. В температурном интервале 298–1373 К на воздухе содержание кислорода в оксидах $Nd_{1-x}Ba_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ уменьшается с увеличением концентрации бария и/или кобальта в образцах. Рассчитанные значения коэффициентов термического расширения $Nd_{1-x}Ba_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ ($0.8 \leq x \leq 0.9$ и $0.7 \leq y \leq 0.9$) в интервале 298–700 К на воздухе мало зависят от состава твердого раствора и существенно возрас-

Таблица 6. Значения линейных коэффициентов термического расширения (ЛКТР) оксидов $Nd_{1-x}Ba_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ на воздухе

x	y	T, K	$\alpha_p \times 10^6, K^{-1}$	R^2
0.8	0.9	300–700	14.5 ± 0.1	0.99729
		700–1373	23.2 ± 0.1	0.99995
0.8	0.7	300–700	14.4 ± 0.1	0.9957
		700–1373	23.8 ± 0.1	0.99917
0.9	0.9	300–700	14.2 ± 0.1	0.99743
		700–1373	26.0 ± 0.1	0.9997
0.9	0.7	300–700	13.5 ± 0.1	0.99809
		700–1373	26.2 ± 0.1	0.99967

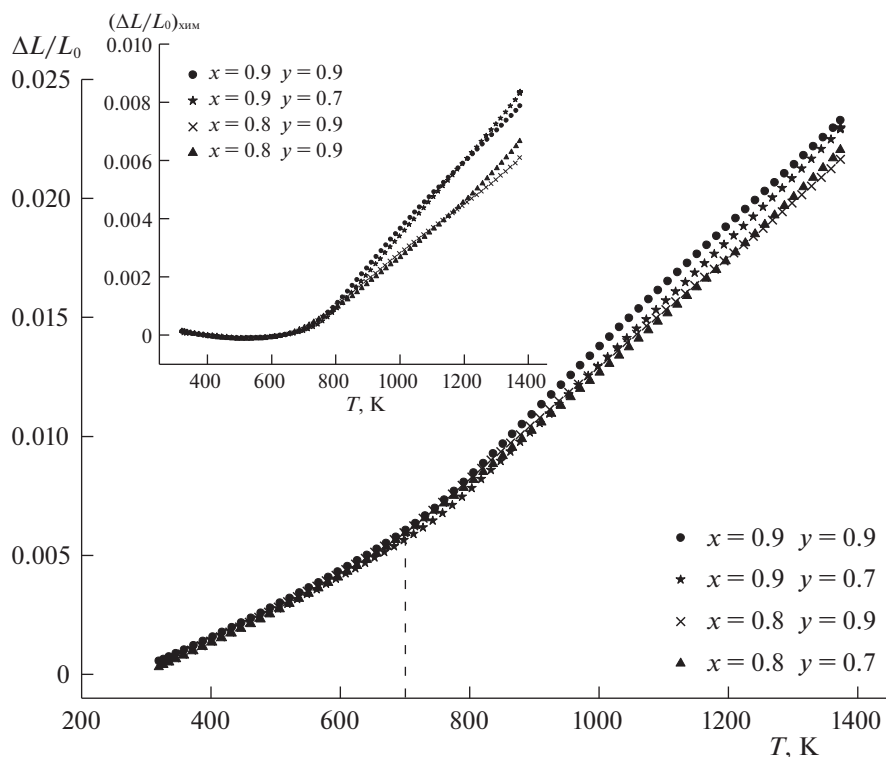


Рис. 8. Зависимости относительного линейного расширения $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ от температуры на воздухе. На врезке зависимости химического расширения оксидов $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ от температуры на воздухе.

тают с увеличением концентрации бария в интервале 700–1373 К.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение № 075-15-2019-1924).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Maignan A., Martin C., Pelloquin D. et al. // J. Solid State Chem. 1999. V. 142. P. 247.
- Anderson P.S., Kirk C.A., Knudsen J. et al. // Solid State Sci. 2005. V. 7. P. 1149.
- Pralong V., Caignaert V., Herbert S. et al. // Solid State Ionics. 2006. V. 177. P. 1879.
- Аксенова Т.В., Гаврилова Л.Я., Цветков Д.С. и др. // Журн. физ. химии. 2011. Т. 85. № 3. С. 493.
- Kim J.H., Manthiram A. // J. Electrochem. Soc. 2008. V. 155. P. B385.
- Jarry A., Luetkens H., Pashkevich Y.G. et al. // Phys. B. 2009. V. 404. P. 765.
- Zhao L., He B., Zhiqin X. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2010. V. 35. P. 753.
- Burley J.C., Mitchel J.F., Short S. et al. // J. Solid State Chem. 2003. V. 170. P. 339.
- Donazzi A., Pelosato R., Cordaro G. et al. // Electrochim. Acta. 2015. V. 182. P. 573.
- Karen P., Woodward P.M. // J. Mater. Chem. 1999. V. 9. P. 789.
- Karen P., Woodward P.M., Santhosh P.N. et al. // J. Solid State Chem. 2002. V. 167. P. 480.
- Kim Y.N., Kim J.-H., Manthiram A. // J. Power Sources. 2010. V. 195. P. 6411.
- Tsvetkov D.S., Ivanov I.L., Zuev A.Yu. // J. Solid State Chem. 2013. V. 199. P. 154.
- Volkova N.E., Gavrilova L.Ya., Cherepanov V.A. et al. // Ibid. 2013. V. 204. P. 219.
- Cherepanov V.A., Akse nova T.V., Gavrilova L.Ya. et al. // Solid State Ionics. 2011. V. 188. P. 53.
- Yan J., Jiang Sh., Song T. et al. // Biomass and Bioener. 2021. V.151. P. 106154.
- Sun L., Qin H., Wang K. et al. // Mater. Chem. Phys. 2011. V. 125. P. 305.
- Волкова Н.Е., Урусова А.С., Гаврилова Л.Я. и др. // Журн. общ. химии. 2016. Т. 86. № 8. С. 1258.
- Kundu A.K., Mychinko M.Yu., Caignaert V. et al. // J. Solid State Chem. 2015. V. 231. P. 36.
- Volkova N.E., Lebedev O.I., Gavrilova L.Ya. et al. // Chem. Mater. 2014. V. 26. № 21. P. 6303.
- Kundu A.K., Lebedev O.I., Volkova N.E. et al. // J. Mater. Chem. C. 2015. V. 3. № 21. P. 5398.
- Akse nova T.V., Volkova N.E., Maignan A., Cherepanov V.A. // J. Am. Cer. Soc. 2022. V. 105. № 5. P. 3601.

23. Jiang L., Li F., Wei T. et al. // *Electrochim. Acta*. 2014. V. 133. P. 364.
24. Sun J., Liu X., Han F. et al. // *Solid State Ionics*. 2016. V. 288. P. 54.
25. Yi K., Sun L., Li Q. et al. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2016. V. 41. P. 10228.
26. Meng F., Xia T., Wang J. et al. // *J. Power Sources*. 2015. V. 293. P. 741.
27. Jiang X., Xu Q., Shi Y. et al. // *J. Power Sources*. 2014. V. 39. P. 10817.
28. Dong F., Ni M., Chen Y. et al. // *J. Mater. Chem. A*. 2014. V. 2. P. 20520.
29. Аксенова Т.В., Элкалаши Ш.И., Урусова А.С., Черепанов В.А. // *Журн. неорганической химии*. 2017. Т. 62. № 8. С. 1092.
30. Knížek K., Hejtmánek J., Jiráček Z. et al. // *Phys. Rev. B*. 2009. V. 79. P. 134103.
31. Scherrer B., Harvey A.S., Tanasescu S. et al. // *Phys. Rev. B*. 2011. V. 84. P. 085113.
32. Raccach P.M., Goodenough J.B. // *Phys. Rev.* 1967. V. 155. № 3. P. 932.
33. Shannon R.D. // *Acta Cryst. A*. 1976. V. 32. № 5. P. 751.
34. Volkova N.E., Bazueva M.V., Aisarinova D.T. et al. // *J. Alloys Compd.* 2021. V. 860. P. 158438.
35. Gavrilova L.Ya., Aksenova T.V., Volkova N.E. et al. // *J. Solid State Chem.* 2011. V. 184. P. 2083.
36. Lide D.R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 87th edition, Taylor and Francis, CRC Press, 2007.
37. Elkalashy Sh.I., Aksenova T.V., Urusova A.S., Cherepanov V.A. // *Solid State Ionics*. 2016. V. 295. P. 96.
38. Elkalashy Sh.I., Gilev A.R., Aksenova T.V. et al. // *Ibid.* 2018. V. 316. P. 85.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ,
СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 548.73 + 54-165.3

ЩЕЛОЧНАЯ КАРБОНИЗАЦИЯ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА ДЛЯ
ПОЛУЧЕНИЯ МИКРОПОРИСТОГО УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА

© 2023 г. М. Н. Ефимов^{а,*}, Н. А. Жилыева^а, Д. Г. Муратов^а, А. А. Васильев^а,
А. А. Юшкин^а, Г. П. Карпачева^а

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

*e-mail: efimov@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 21.04.2022 г.

После доработки 07.06.2022 г.

Принята к публикации 10.06.2022 г.

Предложен метод синтеза активированного углеродного материала (АУМ) на основе полиакрилонитрила (ПАН) путем активации гидроксидом калия под действием ИК-нагрева. Представлены два подхода к процессу химической активации полимерного прекурсора, а именно формирование АУМ на основе ПАН предварительно термообработанного при 200°C или карбонизированного при 700°C путем пропитки водным раствором щелочи с последующим нагревом до 800°C. Применение ИК-излучения позволяет проводить нагрев со скоростью 50 К/мин и сократить время выдержки при заданной температуре до 2 мин. Изучена зависимость удельной поверхности и пористости АУМ от условий синтеза. Показано, что предложенные подходы приводят к формированию АУМ с удельной площадью поверхности 1091 и 2121 м²/г соответственно.

Ключевые слова: активированный углерод, полиакрилонитрил, ИК-нагрев, микропористый материал, химическая активация

DOI: 10.31857/S0044453723010077, **EDN:** BVPDEA

Наметившийся в последние годы повышенный интерес к углеродным материалам обусловлен, главным образом, наличием у них комплекса ценных физико-химических свойств, таких как электропроводность, термостойкость, сорбционная активность и др. В настоящее время известны различные типы углеродных наноматериалов (волокна, графен, наноалмазы, нанотрубки и др.), играющих значительную роль в материаловедении [1–3]. Активированные углеродные материалы (АУМ) занимают особое место среди большого разнообразия углеродных материалов благодаря возможности их применения в широком спектре научных и промышленных областей. Одной из основных особенностей АУМ является высокая удельная площадь поверхности, благодаря чему АУМ считаются перспективными для использования в качестве адсорбентов при очистке газовых и водных сред [4, 5], углеродных материалов для накопителей энергии [6, 7], носителей катализаторов множества химических реакций [8, 9]. Таким образом, поиск эффективных методов получения АУМ с контролируемыми и заданными свойствами является важной задачей.

Как правило, АУМ получают из натурального сырья, такого как древесина [10, 11], растительные волокна [12], сельскохозяйственные отходы

[13] и др., или из полимеров: природных [14, 15] и синтетических [16–18]. Природные прекурсоры выбираются исследователями в качестве перспективных гораздо чаще из-за их низкой стоимости, экологичности и доступности источников в отходах сельско- и лесохозяйственного производства. Для получения высокопористого материала углеродсодержащий прекурсор смешивают с химическими активирующими агентами, такими как щелочь (KOH, LiOH, NaOH), соль (K₂CO₃, ZnCl₂) или кислота (H₃PO₄, H₂SO₄) или пропитывают ими с последующей высокотемпературной обработкой.

В последние годы наблюдается рост интереса к получению активированных углеродных материалов на основе синтетических полимеров [19–21]. Преимуществом синтетических полимеров является возможность путем регулирования структуры управлять свойствами синтезируемого материала. В результате АУМ на основе пиролизированных полимеров представляют собой высокопористые материалы с хорошо контролируемыми свойствами. Для множества применений используются АУМ, отличающиеся структурой, пористостью, наличием функциональных групп, электро- и теплопроводностью и т.д. Особый интерес представляют результаты, полученные с АУМ на ос-

нове полиакрилонитрила (ПАН) [20, 22, 23]. ПАН — известный синтетический органический полимер с линейной формулой $(C_3H_3N)_n$, широко используемый в качестве прекурсора углеродных материалов (порошков, волокон) благодаря низкой стоимости и крупномасштабному производству. Наличие азота в структуре карбонизированного полимера можно рассматривать как дополнительное преимущество. Одним из способов модификации структуры углеродных материалов является включение в нее гетероатомов, который обеспечивает необходимое регулирование электрофизических и адсорбционных свойств. Атомы азота, а также кислорода, серы, бора являются перспективными легирующими агентами для повышения электропроводности и других важных параметров материалов, используемых для запаса энергии. На сегодняшний день азот-допированные углеродные материалы интенсивно исследуются для применения в качестве электродных материалов для суперконденсаторов [24–27]. Существует два подхода к допированию азотом углеродной структуры: пост-обработка АУМ источником азота или использование насыщенных азотом углеродсодержащих прекурсоров. Исходя из этого, ПАН можно считать подходящим полимером для изготовления АУМ, допированного азотом.

На основе ПАН возможно получение АУМ с удельной площадью поверхности более $2000 \text{ м}^2/\text{г}$. В большинстве исследований в качестве прекурсора используются стабилизированные карбонизированные ПАН-волокна [27–29]. Помимо этапа формирования полимерных волокон значительное время тратится на процессы их карбонизации и активации. Эти этапы обычно занимают от 30 мин до нескольких часов для проведения термической обработки прекурсоров [14, 30, 31]. В данной работе предложен способ получения АУМ путем активации ПАН, предварительно термообработанного под действием ИК-излучения. Применение ИК-излучения в качестве источника нагрева позволяет значительно сократить время карбонизации и активации, а также легко может быть применено к любому другому полимеру.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез полиакрилонитрила

ПАН ($M_n = 85900$, $M_w = 224700$, $M_w/M_n = 2.62$) был синтезирован в водной среде в присутствии окислительно-восстановительной системы из пероксодисульфата аммония $((NH_4)_2S_2O_8)$ и дитионита натрия $(Na_2S_2O_4)$ в качестве инициаторов. Для этого в колбу Эрленмейера, содержащую 300 мл бидистиллированной воды последовательно добавляли серную кислоту и мономер: $[H_2SO_4] =$

$= 1.9 \times 10^{-2} \text{ моль/л}$, $[акрилонитрил] = 1.27 \text{ моль/л}$. Инициаторы добавляли одновременно в концентрациях: $[(NH_4)_2S_2O_8] = 1.96 \times 10^{-3} \text{ моль/л}$, $[Na_2S_2O_4] = 0.84 \times 10^{-3} \text{ моль/л}$. Колбу взбалтывали и помещали в термостат на 40 мин при 60°C . Затем к имеющейся эмульсии добавляли раствор 100 мл воды, содержащий серную кислоту и мономер в концентрациях: $[H_2SO_4] = 1.9 \times 10^{-2} \text{ моль/л}$, $[акрилонитрил] = 1.98 \text{ моль/л}$, после чего реакция продолжалась в течение 4 ч.

Получение углеродного материала

Термообработку образцов (использовали 1 г полимера для каждого образца) проводили в лабораторной ИК-печи [32], обеспечивающей температуру нагрева до 900°C в атмосфере азота. В качестве источника излучения использовались галогенные лампы КГ-220 (общая мощность 24 кВт), длина волны излучения которых находится в области 0.9–1.2 мкм. Образцы помещались в графитовый контейнер. Интенсивность ИК-излучения контролировалась по температуре нагрева образца, измеряемой хромель-алюмелевой термопарой. Скорость нагрева составляла 50 К/мин .

Перед активацией были получены две серии образцов термообработанного ПАН. Первая серия образцов — на воздухе при 200°C в течение 20 мин. Вторая серия образцов — на воздухе при 200°C с выдержкой 20 мин с последующей термообработкой при 700°C в течение 2 мин в атмосфере азота.

Образцы АУМ были получены путем активации термообработанного при 200 или 700°C ПАН. Для этого соответствующие образцы (по 0.4 г) пропитывали 4% водным раствором гидроксида калия при массовом соотношении образцов: $KOH = 1$. Суспензию обрабатывали ультразвуком (Мелфиз) в течение 1 мин, после чего выдерживали ее в течение суток. Затем суспензию сушили до постоянного веса в вакуумном шкафу при 120°C . Высушенный порошок подвергали термообработке при заданной температуре в интервале $600\text{—}900^\circ\text{C}$ в атмосфере азота при выдержке 2 мин. Полученный АУМ промывали бидистиллированной водой до нейтрального pH.

Схема получения материалов, представленная на рис. 1, описывает два типа АУМ: на основе предварительно термообработанного при 200°C (рис. 1а) и карбонизированного при 700°C (рис. 1б) ПАН. Образцы обозначены как ИК-ПАН-а-х-у, где х — температура предварительной ИК-обработки, а у — температура ИК-активации.

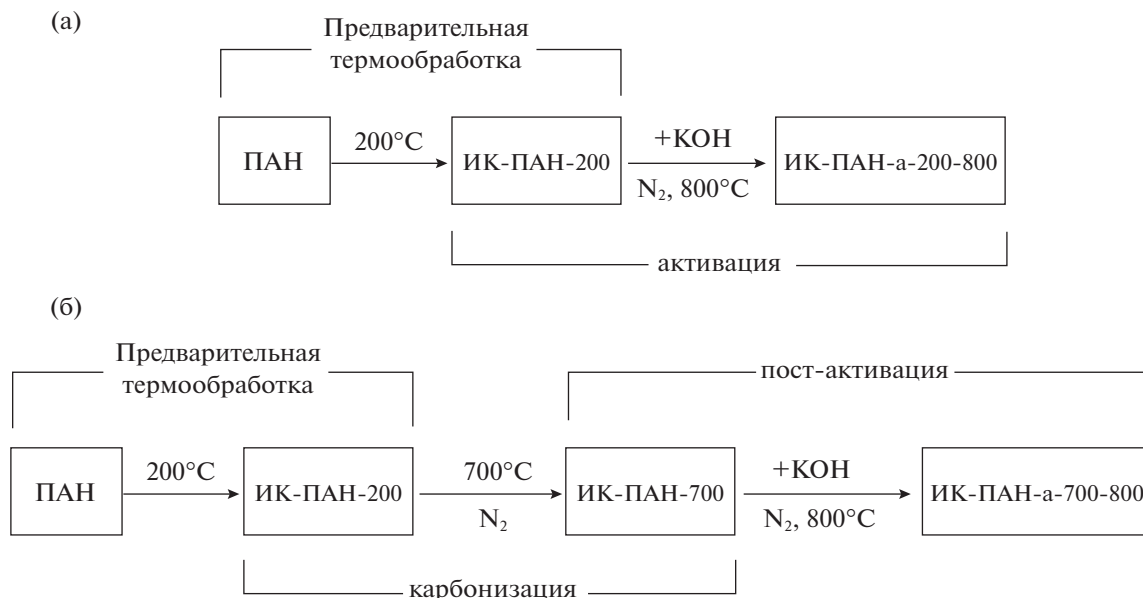


Рис. 1. Схема получения АУМ активацией ПАН, карбонизованного при 700°C (а), и предварительно термообработанного при 200°C (б).

Исследование структуры АУМ

ИК-спектры образцов в диапазоне 400–4000 см^{−1} записывали на ИК-Фурье спектрометре IFS 66v Bruker. Запись ИК-спектров в режиме отражения от поверхности (ATR) проводилась на ИК-микроскопе HYPERION-2000, сопряженном с инфракрасным фурье-спектрометром.

Микрофотографии сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) были получены с помощью микроскопа Zeiss NVision 40.

Удельную площадь поверхности определяли методом Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) по адсорбции N₂ при −196°C с помощью прибора ASAP-2020N (Micromeritics Co, США).

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре “Дифрей-401” с фокусировкой Брэгга–Брентано, используя CrK_α-излучение в непрерывном режиме.

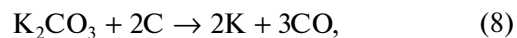
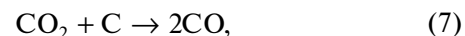
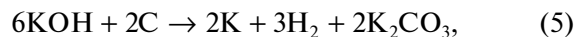
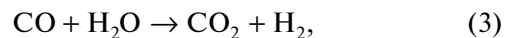
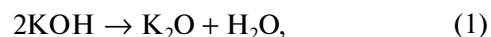
Спектры комбинационного рассеяния (КР) регистрировали на микроскопе Bruker “Senterra II” с использованием излучения с длиной волны 532 нм и мощностью 0.25 мВт.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Синтез микропористого углеродного материала осуществлялся путем химической активации ПАН в присутствии гидроксида калия в условиях ИК-нагрева. ИК-излучение, помимо высокой скорости нагрева, обеспечивает сокращение времени термообработки полимеров [33–35]. Выдержка при заданной температуре занимает всего несколько минут вместо продолжительных про-

цессов со временем выдержки от 30 мин [22, 29]. Следует отметить, что в данной работе рассматривается АУМ на основе порошка ПАН, а не используемых в большинстве работ углеродных волокон [20, 36]. Это позволяет уменьшить количество стадий приготовления высокопористого АУМ и снизить загрязнение окружающей среды, убрав из процесса растворитель, необходимый для формирования ПАН волокон (диметилформамид, диметилацетамид, диметилсульфоксид).

При активации углеродного материала могут протекать следующие реакции [2]:



Взаимодействие калийсодержащих реагентов с формирующейся в процессе пиролиза углеродной структурой материала приводит к образованию моно- и диоксида углерода. Вследствие этого атомы углерода покидают образующийся материал, и образуются поры.

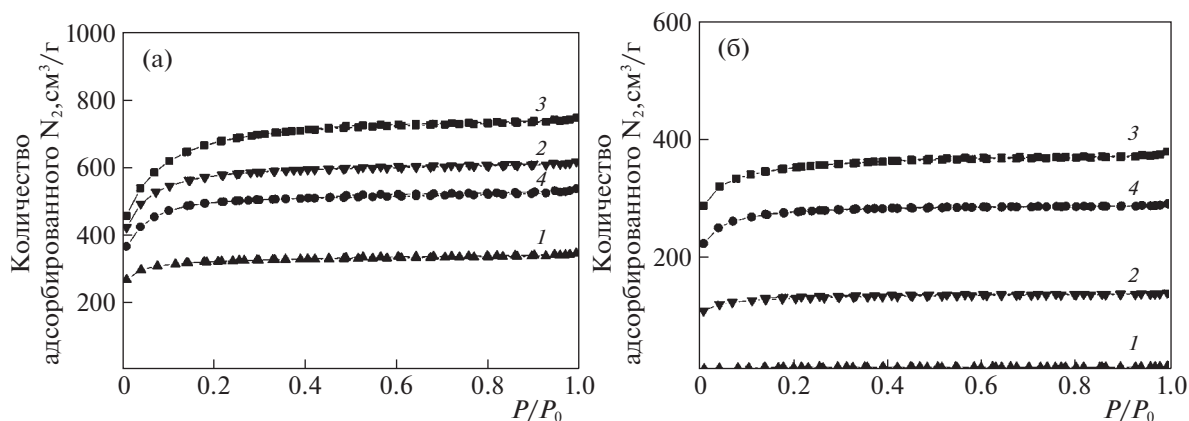


Рис. 2. Изотермы адсорбции-десорбции азота для образцов АУМ, полученных на основе ПАН, предварительно обработанного при 200°C (а) и карбонизованного при 700°C (б). Температура активации 1 – 600, 2 – 700, 3 – 800, 4 – 900°C.

Изотермы адсорбции-десорбции азота (рис. 2) образцов АУМ на основе ИК-ПАН-200 и ИК-ПАН-700, активированных при различных температурах, относятся к первому типу кривых согласно классификации IUPAC. Данные кривые, описывающие адсорбцию микропористыми твердыми телами (активированный уголь, молекулярные цеолиты), характеризуются резкой адсорбцией при малых относительных давлениях с последующим выходом на плато. Изотермы почти не имеют “хвостов” при высоких давлениях, соответствующих мезопорам.

Данные о характеристиках пористости полученных образцов приведены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, максимальные площади удельной поверхности по БЭТ, составляющие 2121 и 1091 м²/г для предварительно обработанных при 200 (ИК-ПАН-200) и 700°C (ИК-ПАН-700) соответственно были достигнуты при температуре активации 800°C.

Большая площадь поверхности АУМ на основе предварительно обработанного ИК-ПАН-200 по сравнению с ИК-ПАН-700 объясняется тем,

что ИК-ПАН-200 не является карбонизованным продуктом. При этой температуре в инертной атмосфере протекает внутри- и межмолекулярная циклизация звеньев ПАН, приводящая к формированию лестничной структуры полимера с системой сопряженных двойных связей. На воздухе она сопровождается реакциями окисления и дегидрирования [37, 38]. В присутствии КОН может изменяться механизм формирования углеродного материала за счет того, что продукты пиролиза ПАН также взаимодействуют со щелочью. Тогда как для АУМ на основе ИК-ПАН-700 процесс активации во многом будет аналогичен активации, например, графита, поскольку графитоподобная структура ИК-ПАН-700 более устойчива к окислению, происходящему в результате реакций со щелочью и продуктами ее разложения.

Количество прореагировавшего углерода отражается в выходе АУМ по отношению к прекурзору (ИК-ПАН-200 или ИК-ПАН-700). Выход углеродного остатка после активации рассчитывали по формуле:

$$Y (\%) = (m_{\text{образец}}/m_0) \times 100,$$

где $m_{\text{образец}}$ – масса синтезированного образца; m_0 – начальная масса прекурсора (ИК-ПАН-200 или ИК-ПАН-700) или исходной навески полимера.

Как видно из табл. 1, выход АУМ на основе ИК-ПАН-200 примерно в два раза меньше, чем АУМ на основе ИК-ПАН-700 во всем диапазоне температур активации. Наименьший выход АУМ наблюдался после активации при 800°C, что соответствует максимальной величине удельной площади поверхности. Выход составил 50 и 32% для прекурсоров ИК-ПАН-700 и ИК-ПАН-200 соответственно.

Химические связи на поверхности АУМ изучали методом ИК-фурье-спектроскопии. ПАН, пи-

Таблица 1. Характеристики пористости и выход АУМ в зависимости от температуры активации

Образец	$S_{\text{ВЭТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_p, \text{ см}^3/\text{г}$	Выход, %
ИК-ПАН-а-700-600	44	0.02	97
ИК-ПАН-а-700-700	407	0.21	78
ИК-ПАН-а-700-800	1091	0.58	50
ИК-ПАН-а-700-900	858	0.45	57
ИК-ПАН-а-200-600	989	0.53	58
ИК-ПАН-а-200-700	1780	0.94	37
ИК-ПАН-а-200-800	2121	1.14	32
ИК-ПАН-а-200-900	1540	0.81	37

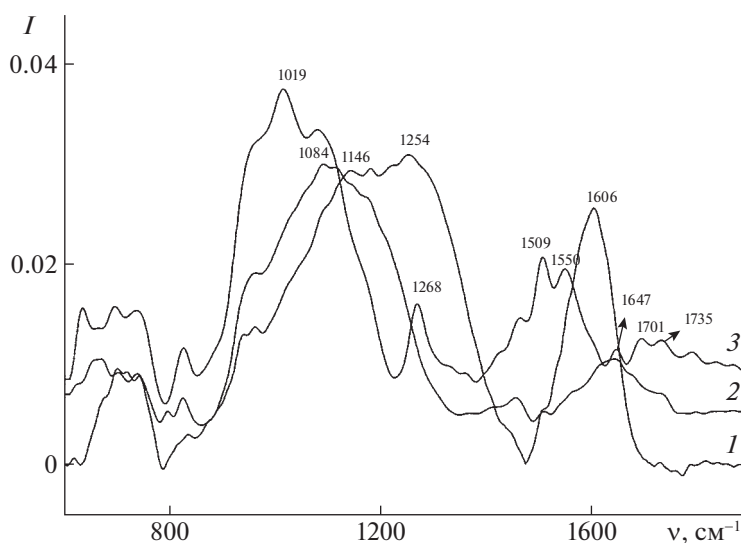


Рис. 3. ИК-спектры ИК-ПАН-700 (1), ИК-ПАН-а-700-800 (2) и ИК-ПАН-а-200-800 (3).

ролизированный при 700°C (рис. 3, кривая 1), имеет все характеристики сопряженных двойных связей с большой долей —C=N—C=N— связей (1606, 1254 см^{-1}). Широкая расщепленная полоса в области 1146 см^{-1} указывает на наличие связей C—O , сопряженных с несколькими связями —C=N—C=N— .

Активация этого образца при 800°C в присутствии КОН (рис. 3, кривая 2) вызывает значительное уменьшение содержания сопряженных двойных связей и появление окисленных групп типа C—O—C (1084 см^{-1}). Ширина полосы и ее расщепление указывают на то, что группа C—O—C образуется как с участием двух sp^3 -гибридизованных атомов углерода, так и атомов углерода с гибридизацией sp^3 и sp^2 .

Образец ИК-ПАН-а-200-800 (рис. 3, кривая 3) характеризуется наиболее глубоким и неоднородным окислением. Широкая расщепленная интенсивная полоса в области 1019 см^{-1} относится к фрагменту C—O—C с sp^3 -гибридизованными атомами углерода. Также наблюдаются карбонильные C=O -группы (1701, 1735 см^{-1}), неконденсированные ароматические кольца (1509, 1559 см^{-1}) и изолированные двойные связи C=C (1647 см^{-1}).

Результаты элементного СНН-анализа показали, что присутствие КОН в процессе термообработки приводит к существенному снижению содержания азота в образцах (табл. 2). При этом образцы ИК-ПАН-а-200-800 характеризуются, помимо высокой удельной поверхности, и более высоким содержанием азота по сравнению с ИК-ПАН-а-700-800, что может быть важным, например, с точки зрения использования материалов в электрохимии. При этом, образцы ИК-ПАН-а-

200-800 содержат меньше углерода и, соответственно, больше кислорода, что согласуется с данными ИК-спектроскопии, подтверждающими более высокое содержание кислород-содержащих групп в этих материалах.

На рис. 4 представлены различия в морфологии образцов, синтезированных в различных условиях. СЭМ-изображения пиролизированного ПАН и АУМ на его основе показывают различие в морфологии поверхности до и после активации. Образец ИК-ПАН-700 (рис. 4а,б) характеризуется плотной глобулярной морфологией, унаследованной от полимера. На рис. 4в,г показано изменение морфологии этого образца после этапа активации (ИК-ПАН-а-700-800). Термообработка при 800°C в присутствии КОН приводит к формированию очень похожей морфологии.

По данным БЭТ-анализа (табл. 1) данный материал является микропористым. Микропоры, имеющие размеры до 2 нм, не видны на микрофотографиях из-за малых размеров и разрешения изображения. Таким образом, процесс пост-активации практически сохраняет морфологию неактивированного ИК-ПАН-700 и образует микропористый АУМ. Наблюдается резкое различие между ИК-ПАН-а-700-800 и ИК-ПАН-а-200-800. Активация прекурсора ИК-ПАН-200 приво-

Таблица 2. Элементный состав образцов, полученный методом СНН-анализа

Образец	N, %	C, %	H, %
ИК-ПАН-700	9.7	73.4	0.9
ИК-ПАН-а-700-800	0.9	93.1	0.2
ИК-ПАН-а-200-800	2.3	81.2	1.4

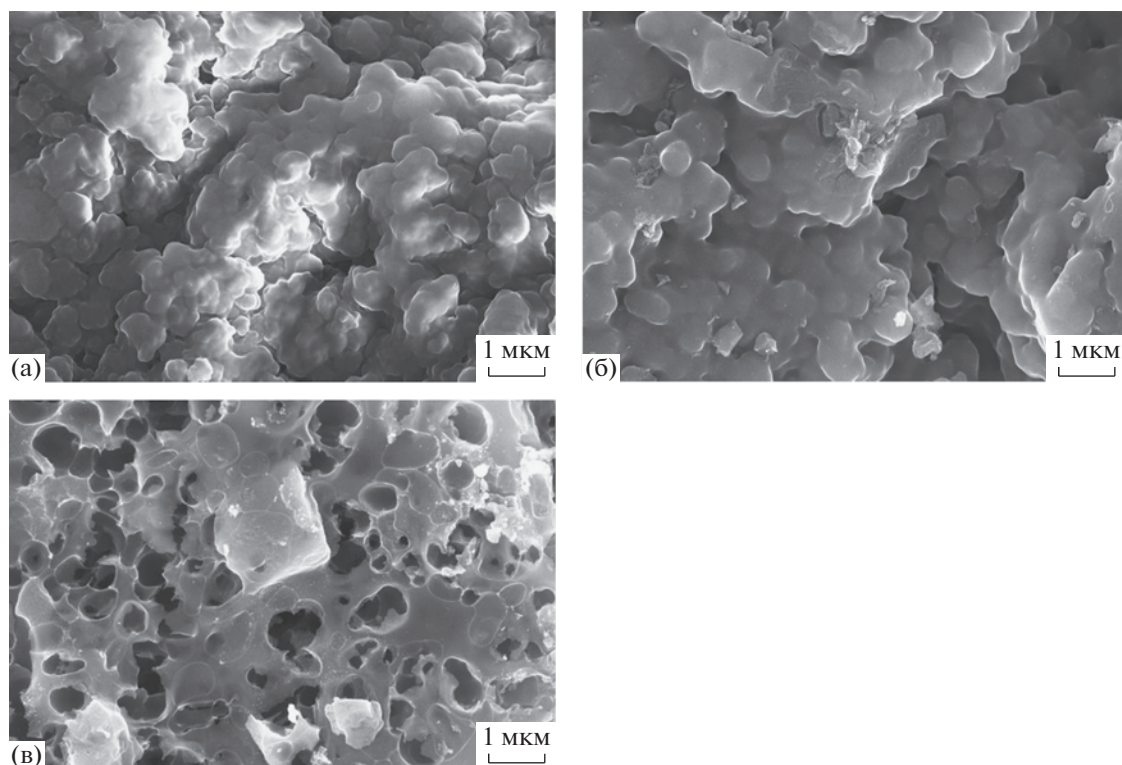


Рис. 4. СЭМ-изображения образцов ИК-ПАН-700 (а), ИК-ПАН-а-700-800 (б) и ИК-ПАН-а-200-800 (в).

дит к образованию губчатой морфологии с очень высокой пористостью. Поверхность представляет собой развитую систему сферических полостей размером 1 мкм с распределенными на их стенках мезо- и микропорами.

На рис. 5 приведены дифрактограммы образцов активированных и пиролизованного при 700°C образцов. РФА показал, что ИК-ПАН-700 имеет графитоподобную нанокристаллическую структуру (рис. 5, дифрактограмма 1). На дифрактограмме образца видны пики отражения от плоскостей (002) и (101) графита, расположенные при $2\theta \approx 39$ и 68° соответственно. Активация этого образца (ИК-ПАН-а-700-800) приводит к смещению этих пиков в сторону меньших углов (рис. 5, дифрактограмма 2). Также наблюдается уширение пика отражения от плоскости (002). Таким образом, формирование окисленной углеродной структуры и образование связей C—O—C по данным ИК-спектроскопии приводит к увеличению межплоскостного расстояния и смещению пиков в область малых углов. Кроме этого, ширина пика (101) отличается для карбонизованного (ИК-ПАН-700) и активированного (ИК-ПАН-а-700-800) образцов, что может свидетельствовать об уменьшении количества аморфной углеродной фазы в пост-активированном образце.

Образец ИК-ПАН-а-200-800 имеет более широкий пик отражения (101), а пик отражения от

плоскости (002) еще больше смещен в область малых углов, что указывает на более дефектную и окисленную структуру активированного образца. Термообработка ПАН инициирует протекание внутри- и межмолекулярных реакций, что при высоких температурах приводит к графитизации материала [38]. Формируются кристаллиты графита. Отличие результатов РФА для ИК-ПАН-а-200-800 объясняется образованием углеродной структуры, дефекты которой связаны с присутствием атомов кислорода. Присутствие активирующего агента препятствует прямым сшивкам и приводит к окислению углеродной структуры образца, что подтверждено данными ИК-спектроскопии.

На рис. 6 приведены КР-спектры образцов ИК-ПАН-700, ИК-ПАН-а-700-800 и ИК-ПАН-а-200-800. Спектр 1, соответствующий ИК-ПАН-700, имеет два отчетливых пика при 1353 и 1585 cm^{-1} , относящихся к полосам D и G соответственно. Полоса D отвечает за неупорядоченный углерод, в то время как полоса G вызвана вибрацией упорядоченного углерода. Для неактивированного ИК-ПАН-700 пики D и G характеризуются широкой формой и высокой интенсивностью “седла” между полосами D и G, что указывает на возможное высокое содержание аморфного углерода, но, учитывая соотношение

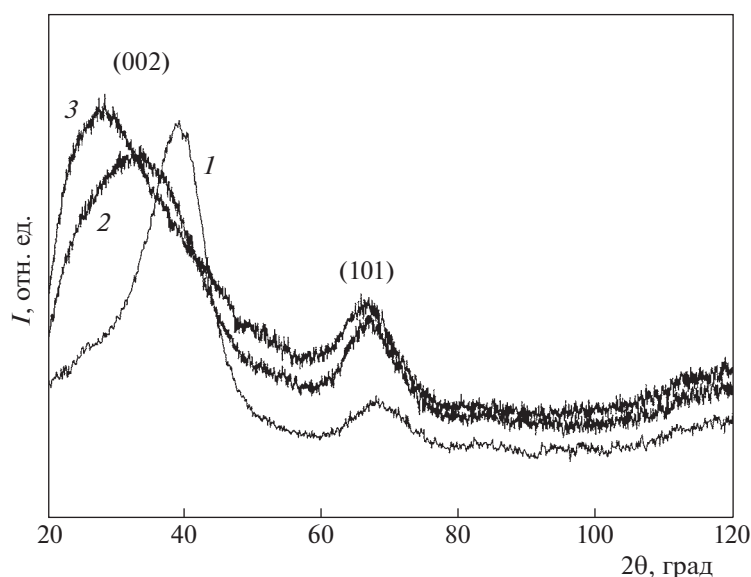


Рис. 5. Дифрактограммы образцов ИК-ПАН-700 (1), ИК-ПАН-а-700-800 (2) и ИК-ПАН-а-200-800 (3).

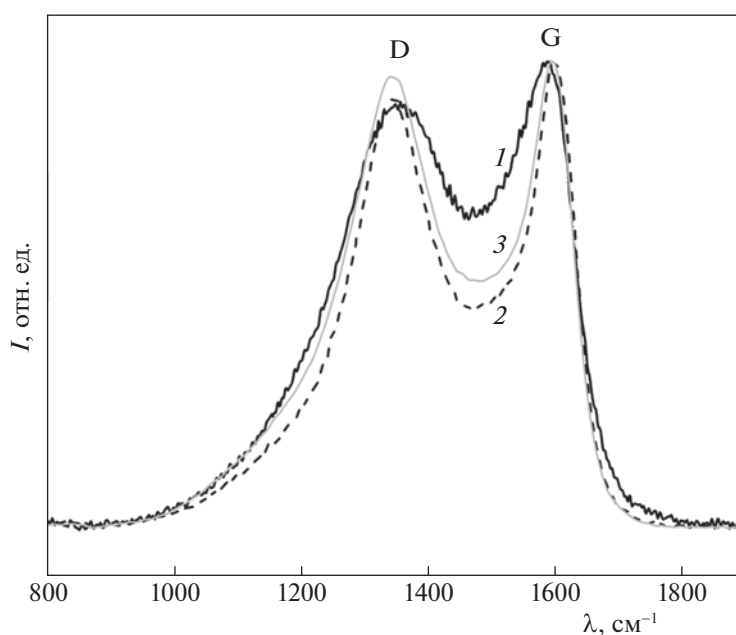


Рис. 6. КР-спектры образцов ИК-ПАН-700 (1), ИК-ПАН-а-700-800 (2) и ИК-ПАН-а-200-800 (3).

I_D/I_G (0.91) и данные РФА, можно сделать вывод о наличии нанокристаллической фракции.

КР-спектры активированных образцов отличаются от неактивированного. Так, полоса G смещается к 1598 см^{-1} для обоих активированных образцов. Подобное смещение указывает на формирование нанокристаллического графита [39]. Установлено, что процесс пост-активации ИК-ПАН-700 приводит к незначительному изменению соотношения I_D/I_G с 0.91 до 0.92. Сравнивая

КР-спектры ИК-ПАН-700 и его активированной версии ИК-ПАН-а-700-800, можно сделать вывод, что пост-активация карбонизированного ПАН приводит к уменьшению количества аморфного углерода, о чем свидетельствует уменьшение высоты “седла” между полосами D и G. Соотношение I_D/I_G также незначительно увеличивается для ИК-ПАН-а-200-800 и соответствует 0.93. Скорее всего, увеличение доли дефектов, о чем свидетельствует увеличение соотношения интенсивностей полос, связано с окисли-

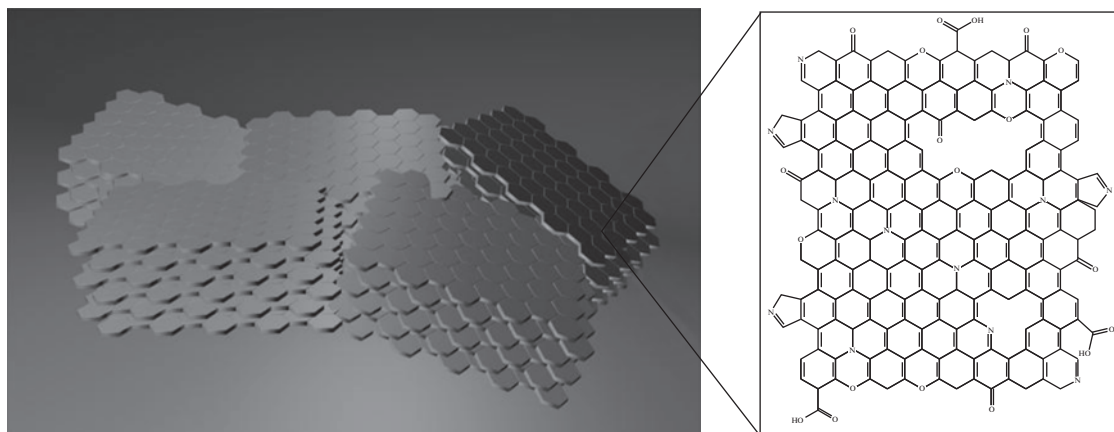


Рис. 7. Схема структуры синтезированных АУМ в виде графитоподобных кристаллитов (а) и строения одного слоя кристаллитов (б).

тельным процессом во время процедуры активации. КР-спектры этих активированных образцов весьма схожи со спектрами многослойного оксида графена [40].

Учитывая результаты исследований, полученные образцы АУМ можно описать как нанокристаллический углеродный материал, в котором графитоподобные кристаллиты разориентированы друг относительно друга (рис. 7). При этом графеновые слои таких кристаллитов имеют дефекты и обогащены кислородсодержащими функциональными группами.

Таким образом, путем карбонизации полиакрилонитрила в присутствии гидроксида калия в условиях ИК-нагрева были получены активированные углеродные материалы с микропористой структурой. Впервые было исследовано влияние температуры предварительной обработки и температуры активации на пористость и структурные характеристики АУМ, получаемых при ИК-нагреве. Были предложены два подхода к получению таких материалов, и показано существенное влияние температуры предварительной термообработки полимера на конечные структурные характеристики. Установлено, что оптимальной температурой активации является 800°C. Полученные активированные углеродные материалы на основе предварительно карбонизированного при 200°C и карбонизированного при 700°C ПАН имеют микропористые структуры и обладают чрезвычайно высокой удельной поверхностью 2121 и 1091 м²/г, соответственно, для температуры активации 800°C. Предложенный метод синтеза, обеспечивающий значительное сокращение времени активации до нескольких минут, позволяет получать высокопористые углеродные материалы, пригодные для использования в качестве суперконденсаторов, адсорбентов и носителей катализаторов. Этот метод может быть

использован для многих природных и синтетических полимеров.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-79-10260). В работе использовано оборудование Центра коллективного пользования “Новые нефтехимические процессы, полимерные композиты и адгезивы”. Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП “Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии” ИНХС РАН”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mochalin V.N., Shenderova O., Ho D., Gogotsi Y. // Nat. Nanotechnol. 2012. V. 7. P. 11. <https://doi.org/10.1038/nnano.2011.209>
2. Wang J., Kaskel S. // J. Mater. Chem. 2012. V. 22. P. 23710. <https://doi.org/10.1039/C2JM34066F>
3. Speranza G. // Nanomater. 2021. V. 11. P. 967. <https://doi.org/10.3390/nano11040967>
4. Lazarotto J.S., da Boit Martinello K., Georgin J. et al. // Chem. Eng. Res. Des. 2022. V. 180. P. 67. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2022.01.044>
5. Pui W.K., Yusoff R., Aroua M.K. // Rev. Chem. Eng. 2019. V. 35. P. 649. <https://doi.org/10.1515/revce-2017-0057>
6. Abalyaeva V.V., Efimov M.N., Efimov O.N. et al. // Electrochim. Acta. 2020. V. 354. P. 136671. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136671>
7. Zheng L., Li W.B., Chen J.L. // RSC Adv. 2018. V. 8. P. 29767. <https://doi.org/10.1039/C8RA04367A>
8. Efimov M.N., Mironova E.Y., Vasilev A.A. et al. // J. Environ. Chem. Eng. 2021. V. 9. P. 106429. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106429>
9. Iwanow M., Gärtner T., Sieber V., König B. // Beilstein J. Org. Chem. 2020. V. 16. P. 1188. <https://doi.org/10.3762/bjoc.16.104>

10. Mopoung S., Dejang N. // Sci. Rep. 2021. V. 11. P. 13948. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-93249-x>
11. Januszewicz K., Kazimierski P., Klein M. et al. // Mater. 2020. V. 13. P. 2047. <https://doi.org/10.3390/ma13092047>
12. Franco D.S.P., Georgin J., Netto M.S. et al. // Environ. Sci. Pollut. Res. 2022. V. 29. P. 31085. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-17846-z>
13. Cao Y., Wang K., Wang X. et al. // Electrochim. Acta. 2016. V. 212. P. 839. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.07.069>
14. Suhas Gupta V.K., Carrott P.J.M. et al. // Bioresour. Technol. 216 (2016) 1066–1076. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.05.106>
15. Wu Q., Liang D., Ma X. et al. // RSC Adv. 2019. V. 9. P. 26676. <https://doi.org/10.1039/C9RA04959B>
16. Munoz M., Kolb V., Lamolda A. et al. // Appl. Catal. B Environ. 2017. V. 218. P. 498. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.07.001>
17. Ma J., Liu J., Song J., Tang T. // RSC Adv. 2018. V. 8. P. 2469. <https://doi.org/10.1039/C7RA12733B>
18. Sevilla M., Valle-Vigón P., Fuertes A.B. // Adv. Funct. Mater. 2011. V. 21. P. 2781. <https://doi.org/10.1002/adfm.201100291>
19. Díez N., Sevilla M., Fombona-Pascual A., Fuertes A.B. // Batter. Supercaps. 2022. V. 5. P. e202100169. <https://doi.org/10.1002/batt.202100169>
20. Li K., Wang C. et al. // Res. Chem. Intermed. 2020. V. 46. P. 3459. <https://doi.org/10.1007/s11164-020-04156-1>
21. de Paula F.G.F., de Castro M.C.M., Ortega P.F.R. et al. // Microporous Mesoporous Mater. 2018. V. 267. P. 181. <https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2018.03.027>
22. Shen W., Zhang S., He Y. et al. // J. Mater. Chem. 2011. V. 21. P. 14036. <https://doi.org/10.1039/C1JM12585K>
23. Ma C., Bai J., Hu X. et al. // J. Environ. Sci. 2023. V. 125. P. 533. <https://doi.org/10.1016/J.JES.2022.03.016>
24. Podyacheva O.Y., Cherepanova S.V., Romanenko A.I. et al. // Carbon N. Y. 2017. V. 122. P. 475. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.06.094>
25. Podyacheva O.Y., Ismagilov Z.R. // Catal. Today. 2015. V. 249. P. 12. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.10.033>
26. Zhao L., Wang Y., Li W. // RSC Adv. 2016. V. 6. P. 90076. <https://doi.org/10.1039/C6RA17049H>
27. Wang Y., Fugetsu B., Wang Z. et al. // Sci. Rep. 2017. V. 7. P. 40259. <https://doi.org/10.1038/srep40259>
28. Gao L., Lu H., Lin H. et al. // Chem. Res. Chinese Univ. 2014. V. 30. P. 441. <https://doi.org/10.1007/s40242-014-4059-1>
29. Hsiao H.Y., Huang C.M., Hsu M.Y., Chen H. // Sep. Purif. Technol. 2011. V. 82. P. 19. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.08.006>
30. Marrakchi F., Ahmed M.J., Khanday W.A. et al. // Int. J. Biol. Macromol. 2017. V. 98. P. 233. <https://doi.org/10.1016/J.IJBIOMAC.2017.01.119>
31. Novais R.M., Caetano A.P.F., Seabra M.P. et al. // J. Clean. Prod. 2018. V. 197. P. 1137. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2018.06.278>
32. Efimov M.N., Vasilev A.A., Muratov D.G. et al. // J. Environ. Chem. Eng. 2019. V. 7. P. 103514. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2019.103514>
33. Yushkin A.A., Efimov M.N., Malakhov A.O. et al. // React. Funct. Polym. 2021. V. 158. P. 104793. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2020.104793>
34. Юшкин А.А., Ефимов М.Н., Васильев А.А. и др. // Мембраны и мембранные технологии. 2017. Т. 7. С. 125. <https://doi.org/10.1134/S2218117217020080>
35. Lee W.H., Bae J.Y., Yushkin A. et al. // J. Memb. Sci. 2020. V. 613. P. 118477. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118477>
36. Sakamoto T., Amano Y., Machida M. // SN Appl. Sci. 2020. V. 2. No 4. P. 702. <https://doi.org/10.1007/s42452-020-2465-1>
37. Ruhland K., Frenzel R., Horny R. et al. // Polym. Degrad. Stab. 2017. V. 146. P. 298. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2017.10.018>
38. Rahaman M.S.A., Ismail A.F., Mustafa A. // Polym. Degrad. Stab. 2007. V. 92. P. 1421. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2007.03.023>
39. Ferrari A.C., Robertson J. // Philos. Trans. R. Soc. London. Ser. A Math. Phys. Eng. Sci. 2004. V. 362. P. 2477. <https://doi.org/10.1098/rsta.2004.1452>
40. Vasiliev V.P., Manzhos R.A., Kochergin V.K. et al. // Mater. 2022. V. 15. P. 821. <https://doi.org/10.3390/ma15030821>

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ, СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 53.096 + 541.64 + 544.77 + 537.226.1

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ СКВОЗНОЙ ПРОВОДИМОСТИ В ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ НАНОКОМПОЗИТАХ TiO_2 /ЭПОКСИДНЫЙ ПОЛИМЕР

© 2023 г. Е. В. Рабенко^{a,*}, Г. Ф. Новиков^a, Л. М. Богданова^a,
Ю. С. Букичев^{a,b}, Г. И. Джардималиева^{a,b}

^aИнститут проблем химической физики РАН, Черноголовка, Московская область, Россия

^bМосковский авиационный институт (национальный исследовательский университет), Москва, Россия

*e-mail: jane.rabenok@gmail.com

Поступила в редакцию 15.04.2022 г.

После доработки 20.06.2022 г.

Принята к публикации 22.06.2022 г.

Исследовано влияние наночастиц TiO_2 на температурную зависимость сквозной проводимости эпоксидных полимеров. Величина сквозной проводимости определена на основании анализа частотной зависимости комплексной диэлектрической проницаемости в диапазоне частот 10^{-2} – 10^5 Гц. На температурной зависимости сквозной проводимости обнаружены две характерные области: выше температуры стеклования (T_g) – зависимость Фогеля–Фулчера–Таммана, а ниже T_g – аррениусовская, по-видимому, обусловленная изменением механизма проводимости после “замораживания” ионной подвижности при температурах $< T_g$. Установлено, что рассчитанная энергия активации аррениусовского процесса изменяется с ростом концентрации наночастиц TiO_2 .

Ключевые слова: эпоксидный наноккомпозит, наночастицы TiO_2 , сквозная проводимость, широкополосная диэлектрическая спектроскопия

DOI: 10.31857/S0044453723010260, EDN: BCXHDO

Материалы с высокой диэлектрической проницаемостью представляют значительный интерес для применения в современной электронике и электроэнергетических системах, таких как конденсаторы, приводы, устройства накопления энергии и др. [1–3]. В диэлектрических материалах в качестве наполнителей обычно используются сегнетоэлектрические керамические частицы благодаря их высокой диэлектрической проницаемости [4–9]. Однако, часто у таких материалов наблюдается снижение эффективности накопления энергии из-за большой остаточной поляризации. Кроме того, огромный контраст диэлектрических проницаемостей между наполнителем и матрицей может вызвать неоднородность электрических полей и ухудшение объемных диэлектрических свойств. В последние годы уделяется значительное внимание несегнетоэлектрическим наполнителям с умеренной диэлектрической проницаемостью, таким как TiO_2 , Al_2O_3 и ZrO_2 [10, 11].

Диоксид титана (IV) (TiO_2) – один из наиболее широко используемых оксидов в электронике [12, 13], значительный научный и технологический интерес к которому обусловлен его стабильностью, оптическими и электронными свойства-

ми [14, 15], а также относительно низкой стоимостью. Это – полупроводник с широкой запрещенной зоной в 3.0–3.2 эВ в зависимости от кристаллической фазы TiO_2 , (3.2–3.5 эВ для наночастиц TiO_2 (n- TiO_2)), что обеспечивает фотокаталитическую активность в ультрафиолетовой области электромагнитного спектра при $\lambda < 390$ нм. По своим диэлектрическим характеристикам данный полупроводник – анизотропный материал со значениями диэлектрической проницаемости, существенно различающимися в различных направлениях [16].

В последние годы значительное внимание уделяется созданию новых функциональных материалов за счет включения наночастиц в полимерные матрицы для улучшения их диэлектрических свойств, что имеет важное значение для использования таких материалов в электротехнике и электронике. Полимерные наноккомпозитные материалы с неорганическими нанонаполнителями, объединяя свойства своих составляющих, могут одновременно демонстрировать высокую диэлектрическую проницаемость и улучшение таких характеристик, как высокая прочность на пробой, обусловленная органическим компонентом, и высокая плотность энергии, низкие ди-

электрические потери, а также вязкоупругие свойства, возможность регулирования физико-механических свойств и др. Так, диэлектрическая проницаемость нанокомпозита TiO_2 /поли(винилиденфторид-со-гексафторпропилен) увеличивается на 200% по сравнению с полимерной матрицей при содержании наполнителя 20 об. % и сохранении достаточно низких диэлектрических потерь (0.043 при 1 кГц) [17], а комбинирование TiO_2 с цирконат титаном свинца в PVDF-матрице позволяет достичь наибольшей плотности энергии разряда (12.4 Дж/см^3) в нанокомпозитах рассматриваемого типа в сочетании с высокой циклической стабильностью [18]. Значительное внимание уделяется изучению влияния размера, формы и концентрации наполнителей на диэлектрические свойства полимерных нанокомпозитов [19, 20]. Морфология наполнителей также играет важную роль в диэлектрических свойствах полимерных композитов [21–23]. Показано, что полипропиленовые композиты, содержащие стержнеобразные n-TiO_2 , обладают значительно большей диэлектрической проницаемостью, чем соответствующие композиты со сферическими n-TiO_2 [24]. Синергетический эффект влияния наночастиц алмаза и диоксида титана на диэлектрические и механические свойства эпоксидного нанокомпозита продемонстрирован в работе [25]. Отмечено, что присутствие частиц наноалмаза приводит к более равномерному распределению n-TiO_2 в эпоксидной матрице. Процесс полимеризации *in situ* оказывает аналогичный эффект в ходе получения нанокомпозита TiO_2 /полиимид (ПИ), и нанокомпозитные пленки TiO_2 /ПИ демонстрируют хорошие диэлектрические свойства и стойкость к коронному разряду [26]. Явления электрической релаксации в нанокомпозитах тесно связаны с вопросами молекулярной подвижности, поляризации и механизма проводимости материалов [27, 28]. Несмотря на то, что к настоящему времени выполнено много работ, все еще необходимы более детальные исследования и понимание электрического поведения нанокомпозитных материалов. Цель настоящей работы — получение поликонденсационных эпоксидных нанокомпозитов на основе n-TiO_2 и изучение влияния наночастиц на температурные зависимости сквозной проводимости эпоксидных полимеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эпоксидиановая смола ЭД-20 (ГОСТ 10587-84, Россия), содержит 22.6 мас. % эпоксидных групп, что соответствует молекулярной массе 385. В качестве отвердителя ЭД-20 использовали 4,4'-диаминодифенилметан (ДДМ) (Sigma-Aldrich) без дополнительной очистки ($M_m = 198 \text{ г/моль}$),

степень чистоты 97%. n-TiO_2 (анатаз — 75%, рутил — 25%, $d_{\text{ср}} = 46 \text{ нм}$) получены плазмохимическим методом в ИПХФ РАН [29].

Эпоксидные нанокомпозиты (ЭП) на основе эпоксидной смолы ЭД-20, ДДМ в качестве отвердителя и n-TiO_2 (в концентрациях 0.2–5 мас. %) синтезировали в виде пленок по ранее описанной методике [30]. n-TiO_2 добавляли к смеси ЭД-20 и ДДМ при эквивалентном соотношении эпоксидных и аминных групп с учетом степени чистоты ДДМ и диспергировали в ультразвуковой ванне Sonorex Digital 10p мощностью 35 кГц в течение 20 мин. Смесь заливали между стеклами, предварительно обработанными раствором диметилдихлорсилана в толуоле в качестве антиадгезива, и помещали в специальных металлических формах в терморегулируемый шкаф для отверждения по ступенчатому температурному режиму: $90^\circ\text{C} - 3 \text{ ч}$ и $160^\circ\text{C} - 3 \text{ ч}$. Режим отверждения, выбранный на основании калориметрических данных, обеспечивает полноту отверждения 95–97%. Толщина пленок составляла 80–100 мкм.

Фазовый состав полученных нанокомпозитов TiO_2 /ЭП изучали методами рентгенофазового анализа (РФА) с помощью рентгеновского порошкового дифрактометра “ДРОН-УМ-2”.

Для анализа микроструктуры использовали снимки, сделанные на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе Zeiss SUPRA 25 с напылением пленок углеродом.

Термостабильность полученных нанокомпозитов TiO_2 /ЭП определяли на измерительном комплексе с функцией дифференциальной сканирующей калориметрии Mettler Toledo Star System при скорости нагрева 10 К/мин .

Диэлектрические измерения проводили методом широкополосной диэлектрической спектроскопии (УНУ “Установка для измерения спектров электрической дипольной релаксации и их изменений под действием света”) в диапазонах частот $f = 10^{-2} - 10^5 \text{ Гц}$ и температур от -140 до 220°C . Температуру образца во время измерений контролировали с точностью 0.1°C . Измерительная ячейка состояла из двух электродов из нержавеющей стали. Диаметр электродов 10 мм. В экспериментах использовали напряжение между электродами 1 В. Для разделения вкладов сквозной проводимости и электрической дипольной релаксации использовали математический фиттинг зависимостей комплексной диэлектрической проницаемости $\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$ (ϵ' — действительная часть, ϵ'' — мнимая часть) от частоты электрического поля, с использованием суммы

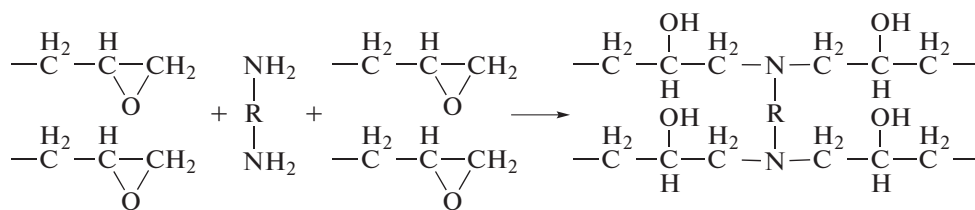
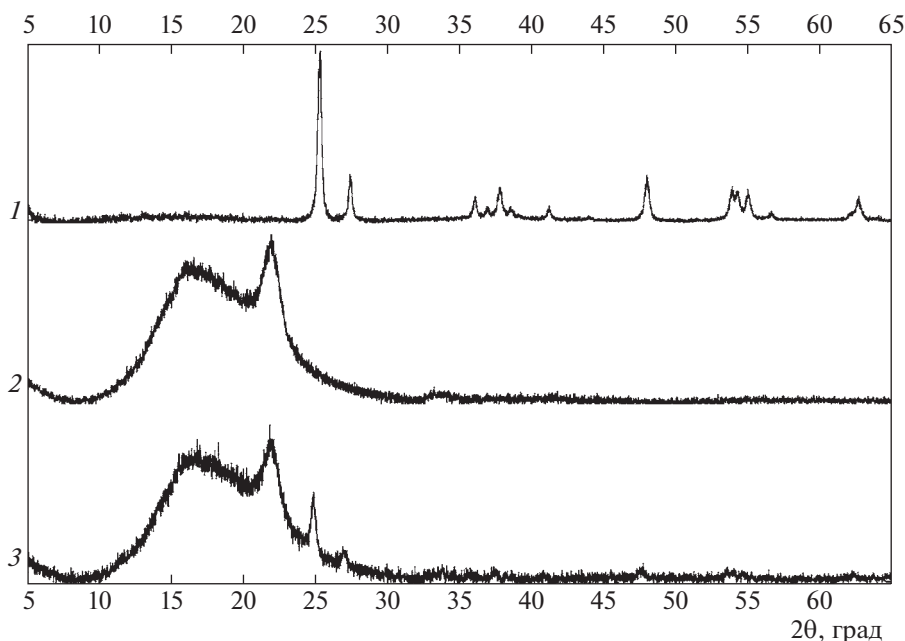


Рис. 1. Схема реакции отверждения эпоксидной смолы ЭД-20.

Рис. 2. Результаты РФА: 1 – порошка н-TiO₂, 2 – отвержденной эпоксидной матрицы, 3 – нанокompозита TiO₂/ЭП с содержанием НЧ 4 мас. %.

двух функций Гаврильяка–Негами и члена, отвечающего за сквозную проводимость σ_0 [31, 32]:

$$\begin{aligned}
 \varepsilon^*(\omega) &= \varepsilon' - j\varepsilon'' = \\
 &= \sum_{i=1}^2 \left[\frac{\Delta\varepsilon_i}{(1 + (j\omega\tau_i)^{\alpha_i})^{\beta_i}} + \varepsilon_{\infty i} \right] - j \left(\frac{\sigma_0}{\varepsilon_0\omega} \right)^N,
 \end{aligned}$$

где N – фактор наклона, $\Delta\varepsilon_i = \varepsilon'_0 - \varepsilon_{\infty i}$ – разность между низкочастотным и высокочастотным пределами ε' , τ_i – время релаксации, α_i и β_i – параметры формы, $j = \sqrt{-1}$, $\omega = 2\pi f$ – круговая частота поля.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Получение и микроструктура TiO₂/ЭП-нанокompозитов

Нанокompозиты н-TiO₂/ЭП получали введением н-TiO₂ в смесь ЭД-20 и ДДМ с дальнейшим отверждением, протекающим по механизму по-

ликонденсационного типа, схема реакции представлена на рис. 1.

Результаты исследования фазового состава (рис. 2а) порошка н-TiO₂ согласуются с данными [33] и показывают присутствие в составе н-TiO₂ двух полиморфных модификаций: анатаза (RRUFF ID R060277.9 или ICDD PDF 21–1272), и рутила (RRUFF ID R110109.9 или ICDD PDF 21–1276). В нанокompозите с содержанием 4 мас. % н-TiO₂ наблюдается проявление характеристических рефлексов как н-TiO₂, так и отвержденной эпоксидной смолы (рис. 2в). По уравнению Дебая–Шеррера рассчитаны средние размеры кристаллитов исходных н-TiO₂, составившие 37 нм, что согласуется со средними размерами н-TiO₂ по данным СЭМ (46 нм).

Как следует из данных СЭМ (рис. 3), н-TiO₂ распределены в объеме эпоксидной матрицы, как в виде отдельных частиц, так и в форме агрегатов. В процессе формирования нанокompозита TiO₂/ЭП происходит увеличение среднего диа-

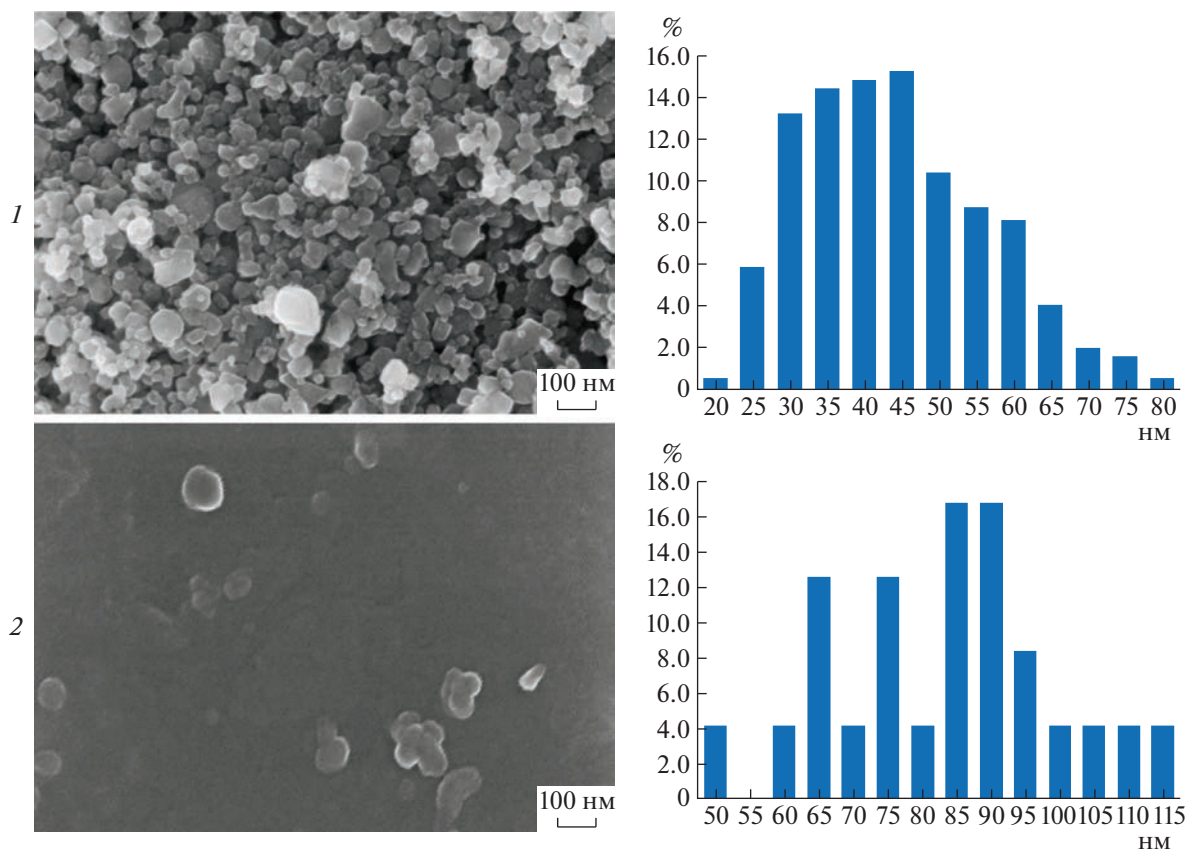


Рис. 3. Изображения сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) и гистограммы распределения размеров наночастиц: 1 – порошка $n\text{-TiO}_2$, 2 – нанокompозита $\text{TiO}_2/\text{ЭП}$ с 0.5 мас. % $n\text{-TiO}_2$.

метра частиц от 46 нм в исходном порошке $n\text{-TiO}_2$ до 80 нм даже при относительно малой концентрации нанонаполнителя (0.5 мас. %), о чем свидетельствуют построенные гистограммы распределения размеров частиц. Увеличение размеров $n\text{-TiO}_2$ может происходить в результате процессов агрегации наночастиц в процессе отверждения.

Диэлектрические свойства $\text{TiO}_2/\text{ЭП}$ -нанокompозитов

Предварительно было показано, что в условиях измерений до 220°C исследуемые пленки стабильны. Температуры разложения составляют 340 и 365°C для эпоксидного полимера и эпоксидного нанокompозита, содержащего 4.2% $n\text{-TiO}_2$, соответственно.

На рис. 4 приведена зависимость мнимой части ϵ'' комплексной диэлектрической проницаемости от частоты и температуры в эпоксидной полимерной пленке. Видно, что во всем измеренном диапазоне наблюдается как электрическая дипольная релаксация, так и сквозная проводимость. На зависимости $\epsilon''(f)$ проявляются несколько характерных областей, которые на рис. 4

условно обозначены Π_1 , Π_2 и Π_3 . Каждая из этих областей может содержать несколько релаксационных пиков. Основные изменения в этих областях обозначены линиями. Стрелкой на рисунке отмечена область высоких значений ϵ'' . Схожие картины имели место и для нанокompозитных пленок, содержащих разную концентрацию $n\text{-TiO}_2$. В данной работе основное внимание будет уделено анализу сквозной проводимости.

На рис. 5 показаны зависимости действительной части σ' комплексной электрической проводимости $\sigma^* = \sigma' - j\sigma''$ от частоты в эпоксидной пленке и композите, содержащем 0.5 мас. % $n\text{-TiO}_2$ в области температур выше 100°C. Можно видеть, что график имеет две составляющие, в одной из которых проявляется зависимость от частоты (область высоких частот), а в другой – не проявляется (область низких частот). Кроме того, в области низких частот на зависимости $\epsilon''(f)$ наблюдается резкий рост на несколько порядков с наклоном -1 (рис. 4). Этот рост обусловлен релаксацией проводимости и поляризацией пространственного заряда [34, 35].

Причина этих явлений – миграция свободных зарядов между поверхностью электродов и изуча-

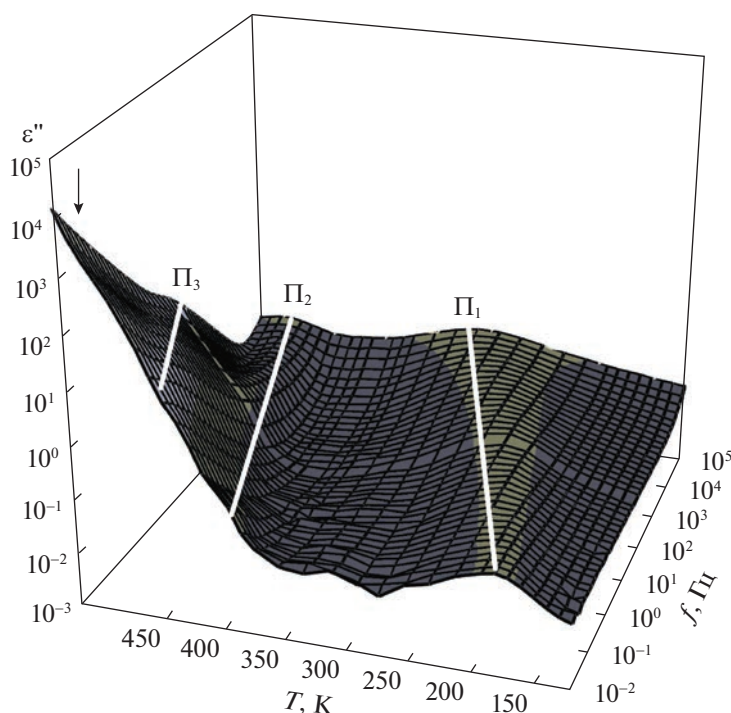


Рис. 4. Зависимости мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости от частоты и температуры в эпоксидной матрице (стрелкой указана область высоких значений ϵ'').

емым образцом. Переход от области плато к зависимости от частоты σ' соответствует изменению механизма электрической проводимости. Слабая зависимость действительной части электропроводности от частоты в области низких частот отражает транспорт зарядов на длинные расстояния (сквозная проводимость σ_{dc}), а рост электропроводности при высоких частотах соответствует случаю, когда движение зарядов ограничивается пространством их потенциальных ям.

На рис. 6 приведена зависимость σ_{dc} от температуры в аррениусовских координатах, пунктирными линиями показаны значения температуры стеклования, полученные методом ДСК, $T_g = 165\text{--}175^\circ\text{C}$ [30]. Видно, что на зависимостях наблюдаются две характерные области.

Так, в области ниже T_g температурная зависимость σ_{dc} представляет собой аррениусовскую зависимость. На основании детального анализа полученных экспериментальных данных формально рассчитана энергия активации аррениусовского процесса, ΔE , которая монотонно увеличивается с 0.5 до 1.5 эВ с ростом концентрации n-TiO₂ вплоть до 2.5 мас. %. При дальнейшем увеличении концентрации наночастиц энергия активации уменьшается до 1.2 эВ при 5 мас. % n-TiO₂. Авторами [35] предположено, что физический смысл полученной энергии активации можно объяснить в рамках классической теории пере-

скоков, для которой характерен аррениусовский ход температурных зависимостей, т.е. при уменьшении температуры измерения происходит изменение механизма проводимости после “замораживания” ионной подвижности при температурах ниже T_g .

Для области выше T_g наблюдаются неаррениусовские зависимости. В таких случаях для описания используют эмпирическую формулу Фогеля–Фулчера–Таммана (ФФТ) [31, 35]:

$$\sigma_{dc} = \sigma_{dc0} \exp\{-B/(T - T_0)\},$$

где σ_{dc0} , B , T_0 – подгоночные параметры, T_0 – так называемая температура Фогеля–Фулчера, часто интерпретируемая как температура “статического замораживания” электрических диполей или перехода в состояние дипольного стекла. Этот факт свидетельствует, что на изменение вязкости системы при понижении температуры существенное влияние оказывают кооперативные движения.

Аналогичные “ломанные” зависимости наблюдались для нанокмполитов Ag/ЭП на основе наночастиц серебра, включенных в эпоксидную матрицу полимеризационного типа [35, 36].

Таким образом, при изучении влияния n-TiO₂ на температурные зависимости сквозной проводимости эпоксидных полимеров обнаружено, что наночастицы распределены в объеме эпоксидной матрицы как в виде отдельных частиц, так и в

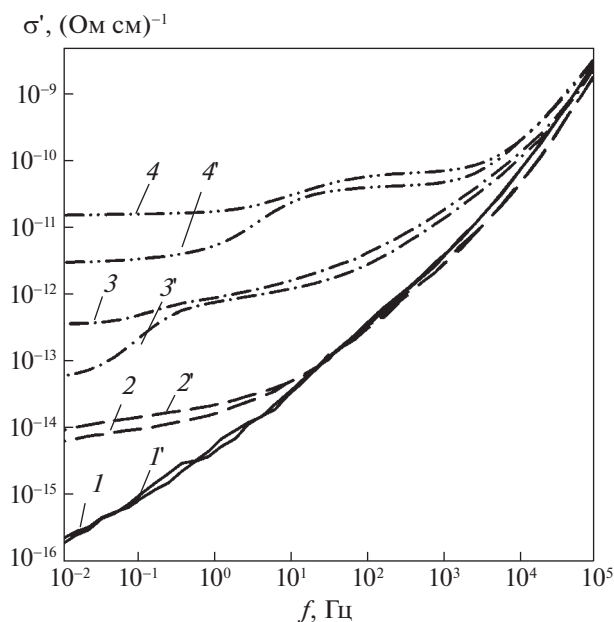


Рис. 5. Зависимости действительной части комплексной электрической проводимости от частоты в оксидной пленке (кривые 1–4) и $\text{TiO}_2/\text{ЭП}$ -нанокompозите, содержащем 0.5 мас. % n-TiO_2 (кривые 1'–4') для разных температур: 1, 1' – 100, 2, 2' – 140, 3, 3' – 180, 4, 4' – 220°C.

форме агрегатов. Их размер варьируется от 46 до 140 нм. Температурная зависимость проводимости описывается соотношениями ФФТ и Аррениуса, соответственно, выше и ниже температуры стеклования. Обнаруженный сложный вид температурной зависимости σ_{dc} обусловлен изменением механизма проводимости после “замораживания” ионной подвижности при температурах $< T_g$. Рассчитанная энергия активации аррениусовского процесса изменяется с ростом концентрации n-TiO_2 .

Работа выполнена по темам гос. задания (№ гос. рег. АААА-А19-119032690060-9 и АААА-А19-119070790003-7) с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН и УНУ “Установка для измерения спектров электрической дипольной релаксации и их изменений под действием света”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chu B., Zhou X., Ren K. et al. // Sci. 2006. V. 313. P. 334.
<https://doi.org/10.1126/science.1127798>
2. Prateek, Thakur V.K., Gupta R.K. // Chem. Rev. 2016. V. 116. P. 4260.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00495>
3. Huang X., Jiang P., Xie L. // Appl. Phys. Lett. 2009. V. 95. P. 242901.
<https://doi.org/10.1063/1.3273368>

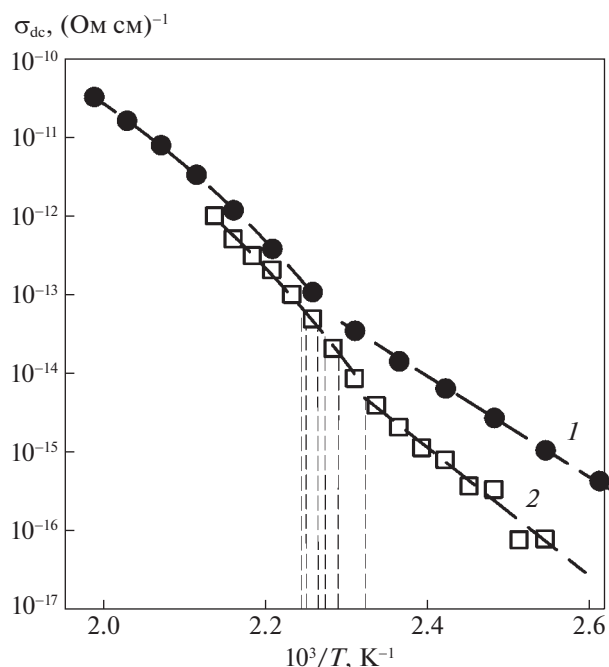


Рис. 6. Зависимости действительной части комплексной электрической проводимости от частоты для разных температур в $\text{TiO}_2/\text{ЭП}$ -нанокompозитах: 1 – 0, 2 – 1 мас. %. На рисунке пунктирными линиями показаны температуры стеклования, полученные методом ДСК [30].

4. Xie L.Y., Huang X.Y., Wu C. et al. // Journal of Materials Chemistry. 2011. V. 21. № 16. P. 5897.
<https://doi.org/10.1039/c0jm04574h>
5. Luo H., Chen C., Zhou K. et al. // RSC Advances. 2015. V. 5. № 84. P. 68515.
<https://doi.org/10.1039/c5ra11753d>
6. Rahimabady M., Mirshekarloo M.S., Yao K. et al. // Physical Chemistry Chemical Physics. 2013. V. 15. № 38. P. 16242.
<https://doi.org/10.1039/c3cp52267a>
7. Ioannou G., Patsidis A., Psarras G.C. // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2011. V. 42. № 1. P. 104.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2010.10.010>
8. Patsidis A., Psarras G.C. // Exp. Polym. Lett. 2008. V. 2. № 10. P. 718.
<https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2008.85>
9. Wang J., Liu S., Wang J. et al. // Journal of Alloys and Compounds. 2017. V. 726. P. 587.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.07.341>
10. Hu P., Wang J., Shen Y. et al. // Journal of Materials Chemistry A. 2013. V. 1. № 39. P. 12321.
<https://doi.org/10.1039/c3ta11886j>
11. Kim J.Y., Jung H.S., No J.H. et al. // Journal of Electroceramics. 2006. V. 16. № 4. P. 447.
<https://doi.org/10.1007/s10832-006-9895-z>
12. Homes C.C., Vogt T. // Nature Materials. 2013. V. 12. № 9. P. 782.
<https://doi.org/10.1038/nmat3744>

13. *Noman M.T., Ashraf M.A., Ali A.* // Environmental Science and Pollution Research. 2019. V. 26. P. 3262. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3884-z>
14. *Kontos G.A., Soultzidis A.L., Karahaliou P.K. et al.* // Exp. Polym. Lett. 2007. V. 1. № 12. P. 781. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2007.108>
15. *Tomara G.N., Kerasidou A.P., Patsidis A.C. et al.* // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2015. V. 71. P. 204. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.017>
16. *Parker R.A.* // Phys. Rev. 1961. V. 124. № 6. P. 1719. <https://doi.org/10.1103/physrev.124.1719>
17. *Yu E., Zhang Q., Xu N. et al.* // RSC Advances. 2017. V. 7. № 7. P. 3949. <https://doi.org/10.1039/c6ra26772f>
18. *Guo R., Luo H., Liu W. et al.* // Physical Chemistry Chemical Physics. 2018. V. 20. № 26. P. 18031. <https://doi.org/10.1039/c8cp02958j>
19. *Basu R., Iannacchione G.S.* // Journal of Applied Physics. 2008. V. 104. № 11. P. 114107. <https://doi.org/10.1063/1.3035963>
20. *Dang Z., Shen Y., Fan L. et al.* // J. Appl. Phys. 2003. V. 93. № 9. P. 5543. <https://doi.org/10.1063/1.1562740>
21. *Su R., Luo Z., Zhang D. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2016. V. 120. № 22. P. 11769. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b01853>
22. *Dang Z.M., Yuan J.K., Zha J.W. et al.* // Progress in Materials Science. 2013. V. 57. № 4. P. 660. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2011.08.001>
23. *Xu N., Hu L., Zhang Q. et al.* // ACS Applied Materials & Interfaces. 2015. V. 7. № 49. P. 27373. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b08987>
24. *Guo N., DiBenedetto S.A., Tewari P. et al.* // Chemistry of Materials. 2010. V. 22. № 4. P. 1567. <https://doi.org/10.1021/cm902852h>
25. *Khan M., Khurram A.A., Li T. et al.* // Journal of Materials Science & Technology. 2018. V. 34. № 12. P. 2424. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2018.06.014>
26. *Zha J.W., Song H.T., Dang Z.M. et al.* // Applied Physics Letters. 2008. V. 93. № 19. P. 192911. <https://doi.org/10.1063/1.3025408>
27. *Zhang Y.H., Dang Z.M., Xin J.H. et al.* // Macromolecular Rapid Comm. 2005. V. 26. № 18. P. 1473. <https://doi.org/10.1002/marc.200500310>
28. *Zha J.W., Dang Z.M., Zhou T. et al.* // Synthetic Metals. 2010. V. 160. № 23. P. 2670. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2010.10.024>
29. *Берестенко В.И., Торбов В.И., Чукалин В.И. и др.* // Химия высоких энергий. 2011. Т. 45. № 5. С. 468. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=16766121>
30. *Букичев Ю.С., Богданова Л.М., Спиринов М.Г. и др.* // Вестн. Московского авиационного института. 2021. Т. 28. № 2. С. 224. <https://doi.org/10.34759/vst-2021-2-224-237>
31. *Новиков Г.Ф., Рабенко Е.В., Эстрин Я.И. и др.* // Журн. физ. химии. 2014. Т. 88. № 10. С. 1605. <https://doi.org/10.7868/S004445371410029X>
32. *Novocontrol GmbH* // WinFit 2.9 Owner's Manual. 2000. № 12. P. 137.
33. *Monai M., Montini T., Fornasiero P.* // Catalysts. 2017. V. 7. № 10. P. 304. <https://doi.org/10.3390/catal7100304>
34. *Nikonorova N.A., Barmatov E.B., Pebalk D.A. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2007. V. 111. № 24. P. 8451. <https://doi.org/10.1021/jp068688a>
35. *Новиков Г.Ф., Рабенко Е.В., Богданова Л.М., Иржак В.И.* // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 10. С. 1760. <https://doi.org/10.7868/S0044453717100302>
36. *Новиков Г.Ф., Рабенко Е.В., Богданова Л.М.* // Сборник трудов XVIII Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров. Нижний Новгород, 2019. Т. 2. С. 74.

ХЕМОИНФОРМАТИКА И КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

УДК 536.4

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЖИДКОГО ОЛОВА В СХЕМЕ МОДЕЛИ ПОГРУЖЕННОГО АТОМА

© 2023 г. Д. К. Белашенко^{а,*}

^аНациональный исследовательский технологический университет
“Московский институт стали и сплавов”, Москва, Россия

*e-mail: dkbel75@gmail.com

Поступила в редакцию 06.04.2022 г.

После доработки 26.05.2022 г.

Принята к публикации 27.05.2022 г.

Проанализированы результаты расчетов свойств жидкого олова с межчастичным потенциалом ЕАМ (Embedded Atom Model) и рассчитаны поверхностные свойства олова методом молекулярной динамики (МД). Расчеты на основе ЕАМ дают в целом лучшее согласие с опытом для свойств жидкого олова, чем расчеты на основе МЕАМ. Проведена оценка точности уравнения Гиббса–Гельмгольца для связи поверхностного натяжения с поверхностной энергией.

Ключевые слова: жидкое олово, молекулярная динамика, бинадаль, ударное сжатие, ЕАМ, МЕАМ

DOI: 10.31857/S0044453722120068, **EDN:** BARDJW

ВВЕДЕНИЕ

Свойства жидкого олова обсуждались во многих работах [1–5] в приближении парного взаимодействия. Однако значительный прогресс был достигнут при применении модели погруженного атома (Embedded Atom Model – ЕАМ [6]), на основе которой были построены модели большого числа кристаллических и ряда жидких металлов. Для олова также были предложены потенциалы ЕАМ и рассчитаны основные свойства моделей жидкости [7–9]. ЕАМ недостаточно хороша для описания температурных зависимостей свойств [10]. Недавно была предложена модифицированная модель ЕАМ–МЕАМ, в которую включен учет возможной угловой зависимости эффективной электронной плотности, создаваемой атомом в окружающем пространстве [11]. МЕАМ была применена, в частности, для расчета свойств Li, Ga, Sn, Be, Ni и др. В исходном варианте потенциала учитывались только ближайшие соседи данного атома. Далее было предложено учитывать не только ближайших соседей, но и следующих за ними – вариант 2NN МЕАМ (Ni, Sn, сплавы Sn–Pb [12–15], Li [16, 17] и др.).

В случае жидкого металла угловая зависимость потенциала маловероятна из-за изотропности жидкости. По данным [17], существенная разница расчетных свойств жидкого лития в вариантах 2NN МЕАМ и ЕАМ обнаружена не была. Поэтому ниже разработан более точный потенциал ЕАМ и дано сравнение результатов ЕАМ с МЕАМ [13] для жидкого олова.

Потенциалы ЕАМ и МЕАМ. В модели ЕАМ потенциал модели погруженного атома имеет вид [6]:

$$U = \sum_i \Phi(\rho_i) + \sum_{i < j} \phi(r_{ij}). \quad (1)$$

Здесь U – потенциальная энергия, $\Phi(\rho_i)$ – потенциал погружения i -го атома, зависящий от эффективной электронной плотности ρ в месте нахождения центра атома, а вторая сумма по парам атомов содержит обычный парный потенциал $\phi(r)$. Эффективная электронная плотность в точке нахождения атома создается окружающими атомами и определяется по формуле $\rho_i = \sum_j \psi(r_{ij})$, где $\psi(r_{ij})$ – сферически симметричный вклад в электронную плотность от соседа номер j . В расчетах используются три подгоночные функции $\Phi(\rho)$, $\phi(r)$ и $\psi(r)$. Модель МЕАМ отличается от ЕАМ тем, что функция $\psi(r)$ зависит от направления в пространстве и обеспечивает направленность химической связи в соответствующих (“плохих”) металлах [12].

Качество описания свойств жидких металлов на основе потенциалов ЕАМ и МЕАМ обсуждалось для случаев олова [13] и лития [17]. В [13] проведено моделирование олова в варианте 2NN МЕАМ и дано сравнение с результатами более ранней работы [12] с потенциалом того же типа. Ниже этот анализ проведен для олова с учетом более широкого набора свойств.

Парный вклад в потенциал ЕАМ. В настоящей работе потенциал ЕАМ для олова был рассчитан

Таблица 1. Коэффициенты разложения парного вклада в потенциал ЕАМ олова

a_{im}	Номер интервала i /Границы интервала $r_i - r_{i+1}$, Å		
	1/2.65–2.95	2/2.95–3.25	3/3.25–3.75
a_{i0}	–0.73100630012277D–01	–0.17303249473988D+00	–0.19288145759073D+00
a_{i1}	–0.24225042025184D+01	–0.19676550645699D+00	–0.16613525551281D–01
a_{i2}	–0.45816783142699D+02	–0.97681238713366D+00	0.21687976005082D+00
a_{i3}	0.29822987610930D+03	0.89964728062223D+01	0.46664176921973D+01
a_{i4}	0.16755710422549D+05	0.55442300167886D+03	0.31449585730303D+02
a_{i5}	0.17864382693927D+06	0.58274233150018D+04	0.88060727192409D+02
a_{i6}	0.85608446243725D+06	0.27331236695369D+05	0.98725388729013D+02
a_{i7}	0.19492454527359D+07	0.60904444672673D+05	0.87185973080032D+01
a_{i8}	0.17124792756266D+07	0.52383218019295D+05	–0.37772049719303D+02

a_{im}	Номер интервала i /Границы интервала $r_i - r_{i+1}$, Å		
	4/3.75–4.80	5/4.80–6.75	6/6.75–7.75
a_{i0}	–0.77465250938324D–01	0.56721660553977D–02	0.00000000000000D+00
a_{i1}	0.13106868392360D+00	–0.16068962129991D–01	0.16603918262948D–02
a_{i2}	0.31894756131996D–01	0.62770383391880D–01	0.59863803082683D–01
a_{i3}	–0.25152296729665D+00	0.50785807215119D+00	0.66802727260636D+00
a_{i4}	–0.34666294537566D+01	0.14377163022271D+01	0.29146459726850D+01
a_{i5}	–0.10974840151942D+02	0.19238324427537D+01	0.62085862889623D+01
a_{i6}	–0.15071856818030D+02	0.13031517802893D+01	0.70508440033327D+01
a_{i7}	–0.96613215153309D+01	0.43780376591538D+00	0.41098785128696D+01
a_{i8}	–0.23649604367971D+01	0.58150462093273D–01	0.96847085321953D+00

методикой, описанной в [9, 18, 19]. Вначале парный вклад в потенциал был найден с помощью алгоритма Шоммерса [4] по гистограмме дифракционной парной корреляционной функции (ПКФ) олова при 523 К [20]. Была применена, где это возможно, методика подавления ложных осцилляций ПКФ на малых расстояниях [21].

При сравнении графиков одного и того же свойства (например, двух различных гистограмм ПКФ $g_1(r)$ и $g_2(r)$), будем определять степень их согласия как стандартное отклонение (“невязку”) с помощью формулы:

$$R_g = \left\{ \frac{1}{n_2 - n_1 + 1} \sum_{n_1}^{n_2} [g_1(r_j) - g_2(r_j)]^2 \right\}^{1/2}. \quad (2)$$

Здесь n_1 и n_2 – номера точек гистограммы ПКФ, между которыми вычисляется невязка. При невязке $R_g < 0.04$ две ПКФ визуально неразличимы. Так, в случае олова при 523 К невязка R_g между дифракционной [20] и модельной ПКФ равна всего 0.019.

Далее полученные гистограммы парных вкладов в потенциал Шоммерса аппроксимировали кусочно-непрерывными полиномами с 6 участ-

ками по оси расстояний (точки деления $r_1, r_2, \dots, r_7$) по формуле:

$$\varphi(r), \text{ эВ} = \sum_{i=1}^k \sum_{n=0}^L a_{in} (r - r_{i+1})^n H(r_i, r_{i+1}) \quad (3)$$

при $r_m < r < r_c$.

Для олова выбрали $k = 6$, $L = 8$ и $r_m = 2.80$ Å. В этом выражении $H(r_i, r_{i+1})$ – функция Хевисайда, равная 1 при $r_i \leq r \leq r_{i+1}$ и нулю в остальных случаях, i – это номер интервала на оси r ($i = 1, 2, \dots, 6$). Условие непрерывности в точках $r = r_i$ было применено к самому потенциалу и к его производной. Величина r_1 – это минимальное межатомное расстояние в модели или немного меньшее значение. Радиус обрыва потенциала равен $r_c = r_7 = 7.75$ Å и является границей 2-й координационной сферы. В [12, 13] радиусы обрыва были меньше: 5.5 Å в [12] и 4.8 Å в [13]. Коэффициенты a_{in} парного вклада для расстояний $2.65 < r < 7.75$ Å приведены в табл. 1. Они немного отличаются от предложенных в [8, 9].

При высоких давлениях атомы сближаются. Поэтому потенциал следует продолжить на область расстояний $0 < r \leq 2.80$ Å, где алгоритм

Таблица 2. Парный вклад в потенциал ЕАМ олова (фрагмент)

$r, \text{\AA}$	$\varphi(r), \text{эВ}$	$r, \text{\AA}$	$\varphi(r), \text{эВ}$	$r, \text{\AA}$	$\varphi(r), \text{эВ}$	$r, \text{\AA}$	$\varphi(r), \text{эВ}$
1.00	16.510	1.50	8.705	2.00	3.442	2.50	0.6095
1.05	15.610	1.55	8.066	2.05	3.051	2.55	0.4555
1.10	14.740	1.60	7.453	2.10	2.685	2.60	0.3246
1.15	13.900	1.65	6.864	2.15	2.342	2.65	0.2167
1.20	13.080	1.70	6.301	2.20	2.024	2.70	0.1316
1.25	12.280	1.75	5.763	2.25	1.7290	2.75	0.0692
1.30	11.520	1.80	5.249	2.30	1.4580	2.80	0.0294
1.35	10.770	1.85	4.761	2.35	1.2110	2.85	−0.0198
1.40	10.060	1.90	4.297	2.40	0.9870	2.90	−0.0430
1.45	9.369	1.95	3.857	2.45	0.7866	—	—

Шоммерса при обычном давлении не работает из-за отсутствия нужных пар атомов. Вид потенциала на малых расстояниях можно определить по данным ударного сжатия. В итоге значения парного вклада на интервале 1.00–2.80 Å рассчитываются интерполяцией данных алгоритма Шоммерса (табл. 2), а при $r \geq 2.80 \text{ \AA}$ используется разложение (3). График парного вклада в потенциал ЕАМ показан на рис. 1.

Потенциал погружения ЕАМ. Потенциал погружения был аппроксимирован формулами [8, 9]:

$$\begin{aligned}
 \psi(r) &= p_1 \exp(-p_2 r), \\
 \Phi(\rho) &= a_1 + c_1(\rho - \rho_0)^2 \quad \text{при} \quad \rho_1 \leq \rho \leq \rho_6, \\
 \Phi(\rho) &= a_i + b_i(\rho - \rho_{i-1}) + c_i(\rho - \rho_{i-1})^2 \\
 &\quad \text{при} \quad \rho_i \leq \rho \leq \rho_{i-1} \quad (i = 2-5), \\
 \Phi(\rho) &= [a_6 + b_6(\rho - \rho_5) + c_6(\rho - \rho_5)^2][2\rho/\rho_5 - (\rho/\rho_5)^2] \\
 &\quad \text{при} \quad \rho \leq \rho_5, \\
 \Phi(\rho) &= a_7 + b_7(\rho - \rho_6) + c_7(\rho - \rho_6)^m \\
 &\quad \text{при} \quad \rho_6 \leq \rho \leq \rho_7, \\
 \Phi(\rho) &= a_8 + b_8(\rho - \rho_7) + c_8(\rho - \rho_7)^n \\
 &\quad \text{при} \quad \rho_7 \leq \rho \leq \rho_8, \\
 \Phi(\rho) &= a_9 + b_9(\rho - \rho_8) + c_9(\rho - \rho_8)^q \\
 &\quad \text{при} \quad \rho > \rho_8,
 \end{aligned} \tag{4}$$

причем $\rho_0 = 1$, а при $\rho = \rho_i$ непрерывны сама функция $\Phi(\rho)$ и ее первая производная. Функция $\Phi(\rho)$ и все коэффициенты a , b и c выражаются в эВ. Координаты точек деления оси абсцисс возрастают в последовательности $\rho_5 - \rho_4 - \rho_3 - \rho_2 - \rho_1 - \rho_0 - \rho_6 - \rho_7 - \rho_8$. В итоге потенциал ЕАМ определяется параметрами p_1 , p_2 , a_1 , $c_1 - c_9$, $\rho_1 - \rho_8$, m , n , q . Подгонку проводили по зависимости плотности и энергии олова от температуры вдоль бинодали, а также по данным статического и ударного сжатия. Выражения при $\rho < \rho_0$ используются при мо-

делировании состояний с нормальной и пониженной плотностью, а при $\rho > \rho_6$ — для сжатых состояний. Параметр p_2 в (4) является подгоночным. Параметр p_1 определялся таким образом, чтобы получить для модели жидкости в “стандартном” состоянии (вблизи от точки плавления) среднее значение $\langle \rho \rangle = \rho_0 = 1$. В этом случае потенциал погружения не влияет на движение частиц, поскольку $d\Phi(\rho)/d\rho$ при $\rho \approx 1$ очень мало. Коэффициенты $a_2 - a_9$, $b_2 - b_9$ рассчитываются из условия непрерывности потенциала погружения и его производной в точках ρ_i . Значения коэффициентов потенциала погружения приведены в табл. 3.

Проведение расчетов. Модели олова имели размер 2048 или 2000 атомов в основном кубе. Отдельные расчеты проводили на моделях большего размера. Моделирование проводили алгоритмом Л. Верле с шагом $\Delta t = 0.01 t_0$, где единица времени $t_0 = 1.109 \times 10^{-13}$ с. Применяли ансамбли NVT при реальной плотности олова [23] и NpT при давлении, близком к нулю. При расчетах учитывали

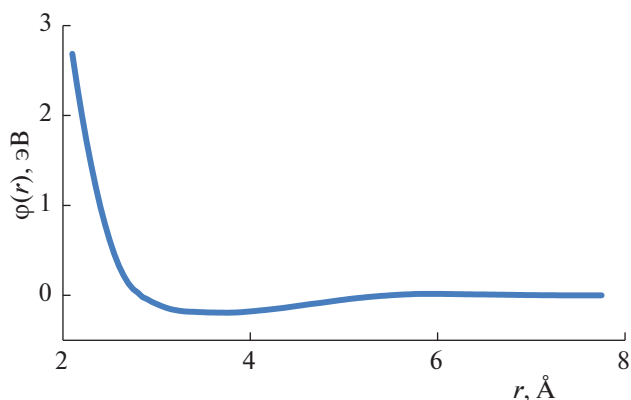


Рис. 1. Парный вклад в потенциал ЕАМ $\varphi(r)$, найденный при 523 К алгоритмом Шоммерса по ПКФ олова из [20].

Таблица 3. Коэффициенты разложения потенциала погружения $\Phi(\rho)$ олова

i	ρ_i	a_i , эВ	b_i , эВ	c_i , эВ
1	0.90	−1.90180	—	1.1832
2	0.78	−1.889968	−0.236640	0.0000
3	0.70	−1.861571	−0.236640	0.0500
4	0.50	−1.842320	−0.244640	0.0500
5	0.28	−1.791392	−0.264640	1.0000
6	1.30	−1.684771	−0.704640	0.0000
7	1.60	−1.795312	0.709920	0.7600
8	2.33	−1.413597	1.412999	0.8600
9	—	0.009458	2.753980	0.7400
p_1	p_2	m	n	q
4.0244	1.2000	1.25	2.50	2.70

электронные вклады в энергию и давление в модели свободных электронов (МСЭ), принимая четыре электрона на атом [7–9]. Значения тепловой энергии электронов E_{eT} приведены в табл. 4. Электронный вклад в давление p_{eT} рассчитывается по формуле $p_{eT}V = (2/3)E_{eT}$. Часть результатов опубликована ранее в [8, 9].

Результаты расчетов для бинодали олова. В табл. 5 и на рис. 2 показаны невязки R_g между модельными и фактическими ПКФ [20, 24]. При $T < 700$ К невязки невелики ($R_g \leq 0.03$), и обе ПКФ практически совпадают. При более высоких температурах расхождения между ПКФ увеличиваются (до $R_g = 0.058$ при 1573 К). Причинами расхождений являются как неточности потенциала ЕАМ, так и погрешность дифракционных данных, которая увеличивается с температурой. По данным графиков, в [13] невязка при 573 К до-

вольно велика ($R_g \approx 0.12$), хотя и несколько убывает при нагреве.

Результаты расчетов термодинамических свойств олова вдоль бинодали до 1973 К приведены в табл. 5. К энергии моделей были добавлены электронные вклады E_{eT} из табл. 4. Расчетная плотность отклоняется от фактической не более, чем на 1.9% (4 и 2 колонки). Электронные добавки в давление при невысоких температурах невелики и не превышают 0.1 ГПа. Согласие по энергии с данными опыта (10 и 11 колонки) в целом неплохое, но наблюдается небольшое занижение расчетных данных, которое постепенно увеличивается при нагреве. Это расхождение может быть отчасти следствием неточности МСЭ.

Далее был рассчитан с учетом электронных вкладов модуль всестороннего сжатия K_T , а также теплоемкости C_p и C_v и скорость звука u по уравнению $u = [(K_T/d)(C_p/C_v)]^{1/2}$, где d — плотность (см. табл. 6). Значения u приведены в табл. 6 и показаны на рис. 3. Они согласуются с экспериментальными данными [25–27], а расхождения не превышают 3.6%.

Расчетный коэффициент самодиффузии монотонно увеличивается с температурой и описывается выражением D , $\text{см}^2/\text{с} = 5.5236 \times 10^{-9} T^{1.3344}$. Обзоры данных по самодиффузии олова приведены в [13, 22]. Характерен сильный разброс литературных данных. Значения D в условиях микрогравитации [28, 29] и близкие к ним значения, полученные в земных условиях [30], лежат заметно выше по отношению к нашим измерениям, значения в модели МЕАМ [13] также выше, а первопринципные значения [22] лежат немного ниже. Завышение значений D характерно для экспериментов с не полностью устраненной конвекцией.

Сдвиговая вязкость была рассчитана по Грину–Кубо через автокорреляционную функцию

Таблица 4. Электронные вклады в энергию олова E_{eT} , кДж/моль, $V_0 = 16.262 \text{ см}^3/\text{моль}$

T , К	$Z = V_0/V$									
	1.00	1.10	1.20	1.30	1.40	1.50	1.60	1.70	1.80	1.90
	E_{eT}									
298	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
1000	0.631	0.592	0.559	0.530	0.504	0.482	0.462	0.442	0.426	0.411
2000	2.707	2.542	2.398	2.274	2.164	2.067	1.980	1.901	1.830	1.765
3000	6.166	5.787	5.462	5.178	4.929	4.708	4.510	4.331	4.169	4.022
5000	17.208	16.154	15.248	14.459	13.764	13.147	12.595	12.097	11.646	11.235
10000	68.437	64.313	60.757	57.652	54.914	52.478	50.295	48.325	46.537	44.904
15000	151.63	142.81	135.15	128.42	122.45	117.13	112.35	108.02	104.08	100.48
20000	263.00	248.53	235.83	224.58	214.55	205.54	197.39	189.99	183.24	177.04
25000	397.64	377.24	359.15	342.98	328.43	315.28	303.31	292.38	282.35	273.12

Таблица 5. Свойства моделей Sn на бинодали. Метод МД с потенциалом EAM

T, К	d, г/см ³ [23]	p, ГПа МД	d, г/см ³ при p ≈ 0	⟨ρ⟩ ^a	R _g с учетом [20]	E, кДж/моль; p, ГПа				
						−E _{MD}	p _{εT}	E _{εT}	−(E _{MD} + + E _{εT})	−E _{exp} [9, 36]
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
298	7.300	1.92	7.300	1.107	—	289.41	0.000	0.000	289.41	295.0
298	7.300	<0.01	6.990	1.004	—	289.92	0.000	0.000	289.92	295.0
523	6.967	<0.01	6.946	0.999	0.020	281.32	0.005	0.124	281.20	281.3
573	6.935	<0.01	6.926	0.996	0.027	280.07	0.007	0.161	279.91	279.8
773	6.804	<0.01	6.838	0.986	0.047 ^c	275.11	0.015	0.336	274.77	274.2
973	6.674	<0.01	6.741	0.970	0.068	270.33	0.025	0.560	269.77	268.6
1173	6.544	<0.01	6.644	0.953	0.064	265.71	0.038	0.828	264.88	262.9
1373	6.413	<0.01	6.529	0.938	0.056	260.88	0.053	1.141	259.74	257.3
1573	6.283	<0.01	6.407	0.919	0.058 ^d	256.13	0.071	1.495	254.63	251.7
1773	6.152	<0.01	6.279	0.894	0.095 ^d	251.25	0.092	1.887	249.36	246.0
1873	6.087	<0.01	6.195	0.881	0.059 ^c	248.62	0.103	2.097	246.52	243.1
1973	6.022 ^b	<0.01	6.122	0.872	0.066 ^d	246.08	0.115	2.316	243.76	240.2

Примечания: ^a стандартное отклонение растет сверху вниз от 0.05 до 0.12, ^b экстраполяция, ^c с учетом дифракционных данных [22], ^d с учетом [24].

тензора вязких напряжений. С учетом работ [31, 32] вязкость η можно рассчитывать по уравнению:

$$\eta = \frac{V}{3k_B T} \int_0^\infty \left(\sum_{\alpha\beta} \langle P_{\alpha\beta}(0) P_{\alpha\beta}(t) \rangle \right) dt. \tag{5}$$

Здесь k_B – постоянная Больцмана, и берется сумма по $\alpha\beta = xy, xz, yz$. Далее,

$$P_{\alpha\beta} = (\pi_{\alpha\beta} + \pi_{\beta\alpha})/2 - \delta_{\alpha\beta} \left(\sum_y \pi_{yy} \right) / 3,$$

где $\delta_{\alpha\beta}$ – символ Кронекера и

$$\pi_{\alpha\beta} = \frac{1}{V} \left[\sum_j m_j v_{j\alpha} v_{j\beta} + \frac{1}{2} \sum_j \sum_{k \neq j} (r_{j\alpha} - r_{k\alpha}) f_{jk\beta} \right].$$

Здесь m_j – масса атома j , $r_{j\alpha}$ и $r_{j\beta}$ – координаты атома j , $v_{j\alpha}$ и $v_{j\beta}$ – компоненты его скорости,

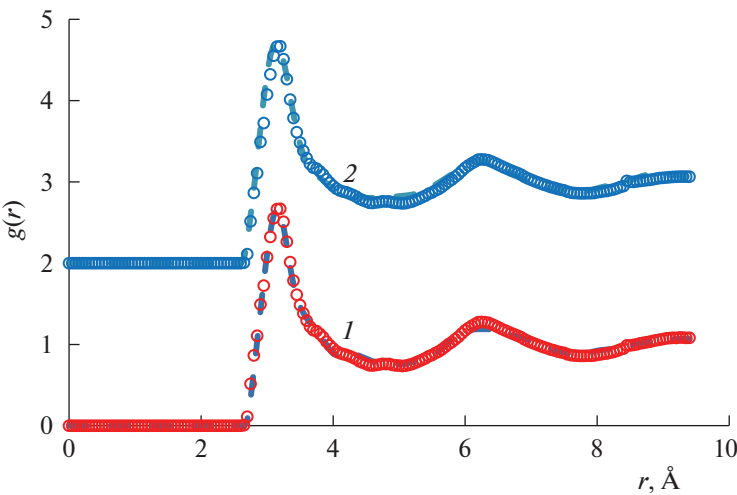


Рис. 2. Гистограмма дифракционной парной корреляционной функции. Штриховые линии – дифракционные ПКФ олова при 573 К; 1 – данные [20], 2 – данные [22]. Маркеры – ПКФ моделей с потенциалами, найденными алгоритмом Шоммерса. Невязки R_g между дифракционными и модельными ПКФ равны соответственно 0.020 (1) и 0.050 (2).

Таблица 6. Теплоемкости C_p и C_v с учетом электронных вкладов, и скорость звука и моделей жидкого олова на бинодали

T, K	K_T, GPa		Дж/(моль К)		$u, m/s$	
	МД	Опыт [37]	C_p	C_v	МД	Опыт [27]
523	37.6	36.6	25.8	24.46	2386	2484
573	36.0	—	25.72	23.50	2384	2471
773	34.3	—	25.35	23.38	2338	2421
973	31.3	—	24.80	21.54	2324	2372
1173	29.8	—	24.90	22.26	2257	2322
1373	22.6	—	25.73	21.34	2061	—
1573	18.2	—	25.95	20.46	1917	—
1773	15.2	—	27.03	20.19	1819	—

$f_{jk\beta} - \beta$ — компонента силы, с которой атом j действует на атом k . Расчеты проводили прогонами длиной 5000–10 000 шагов по времени, величины $P_{\alpha\beta}(t)$ вычисляли на каждом шаге по времени, интегралы (5) рассчитывали на интервалах длиной 2500 шагов по времени. Усреднение путем сдвига расчетного интервала вдоль таблицы данных одного МД-прогона не проводилось. Расчетные значения вязкости при температурах 523–1173 К приведены в табл. 7. При всех температурах наблюдается занижение расчетных данных по отношению к опыту [23] на 10–30%, которое увеличивается с понижением температуры. Значения вязкости по Грину–Кубо, полученные с потенциалом MEAM [13], наоборот, завышены по отношению к данным [23] на 8–20%.

Рассмотрим, как выполняется соотношение Стокса–Эйнштейна, связывающее коэффициент самодиффузии и вязкость: $D = kT/4\pi\eta r_a$. Здесь r_a — “радиус атома”. При $T = 523$ К по данным табл. 7 получаем $r_a = 2.10$ Å. При учете данных MEAM [13] из табл. 7 получается $r_a = 1.81$ Å. Если принять за диаметр атома координату 1-го пика

ПКФ (3.17 Å), то обе приведенные оценки завышены на 15–30%.

Состояния олова при высоких давлениях. Для расчета свойств олова при высоких давлениях требуется определить коэффициенты $\rho_6, \rho_7, \rho_8, a_7-a_9, b_7-b_9, c_7-c_9, m, n, q$. Их можно найти двумя способами: по форме ударной адиабаты и по данным статического сжатия при 298 К. При этом параметры потенциала ЕАМ, найденные при расчетах бинодали, сохраняются в обоих случаях.

Для расчета свойств в условиях ударного сжатия были использованы экспериментальные данные [33–35]. Ударная адиабата олова показана на рис. 4. Принято обозначение $Z = V_0/V$, где стандартный объем олова $V_0 = 16.262$ см³/моль. При давлениях свыше 310 ГПа имеется мало данных.

При высоких давлениях расстояния между ближайшими атомами убывают, так что необходима корректировка парного вклада в потенциал ЕАМ на малых расстояниях. Для уточнения парного вклада оказались полезными данные по ударному сжатию. В работе [38] было исследовано ударное сжатие олова и рассчитаны дифракционные ПКФ жидкого олова в нескольких состояниях на ударной адиабате (при давлениях 0, 52, 79 и 84 ГПа). Кроме того, в [38] провели моделирование олова методом *ab initio* в состояниях на ударной адиабате при давлениях 50.5, 76.3 и 91.8 ГПа. В [38] приведены графики ПКФ жидкого олова в условиях ударного сжатия.

Две важных характеристики формы ПКФ — минимальное межчастичное расстояние и высота 1-го пика ПКФ — позволяют подобрать крутизну парного вклада в потенциал ЕАМ на малых расстояниях. Именно этот парный вклад в потенциал ЕАМ приведен на рис. 1 и в табл. 2. Далее можно по форме ударной адиабаты найти описанным в [39] методом коэффициенты потенциала погружения, ответственные за поведение металла при высоких давлениях. Они приведены в табл. 3. При расчетах используется уравнение ударной адиабаты [40]:

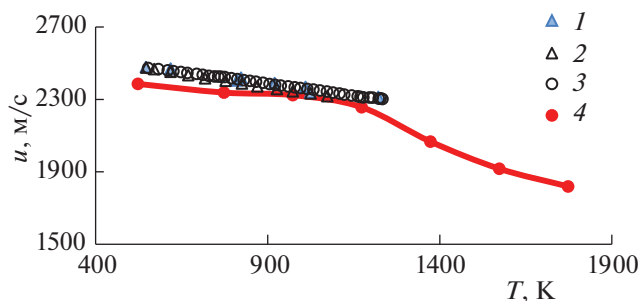
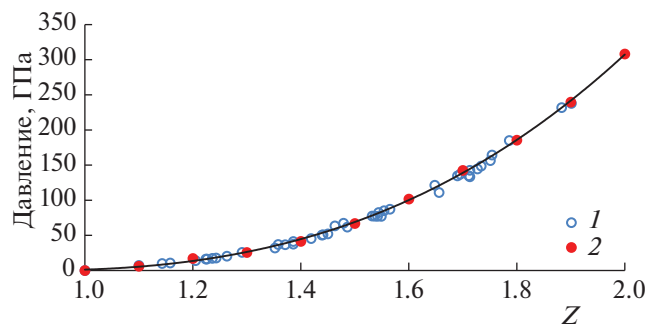
**Рис. 3.** Скорость звука u , м/с; 1 — данные [26], 2 — [25], 3 — [27], 4 — МД-расчет с потенциалом ЕАМ.**Рис. 4.** Ударная адиабата олова: 1 — опыт [33–35, 42], 2 — МД с потенциалом ЕАМ. При расчетах использован потенциал ЕАМ с учетом электронных вкладов.

Таблица 7. Коэффициенты самодиффузии и вязкость моделей Sn, рассчитанные методом МД с потенциалом ЕАМ

T, К	$D \times 10^5, \text{см}^2/\text{с}$				Вязкость, мПа с		
	ЕАМ	ЕАМ [9]	МЕАМ* [13]	Опыт [22, 28–30]	ЕАМ	МЕАМ* [13]	Опыт [23]
1	2	3	4	5	6	7	8
523	2.16	1.79	1.5	2.63	1.263	2.12	1.76
573	2.58	2.74	3.0	—	1.144	1.76	1.55
773	4.31	—	5.0	—	0.851	1.21	1.05
973	5.82	5.48	6.75	7.72	0.739	0.95	0.88
1173	8.14	7.98	9.5	9.56	0.645	0.91	0.77
1373	9.85	8.70	12.5	10.8	—	—	—
1573	11.4	—	—	14.8	—	0.73	—
1773	13.3	—	—	17.1	—	—	—

Примечание: * интерполировано.

Таблица 8. Свойства моделей Sn при условиях ударного сжатия. Потенциал ЕАМ, $V_0 = 16.262 \text{ см}^3/\text{моль}$

Z	p, ГПа [33–35]	$E - E_0$, кДж/моль	T, К моделей	T, К [41]	E_{eT} , кДж/моль	p_{eT} , ГПа	$E_{298} + E - E_0$, кДж/моль	$E_{MD} + E_{eT}$, кДж/моль	p_{MD} , ГПа модель	$p_{MD} + p_{eT}$, ГПа
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1.00 ^a	0	0	298	298	0.000	0	–295.0 ^b	–287.99	1.51	1.51
1.20 ^a	13.8	18.7	310	510	0.004	0.000	–276.3	–272.07	17.75	17.75
1.40	43.5	101.1	1285	2110	0.864	0.050	–193.9	–193.74	41.47	41.52
1.60	97.5	297.3	5200	7110	13.62	0.894	2.3	0.11	100.45	101.3
1.80	183.2	662.2	12140	17520	68.44	5.05	367.2	362.24	180.51	185.5
1.90	240.4	925.8	17450	—	135.45	10.55	630.8	632.96	229.12	239.7
2.00 ^c	308.3	1253	23700	—	238.59	19.56	958.2	959.09	288.6	308.2

Примечания: ^a структура ГЦК, ^b фактическое значение, ^c экстраполяция, $Z = V_0/V$.

$$E - E_0 = (1/2)(p_0 + p)(V_0 - V). \quad (6)$$

Здесь E – энергия металла в сжатом состоянии, E_0 – энергия в исходном состоянии, p и V – давление и объем в сжатом состоянии, а p_0 и V_0 – они же в исходном состоянии. Величина $E_0 = -295.0$ кДж/моль [7, 9]. Расчетные значения давления и энергии на адиабате с учетом электронных вкладов (в МСЭ при 4 эл/атом) показаны на рис. 4 и в табл. 8. Видно очень хорошее согласие с опытом для давления (табл. 8, колонки 2 и 11) и энергии (колонки 8 и 9) жидкого олова на адиабате. Электронные вклады быстро возрастают с увеличением температуры: до 238.59 кДж/моль и 19.56 ГПа при $Z = 2$. Температура на адиабате всюду ниже, чем в предположении, что электроны не дают вклада в энергию [41].

Дополнительное свидетельство адекватности потенциала ЕАМ можно получить, сравнивая ПКФ наших моделей с найденными методом *ab*

initio и с ПКФ реального олова на ударной адиабате при $Z = 1.5302$ и 1.580 [38]. Эти ПКФ хорошо согласуются между собой. Высоты первых пиков дифракционных ПКФ в [38] несколько занижены (на ~0.5) по отношению к расчетам *ab initio*.

Холодное давление олова. Можно сравнить график холодного давления (изотерма при 298 К) с потенциалом ЕАМ с данными статического сжатия ОЦК олова при давлениях до ~200 ГПа [43–45] (рис. 5). При давлениях до 100 ГПа здесь получено очень хорошее согласие с опытом, которое довольно редко бывает при обработке данных ударного сжатия металлов. Однако при сжатии олова в 2 раза расхождение МД-расчета с опытом по давлению достигает 30 ГПа.

Нанокластеры олова. Поверхностные свойства нанокластеров анализировали ранее методом МД в ряде работ ([46–48] и др.). В частности, проводилась проверка применимости к нанокластерам макроскопических уравнений термодинамики

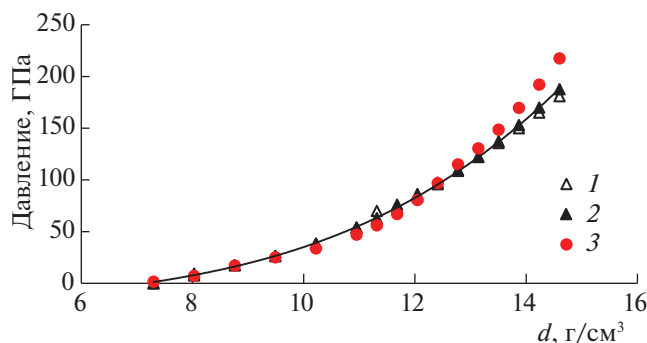


Рис. 5. График "холодного давления" ОЦК олова при 298 К: 1 – опытные данные [43], 2 – опытные данные [44], 3 – МД с потенциалом EAM.

(уравнения Лапласа для давления, формулы Толмена для зависимости поверхностного натяжения от кривизны поверхности, уравнения Кельвина для давления пара). В [46] исследовали методом МД нанокластеры с потенциалом Леннард-Джонса, а в [47] – нанокластеры серебра, построенные с потенциалом EAM [5], а также методом *ab initio*. В [48] были исследованы нанокластеры Ag, а также Ag, Fe и Zn с потенциалами EAM.

Поверхностное натяжение на границе жидкость–газ рассчитывают обычно, используя двухфазные МД-модели с плоской границей раздела. Погрешность такого расчета составляет ~15–25% (Li [17], Sn [13]), причем в сторону как завышения, так и занижения. Значительно проще определять методом МД не поверхностное натяжение σ , а избыточную энергию поверхности h . В работе [48] была предложена схема расчета поверхностной энергии сферических нанокластеров. В качестве объектов были использованы икосаэдрические нанокластеры Маккея [49], содержащие от 13 до 5233 атомов. Было показано, что зависимость энергии нанокластера E от числа атомов в нем N может быть с высокой точностью аппроксимирована уравнениями:

$$E = aN + bN^{2/3} \quad \text{или} \quad E/N = a + bN^{-1/3}. \quad (7)$$

Коэффициенты a и b могут быть найдены графически. Значения поверхностной энергии $E_s = h = bN^{2/3}$ были получены ранее для Ag, Ag, Fe, Zn [48], In [50] и Ti [51].

В силу термодинамического соотношения

$$\sigma = h + Td\sigma/dT \quad (8)$$

можно было бы ожидать, что $\sigma < h$ (поскольку обычно $d\sigma/dT < 0$), причем разница между σ и h должна быть невелика. В [47] величины σ и h оценивали для моделей кристаллических кластеров Ag размером от 13 до 5233 атомов. При расчетах методом *ab initio* (SIESTA) отклонения σ от h были невелики (разница в несколько процентов) и

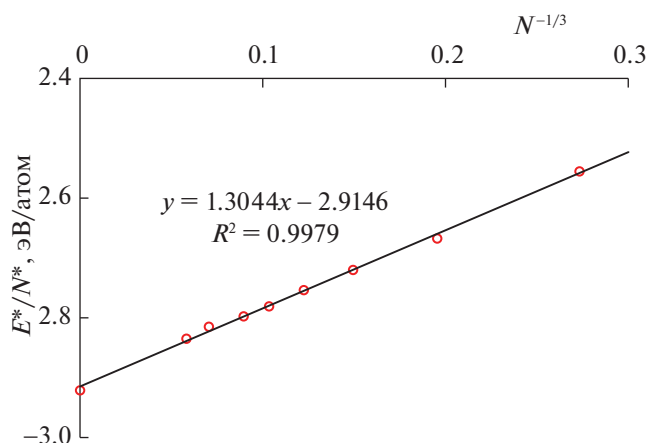


Рис. 6. Зависимость (7) для кластеров олова при 500 К.

знакопеременны, а при расчетах методом МД с потенциалом EAM из [5] величина σ при всех размерах кластеров Ag от 249 до 5233 атомов была на несколько процентов больше, чем h [47].

Аналогично [48], можно построить серию икосаэдрических нанокластеров Маккея для олова. При расчетах с потенциалом EAM принималось во внимание, сколько атомов нанокластера находится не в жидкой, а в газовой фазе и не имеет ближайших соседей. Эти атомы при анализе кластеров не учитывались. Величины, рассчитанные без учета атомов в газовой фазе, обозначены как N^* , E^* , E_s^* , S_s^* . Модели находились в центральной части основного куба с длиной ребра 90 Å и не взаимодействовали со своими образами в соседних кубах. Периодически проводили остановку вращения кластера. Моделирование проводили прогонами по 10 000 шагов по времени. Шаг по времени равнялся $\Delta t = 0.01t_0$, где единица времени $t_0 = 1.109 \times 10^{-13}$ с. Значения энергии этих нанокластеров были рассчитаны методом МД при 500 К и приведены в табл. 9 и на рис. 6. В последней строке приведены данные для модели сплошной жидкой фазы с периодическими граничными условиями (ПГУ).

Зависимость (7) для нанокластеров олова хорошо выполняется при $N > 55$, причем $a = -2.9146$ эВ/атом, а $b = 1.3044$ эВ/атом^{2/3} (см. рис. 6). Величина a почти совпадает с удельной энергией жидкого олова при 500 К (-2.9212 эВ/атом). Коэффициент b отвечает за поверхностную энергию кластеров [48, 50]. В наших обозначениях поверхностная энергия кластера равна $E_s^* = b(N^*)^{2/3}$. Эти величины для кластеров с размерами $13 \leq N \leq 5083$ приведены в табл. 9 (6 колонка).

Площадь поверхности нанокластера определяли путем разложения кластера на симплексы

Таблица 9. Поверхностные свойства нанокластеров олова при 500 К

N	N^*	E^* , эВ	$(N^*)^{-1/3}$	E^*/N^* , эВ/атом	E_s^* , эВ	S_s^* , Å ²	E_s^*/S_s^* , эВ/Å ²	E_s^*/S_s^* , Дж/м ²
1	2	3	4	5	6	7	8	9
13	11	−20.93	0.44964	−1.7334	7.242	103.99	0.069637	1.116
55	49	−125.213	0.27328	−2.55537	18.943	310.24	0.061059	0.978
147	134	−357.443	0.19542	−2.66749	36.482	867.58	0.042051	0.674
309	300	−816.001	0.14938	−2.72	59.865	1618.6	0.036986	0.593
561	545	−1500.77	0.12242	−2.75371	89.093	2543	0.035035	0.561
923	904	−2513.89	0.10342	−2.78085	124.166	3656.8	0.033955	0.544
1415	1395	−3902.56	0.08950	−2.79753	165.085	5039.8	0.032756	0.525
2869	2856	−8039.21	0.07048	−2.81485	264.458	8306.1	0.031839	0.510
Sn	2048	−5982.6	0	−2.92111	—	—	—	(0.409)

Примечание: N^* , E^* , E_s^* , S_s^* — без учета атомов в газовой фазе.

Делоне [48, 50]. Те грани кластера, которые с внешней стороны грани не имеют соседнего симплекса, являются поверхностными. Сумму площадей этих граней S_s можно отождествить с площадью поверхности кластера. Однако поверхность нанокластера напоминает при этом черепичную крышу. Поэтому была введена поправка на сглаживание поверхности, которая учитывает наклон грани по отношению к линии, соединяющей грань с центром кластера. Для учета этой негладкости каждая поверхностная грань симплексов нормализовалась, т.е. поворачивалась перпендикулярно к вектору, соединяющему эту грань с центром масс кластера. Новая сумма нормализованных площадей граней симплекса (повернутых) S_s^* оказывается ниже исходной в среднем на 3–20% в зависимости от числа атомов в кластере и его рыхлости. Удельная поверхностная энергия увеличивается при этом на соответствующую долю.

В табл. 9 приведены значения нормализованной поверхности кластеров S_s^* и удельной поверхностной энергии кластеров $h = E_s^*/S_s^*$. На рис. 7 показана зависимость удельной поверхностной энергии $h = E_s^*/S_s^*$ от размеров нанокластера. Здесь также величина h линейно зависит от $N^{-1/3}$ при $N \geq 55$. В случае олова при 500 К предельное значение $h = E_s^*/S_s^*$ при $N \rightarrow \infty$ (то есть в макроскопическом пределе) равно 0.416 Дж/м².

Вернемся к соотношению (8). В случае реального олова при 500 К $\sigma = 0.552$ Дж/м² и $(d\sigma/dT)_p = -0.13$ мДж/(м² К) [52], так что при 500 К получаем $h = 0.617$ Дж/м². Эта величина выше полученного МД-расчетом значения 0.416 Дж/м². В отличие от условия $\sigma < h$, здесь получается обратное неравенство $\sigma > h$.

В работе [13] авторы измеряли методом МД с потенциалом MEAM поверхностное натяжение олова на плоской границе “модель олова–вакуум” и получили при 500 К значение $\sigma \sim 0.645$ Дж/м², которое больше фактического (0.552) и больше, чем h .

Такой же анализ был проведен на моделях лития при 500 К с использованием потенциала EAM из работы [53]. На серии нанокластеров Маккея получено нормализованное значение $h = 0.620$ Дж/м² (при использовании не нормализованной поверхности кластеров получается 0.530 Дж/м²). С потенциалом [53, 54] в работе [17] измерено поверхностное натяжение лития на плоской границе жидкость–пар двухфазным методом и получено $\sigma \approx 0.480$ Дж/м². Здесь неравенство $\sigma < h$ выполняется. Расчет по опытным данным [52] при 500 К дает $\sigma = 0.390$ Дж/м², и при $(d\sigma/dT)_p = -0.18$ мДж/(м² К) получается $h =$

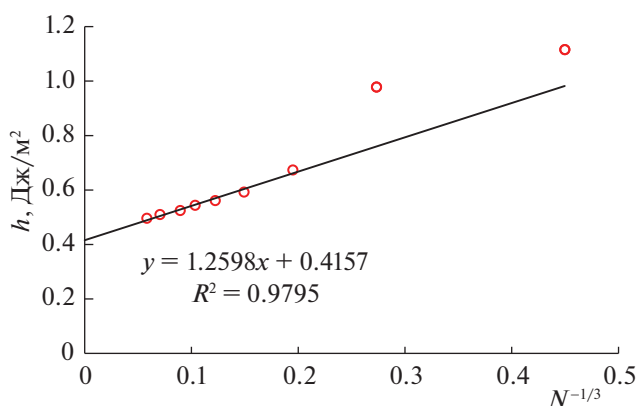


Рис. 7. Удельная поверхностная энергия кластеров олова при 500 К.

Таблица 10. Сравнение σ и h . Данные в мДж/м²

Металл	T, К	Опыт [52]		σ	h
		σ	h (8)		
Li	500	390	480	480 [17, 53]	620 [53]
Ag	0	1150	1150	1070 [47]	1000 [47] 840 [48]
In	433	571	619	—	474 [50]
Tl	588	450	520	—	401 [51]
Sn	500	552	617	645 [13]	416 (рис. 7)

= 0.480 Дж/м². Таким образом, расчеты на плоской границе раздела и на сферических нанокластерах согласуются между собой, но расходятся с опытом [52].

В случае индия реальное значение поверхностного натяжения при 433 К известно с разбросом от 0.556 до 0.595 Дж/м² (в среднем 0.571), а производная $(d\sigma/dT)_p = -0.11$ мДж/(м² К) [52]. Для величины h при 433 К по уравнению (8) получается $h = 0.619$ Дж/м². В то же время рассчитанная на сферических нанокластерах удельная поверхностная энергия индия E_s/S_s в пределе $N \rightarrow \infty$ равна 0.474 Дж/м² [50] и ниже реальной величины h на ~25%.

В случае жидкого таллия при 588 К поверхностное натяжение равно 0.450 Дж/м² и $(d\sigma/dT)_p = -0.119$ мДж/(м² К) [52]. Отсюда по формуле (8) находим $h = 0.520$ Дж/м². В работе [51] на серии кластеров Маккея описанным выше методом получено значение $h = 0.401$ Дж/м², то есть на 23% ниже. Аналогичное занижение поверхностной энергии по отношению к величине σ было получено для кластеров Ag в [47, 48].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сравнение результатов ЕАМ и МЕАМ показывает, что переход от варианта ЕАМ к МЕАМ не приводит к улучшению согласия с экспериментом для жидкого олова. Направленность химической связи в жидком олове практически отсутствует, и нет необходимости прибегать к использованию МЕАМ.

Некоторые результаты МД-расчетов поверхностной энергии и поверхностного натяжения кластеров в пределе $N \rightarrow \infty$ приведены в табл. 10. Эти расчеты приводят к значительным расхождениям не только с опытом, но и с уравнением (8). Вряд ли эти расхождения можно приписать только недостаткам потенциалов ЕАМ/МЕАМ. Видимо, сама схема ЕАМ не подходит для расчетов поверхностных свойств металлов. При последовательном рассмотрении поверхностных свойств методами теории металлов необходимо учиты-

вать “двухкомпонентность” металла (ионы + электроны) [55], которая приводит к “выпячиванию” в вакуум электронного заряда (spill out) над кристаллической решеткой металла и к образованию двойного электрического слоя на поверхности. Эта двухкомпонентность не сочетается с идеологией ЕАМ. Поэтому нет оснований рассчитывать на предсказательную силу ЕАМ/МЕАМ в отношении поверхностных свойств. Например, довольно прямолинейный учет двойного слоя в случае серебра сильно меняет значения σ и h [47].

Пока неясны перспективы проверки соотношения (8) для нанокластеров. Теория функционала плотности (DFT) позволяет рассчитывать удельную поверхностную энергию с ошибкой не менее 10–20% [55]. Такова же и ошибка расчета поверхностной энергии h и поверхностного натяжения σ методом молекулярной динамики или прямого эксперимента. Однако если МД-расчет поверхностной энергии имеет ясный физический смысл, то МД-расчет поверхностного натяжения на двухфазных моделях металла через компоненты тензора напряжений приводит к результатам, такого смысла не имеющим.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Менделев М.И., Белащенко Д.К. // Неорганические материалы. 1994. Т. 30. № 11. С. 1412.
2. Белащенко Д.К. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 1. С. 89.
3. Белащенко Д.К., Полянский Р.А., Павлов Р.Н. // Там же. 2002. Т. 76. № 3. С. 533.
4. Schommers W. // Phys. Lett. 1973. V. 43A. P. 157.
5. Reatto L., Levesque D., Weis J.J. // Phys. Rev. A. 1986. V. 33. № 5. P. 3451.
6. Daw M.S., Baskes M.I. // Phys. Rev. B. 1984. V. 29. № 12. P. 6443.
7. Белащенко Д.К. // ТВТ. 2017. Т. 55. № 1. С. 51.
8. Белащенко Д.К. // УФН. 2013. Т. 183. № 12. С. 1281.
9. Belashchenko D.K. Liquid Metals. From Atomistic Potentials to Properties, Shock Compression, Earth's Core and Nanoclusters. New York: Nova Science Publ, 2018.
10. Белащенко Д.К. // УФН. 2020. Т. 190. № 12. С. 1233.
11. Baskes M.I. // Phys. Rev. Letters. 1987. V. 59 (23). P. 2666.
12. Ravelo R., Baskes M. // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 79. P. 2482.
13. Vella J.R., Chen M., Stillinger F.H. et al. // Phys. Rev. B. 2017. V. 95. 064202.
14. Won-Seok Ko, Dong-Hyun Kim, Yong-Jai Kwon, Min Hyung Lee // Metals. 2018. V. 8. P. 900.
15. Etesami S.A., Baskes M.I., Laradji M., Asadi E. // Acta Mater. 2018. V. 161. P. 320.
16. Zhiwei Cui, Feng Gao, Zhihua Cui, Jianmin Qu // Modeling Simul. Mater. Sci. Eng. 2012. V. 20. 015014.

17. *Vella J.R., Stillinger F.H., Panagiotopoulos A.Z., Debenedetti P.G.* // J. Phys. Chem. B. 2015. V. 119. P. 8960.
18. *Belashchenko D.K.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2006. V. 80. № 5. P. 758.
19. *Белащенко Д.К., Островский О.И.* // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 4. С. 602.
20. *Waseda Y.* The Structure of Non-Crystalline Materials. Liquids and Amorphous Solids. N.Y.: McGraw-Hill, 1980. 325 p.
21. *Белащенко Д.К.* // Кристаллография. 1998. Т. 43. № 5. С. 786.
22. *Itami T., Munajiri S., Masaki T. et al.* // Phys. Rev. B. 2003. V. 67. 064201.
23. *Assael M.J., Kalyva A.E., Antoniadis K.D. et al.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2010. V. 39. No. 3. 033105.
24. *Михайлова Л.Е., Христенко Т.М., Ильинский А.Г., Романова А.В.* Структурные факторы жидкого олова в интервале температур до 1973 К // АН УССР. Препринт ИМФ 1987. № 30.87.
25. *Гутис М.Б., Михайлов И.Г.* // Акустический журнал. 1966. V. 12. P. 145.
26. *Hayashi M., Yamada H., Nabeshima N., Nagata K.* // Int. J. Thermophys. 2007. V. 83. P. 28.
27. *Greenberg Y., Yahel E., Ganor M. et al.* // J. Non-Cryst. Solids. 2008. V. 354. P. 4094.
28. *Frohberg G., Kraatz K.-H., Wever H.* // Proc. 5th Europ. Symp. on Material Sciences under Microgravity. Schloss Elmau, 5–7 Nov. 1984. (ESA SP-222). P. 201.
29. *Itami T., Aoki H., Kaneko M. et al.* // J. Japan Soc. Micrograv. Appl. 1998. V. 15. P. 225.
30. *Brunson A., Gerl M.* // Phys. Rev. B. 1980. V. 21. P. 5447.
31. *Daivis P.J., Evans D.J.* // J. Chem. Phys. 1994. V. 100. P. 541.
32. *Lee S.H., Chang T.* // Bull. Korean Chem. Soc. 2003. V. 24. P. 1590.
33. *LASL Shock Hugoniot Data.* Ed. Marsh S.P. Berkeley: Univ. California Press, 1980.
34. *Al'tshuler L.V., Bakanova A.A., Dudoladov I.P. et al.* // J. Appl. Mech. Techn. Phys. 1981. V. 22. P. 145.
35. *Data on the website:* <http://www.ihed.ras.ru/rusbank/>
36. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание / Под ред. В.П. Глушко и др. Т. 2. 1979. Табл. 496.
37. *Филиппов С.И., Казаков Н.Б., Пронин Л.А.* // Изв. вузов. Черная металлургия. 1966. № 3. С. 8.
38. *Briggs R., Gorman M.G., Zhang S. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2019. V. 115. 264101.
39. *Belashchenko D.K., Ostrovskii O.I.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2011. V. 85. № 6. P. 967.
40. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Механика сплошных сред. Гостехтеориздат. М.: 1954. 796 с.
41. *Жарков В.Н., Калинин В.А.* Уравнения состояния твердых тел при высоких давлениях и температурах. М.: Наука, 1968. 215 с.
42. *Al'tshuler L.V., Bakanova A.A., Trunin R.F.* // Sov. Phys. JETP. 1962. V. 15. P. 65.
43. *Salamat A., Garbarino G., Dewaele A. et al.* // Phys. Rev. B. 2011. V. 84. 140104 (R).
44. *Gavriliuk A.G., Troyan I.A., Ivanova A.G. et al.* // JETP Letters. 2017. V. 106. № 11. P. 733.
45. *Weir S.T., Lipp M.J., Falabella S. et al.* // J. Appl. Phys. 2012. V. 111. № 12. P. 123529.
46. *Thompson S.M., Gubbins K.E., Walton J.P.R.B. et al.* // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. P. 530.
47. *Medasani B., Park Y.H., Vasiliev I.* // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. 235436.
48. *Белащенко Д.К.* // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. № 3. С. 517.
49. *Maskay A.L.* // Acta Crystallogr. 1962. V. 15. P. 916.
50. *Белащенко Д.К.* // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 12. С. 1804.
51. *Белащенко Д.К.* // Там же. 2022. Т. 95. № 3. С. 390.
52. *Influence de la Temperature sur la Tension Superficielle.* Techniques de l'ingenieur, Traite Constantes Physico-Chiniques. K 476-2.
53. *Белащенко Д.К.* // ТБТ. 2009. Т. 47. № 2. С. 231.
54. *Белащенко Д.К.* // Там же. 2015. Т. 53. № 5. С. 683.
55. *Patra A., Bates J.E., Sun J., Perdew J.P.* // PNAS. 2017. October 17. E9188–E9196.

ХЕМОИНФОРМАТИКА И КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

УДК 544.3

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СИСТЕМЫ Bi–Ga–Zn

© 2023 г. В. А. Лысенко^{a,*}^aМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

*e-mail: vallys2@yandex.ru

Поступила в редакцию 29.03.2022 г.

После доработки 07.06.2022 г.

Принята к публикации 14.06.2022 г.

На базе имеющейся экспериментальной информации построена термодинамическая модель жидкой фазы системы Bi–Ga–Zn. Используя эту модель, а также известные в литературе термодинамические модели других фаз этой системы определены координаты невариантных точек системы Bi–Ga–Zn и проекция ее поверхности ликвидуса. Рассчитано политермическое сечение фазовой диаграммы этой системы для составов $x_{\text{Bi}}/x_{\text{Zn}} = 1$, а также изотермическое сечение при 573 К.

Ключевые слова: система Bi–Ga–Zn, фазовые диаграммы, термодинамическое моделирование

DOI: 10.31857/S004445372301020X, **EDN:** BCKJZI

Система Bi–Ga–Zn является подсистемой системы Bi–Sn–Zn–Ga, сплавы которой перспективны как для использования в солнечных электростанциях концентрирующего типа (Concentrated solar power) в качестве высокотемпературных теплоносителей [1–3], так и для использования в электронике в качестве экологически чистых бессвинцовых припоев (Lead-free soldering) [4].

Для эксплуатации таких сплавов необходимо детальное знание фазовых равновесий в системе Bi–Sn–Zn–Ga, что, в свою очередь, требует знания термодинамических моделей (аналитических выражений для энергий Гиббса) всех существующих в этой системе фаз, включая фазы ее подсистемы Bi–Ga–Zn.

Термодинамическое моделирование системы Bi–Ga–Zn до настоящего времени не проводилось. Экспериментальное исследование термодинамических свойств жидкости и фазовых равновесий в этой системе проведено в работах [5, 6]. В работе [5] методом высокотемпературной калориметрии определены величины интегральной энтальпии смешения тройных жидких сплавов при 660–873 К, а также оценены границы области расслоения жидкости при 660–773 К. В работе [6] методом электродвижущих сил (ЭДС) для 33 сплавов в интервале температур 623–1123 К определены величины активности цинка в жидкой фазе и температуры фазовых переходов, связанных с появлением расслоения в жидкости с последующим выделением цинка. Тройные соединения в системе Bi–Ga–Zn по данным [5, 6] отсутствуют.

В нашей работе на базе имеющейся экспериментальной информации была построена термодинамическая модель тройной жидкой фазы, после чего были рассчитаны сечения фазовой диаграммы системы Bi–Ga–Zn и проекция ее поверхности ликвидуса.

СИСТЕМЫ Bi–Ga, Bi–Zn И Ga–Zn

Фазовая диаграмма системы Bi–Ga по данным [7] характеризуется наличием двух невариантных равновесий: эвтектики $L(x_{\text{Ga}} = 0.999) = \text{Bi} + \text{Ga}$ при 302.8 К и монотектики $L_1(x_{\text{Ga}} = 0.341) = L_2(x_{\text{Ga}} = 0.879) + \text{Bi}$ при 494.9 К. Верхняя критическая точка купола расслаивания жидкости соответствует температуре 530.2 К и составу $x_{\text{Ga}} = 0.673$.

В системе Bi–Zn по данным [8, 9] помимо жидкости существуют твердые растворы на основе висмута (ромбоэдрическая структура) и цинка (гексагональная структура). Фазовая диаграмма Bi–Zn характеризуется наличием эвтектики $L(x_{\text{Zn}} = 0.081) = (\text{Bi})(x_{\text{Zn}} = 0.016) + (\text{Zn})(x_{\text{Zn}} = 0.999)$ при 527.7 К и монотектики $L_2(x_{\text{Zn}} = 0.992) = L_1(x_{\text{Zn}} = 0.374) + (\text{Zn})(x_{\text{Zn}} = 0.996)$ при 691.4 К. Верхняя критическая точка купола расслаивания жидкости имеет координаты $T = 853.0$ К, $x_{\text{Zn}} = 0.87$.

В системе Ga–Zn по данным [10] существуют жидкая фаза и твердый раствор на основе гексагонального цинка. Единственным невариантным равновесием является эвтектика $L(x_{\text{Zn}} = 0.039) = \text{Ga} + (\text{Zn})(x_{\text{Zn}} = 0.993)$ при 297.8 К.

Обзор имеющихся экспериментальных данных о термодинамических свойствах фаз и фазовых равновесиях в системах Bi–Ga, Bi–Zn и Ga–Zn дан в работах [8–14]. Термодинамическое моделирование этих систем проведено в [7–10, 15, 16]. В нашей работе для термодинамического описания фаз бинарных подсистем системы Bi–Ga–Zn использовали параметры, полученные в [7] (Bi–Ga), [8, 9] (Bi–Zn) и [10] (Ga–Zn).

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ФАЗ СИСТЕМЫ Bi–Ga–Zn

Для описания мольной энергии Гиббса жидкой фазы и твердых растворов на основе чистых компонентов использовалась формула:

$$G_m^{\phi} = \sum_{k=1}^3 x_k G_k^{\phi} + RT \sum_{k=1}^3 x_k \ln x_k + \sum_{i=1}^2 \sum_{j=i+1}^3 x_i x_j \sum_{n \geq 0} L_{ij}^{n,\phi} (x_i - x_j)^n + x_1 x_2 x_3 \sum_{i,j,k \geq 0} L_{ijk}^{\phi} (x_1 - x_2)^i (x_1 - x_3)^j (x_2 - x_3)^k, \quad (1)$$

где ϕ обозначает физическое состояние раствора (жидкость или твердый раствор на основе цинка (гексагональная структура) или висмута (ромбоэдрическая структура)); G_k^{ϕ} – энергии Гиббса чистых компонентов (для функций G_k^{ϕ} использовали выражения, приведенные в версии 4.4. базы данных SGTE для чистых элементов [17]); x_k – мольные доли компонентов в растворе ($k = 1, 2, 3$ соответствует Bi, Ga, Zn); R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура; $L_{ij}^{n,\phi}$ – параметры, описывающие избыточную энергию Гиббса раствора ϕ в бинарных подсистемах Bi–Ga–Zn; L_{ijk}^{ϕ} – параметры, описывающие избыточную энергию Гиббса тройных растворов (соответствующие этим параметрам функции $(x_1 - x_2)^i (x_1 - x_3)^j (x_2 - x_3)^k$ были использованы с целью распространить на тройные растворы формализм Редлиха–Кистера [18], то есть использование функций $(x_i - x_j)^n$ для описания избыточной энергии Гиббса бинарных растворов).

Параметры $L_{ij}^{n,\phi}$ взяты из термодинамических описаний бинарных подсистем Bi–Ga–Zn [7–10], а параметры L_{ijk}^{ϕ} определяли путем минимизации целевой функции:

$$F(\mathbf{P}) = \sum_i \omega_i^2 (T_i(\mathbf{P}) - T_i^*)^2 + \sum_j \omega_j^2 (x_j(\mathbf{P}) - x_j^*)^2 + \sum_k \omega_k^2 (Z_k(\mathbf{P}) - Z_k^*)^2, \quad (2)$$

где символом $\mathbf{P}$ обозначен определяемый набор параметров; T_i^* , x_j^* , Z_k^* – экспериментальные величины температур фазовых равновесий, составов фаз в равновесии и термодинамических функций фаз; $T_i(\mathbf{P})$, $x_j(\mathbf{P})$, $Z_k(\mathbf{P})$ – соответствующие T_i^* , x_j^* , Z_k^* расчетные величины; ω_i , ω_j , ω_k – весовые множители, которые принимали равными обратной величине погрешности определения T_i^* , x_j^* , Z_k^* .

Для нахождения $Z_k(\mathbf{P})$ использовали аналитические выражения для энергий Гиббса фаз и хорошо известные соотношения термодинамики. Величины $T_i(\mathbf{P})$ и $x_j(\mathbf{P})$ находили, решая систему нелинейных уравнений, следующую из условия равновесия фаз [19, 20].

Для нахождения параметров использовали следующую экспериментальную информацию:

1. Величины интегральной энтальпии смешения тройных жидких сплавов, определенные при 873, 773, 723 и 660 К для составов, расположенных на сечении $x_{\text{Bi}}/x_{\text{Ga}} = 1 : 1$ [5].
2. Величины активности цинка в жидких сплавах Bi–Ga–Zn при 700 К и 1100 К для 33 составов, расположенных на сечениях $x_{\text{Bi}}/x_{\text{Ga}} = 1 : 3$, $1 : 1$, $3 : 1$ и $0.85 : 0.15$ [6].
3. Величины x_{Zn} на границах области расслоения жидкости при 773, 723 и 660 К [5].
4. Температуры фазовых переходов, определенные в [6] методом ЭДС для 33 сплавов.

Минимизацию функции (2) проводили методом Марквардта [21]. В результате оптимизации получен следующий набор параметров (в Дж/моль; тройные параметры твердых растворов были приняты равными нулю):

$$\begin{aligned} L_{000}^L &= -5334, & L_{100}^L &= -7482, & L_{010}^L &= -13594, \\ L_{200}^L &= -17709, & L_{030}^L &= -20880, & L_{003}^L &= 13605. \end{aligned} \quad (3)$$

Полученный набор параметров описывает экспериментальные величины интегральной энтальпии смешения жидких сплавов ($\Delta_f H^L$) Bi–Ga–Zn [5] со средним абсолютным отклонением (CAO) равным 120 Дж/моль. Сравнение экспериментальных и расчетных величин $\Delta_f H^L$ представлено на рис. 1. Для активности цинка в жидких сплавах расчетное описание экспериментальных данных [6] характеризуется CAO = 0.024 и хорошим согласием с экспериментом (рис. 2, 3). Также хорошо согласуются (CAO = 0.004) расчетные и экспериментальные [5] величины x_{Zn} на границах области несмешиваемости жидкости при 660–773 К (рис. 4).

Отклонение результатов расчета от экспериментальных температур фазовых превращений [6] характеризуется CAO, равным 4.8 К (появление расслоения в жидкой фазе) и 6.0 К (переходы

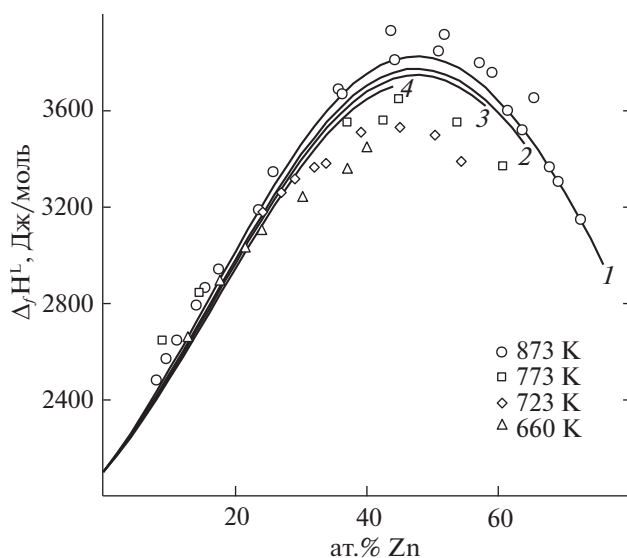


Рис. 1. Сравнение экспериментальных [5] и расчетных (линии 1–4) величин мольной энтальпии образования жидких сплавов Bi–Ga–Zn при 873, 773, 723 и 660 К для составов, расположенных на сечении $x_{\text{Bi}}/x_{\text{Ga}} = 1$.

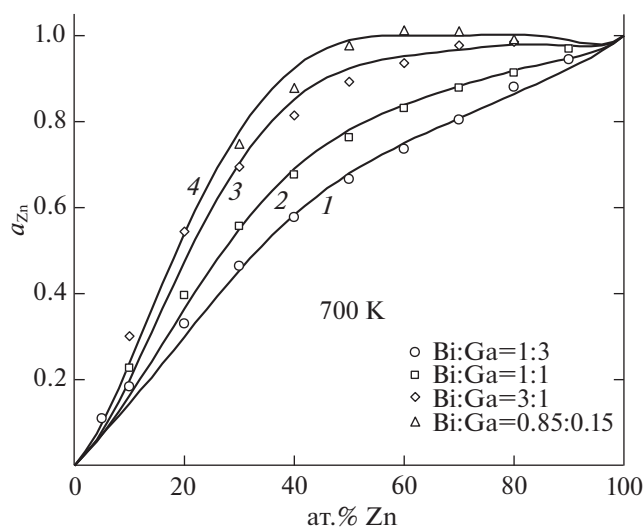


Рис. 2. Рассчитанные величины активности цинка в жидких сплавах Bi–Ga–Zn при 700 К для составов, расположенных на сечениях $x_{\text{Bi}}/x_{\text{Ga}} = 1:3, 1:1, 3:1, 0.85:0.15$ (линии 1–4) и их сравнение с экспериментальными данными [6].

между фазовыми областями $L' + L''$ и $L' + L'' + (Zn)$, а также $L' + (Zn)$ и $L' + L'' + (Zn)$; символы L' и L'' обозначают соответственно обедненную и обогащенную галлием части расслаивающейся жидкости).

РАСЧЕТ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ Bi–Ga–Zn

Полученные в результате нахождения параметров (3) термодинамические модели всех фаз системы Bi–Ga–Zn использовали для расчета фазовых равновесий посредством минимизации энергии Гиббса системы.

Согласно расчету в системе Bi–Ga–Zn имеется два невариантных равновесия: монотектическое $L' \leftrightarrow L'' + (Bi) + (Zn)$ при 474.1 К (жидкости L', L'' в этом равновесии имеют составы 26.3 ат. % Ga, 14.4 ат. % Zn и 62.3 ат. % Ga, 29.1 ат. % Zn, соответственно) и эвтектическое $L \leftrightarrow (Bi) + (Zn) + Ga$ при 297.7 К (жидкость в этом равновесии имеет состав 96.0 ат. % Ga и 3.8 ат. % Zn).

Рассчитанная проекция поверхности ликвидуса системы Bi–Ga–Zn приведена на рис. 5, где толстые линии относятся к моновариантным равновесиям, а тонкие линии обозначают изотермы ликвидуса при 473–623 К. Точки, расположенные на пересечении толстых линий, соответствуют невариантным равновесиям, при этом символ E относится к составу жидкости в эвтектическом равновесии, а символы M' и M'' относятся к составу жидкостей L' и L'' в монотектическом равновесии. Символы $(Bi)'$, $(Zn)'$ обозначают области

первичной кристаллизации висмута и цинка из жидкости L' , обедненной галлием; символы $(Bi)''$, $(Zn)''$ – из жидкости L'' , обогащенной галлием; а символы $(Bi)'''$, $(Zn)'''$ – из двухфазной области $L' + L''$.

Рассчитанное политермическое сечение фазовой диаграммы системы Bi–Ga–Zn для составов $x_{\text{Bi}}/x_{\text{Zn}} = 1$ представлено на рис. 6. Полученная

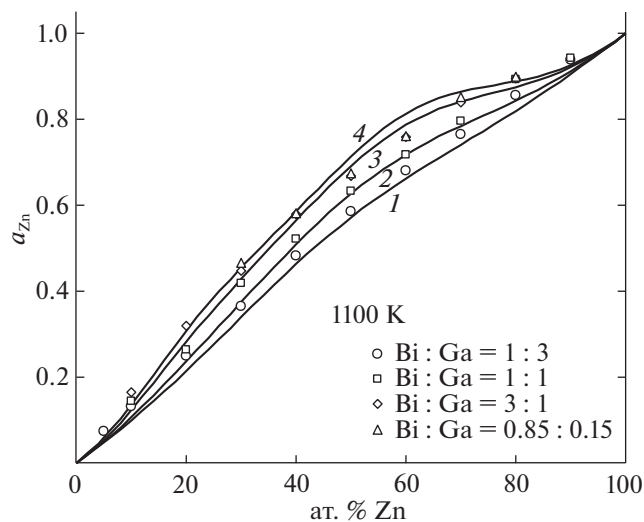


Рис. 3. Рассчитанные величины активности цинка в жидких сплавах Bi–Ga–Zn при 1100 К для составов, расположенных на сечениях $x_{\text{Bi}}/x_{\text{Ga}} = 1:3, 1:1, 3:1, 0.85:0.15$ (линии 1–4) и их сравнение с экспериментальными данными [6].

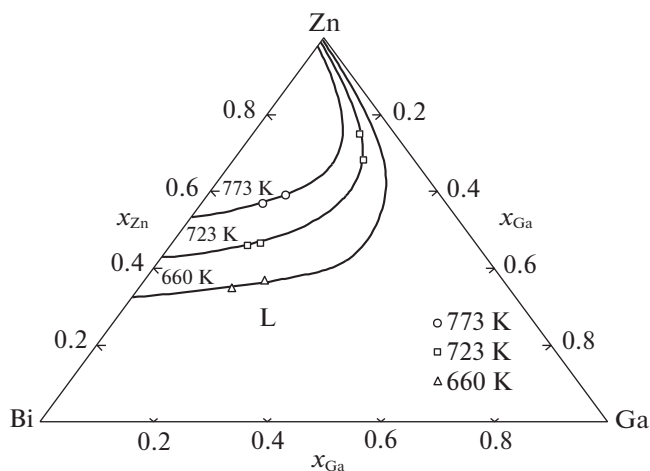


Рис. 4. Рассчитанные области расслоения жидкости при 773, 723 и 660 К и их сравнение с экспериментальными данными [5].

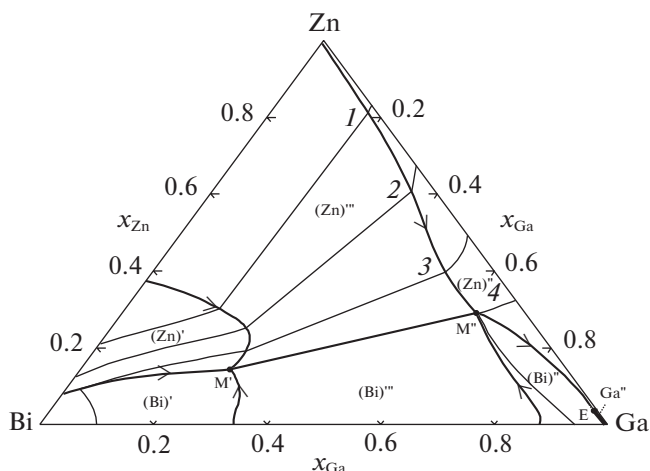


Рис. 5. Рассчитанная проекция поверхности ликвидуса системы Bi–Ga–Zn; цифрами обозначены изотермы: 623 (1), 573 (2), 523 (3), 473 К (4).

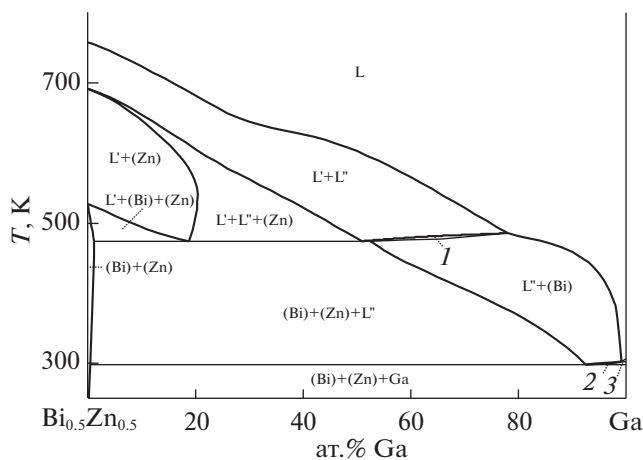


Рис. 6. Рассчитанное политермическое сечение $x_{\text{Bi}}/x_{\text{Zn}} = 1$ фазовой диаграммы системы Bi–Ga–Zn; цифрами обозначены области сосуществования фаз: $L' + L'' + (Bi)$ (1), $L' + (Bi) + Ga$ (2), $L + Ga$ (3).

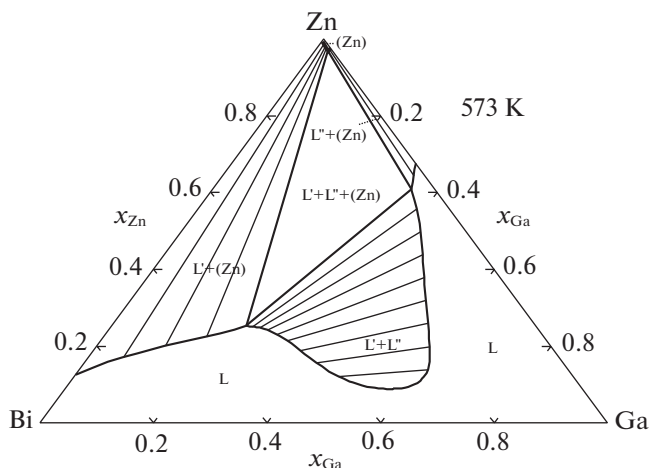


Рис. 7. Рассчитанное изотермическое сечение фазовой диаграммы системы Bi–Ga–Zn при 573 К.

диаграмма состояний характеризуется наличием обширной области расслоения жидкости, а также наличием больших областей первичной кристаллизации цинка и висмута.

Изотермическое сечение фазовой диаграммы системы Bi–Ga–Zn при 573 К показано на рис. 7. Фазовые поля L , $L' + L''$, $L' + L'' + (Zn)$ и $L' + (Zn)$ являются доминирующими на этой диаграмме.

Таким образом, на базе имеющихся в литературе термодинамических описаний бинарных систем Bi–Ga, Bi–Zn и Ga–Zn, а также экспериментальных данных по фазовым равновесиям в тройной системе и термодинамическим свойствам жидкости [5, 6] впервые проведено термодинамическое моделирование фазовых равнове-

сий в системе Bi–Ga–Zn. Определены координаты невариантных равновесий в системе и проекция поверхности ликвидуса. Рассчитаны изотермическое сечение фазовой диаграммы при 573 К и политермическое сечение для составов $x_{\text{Bi}}/x_{\text{Zn}} = 1$.

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме “Химическая термодинамика и теоретическое материаловедение” (проект № 121031300039).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang Q., Cheng X., Li Y. et al. // J. Wuhan Univ. Technol. Mater. Sci. Edition 2019. V. 34. № 3. P. 676.

2. Wang Q., Cheng X., Liu Z. et al. // *Materials*. 2020. V. 13. № 23. P. 5461.
3. Lorenzin N., Abánades A. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2016. V. 41. № 17. P. 6990.
4. Гусакова О.В., Шепелевич В.Г. // *Журн. белорус. гос. универ. Эколог.* 2020. № 4. С. 79.
5. Gambino M., Bros J.-P. // *J. Chim. Phys.* 1980. V. 77. № 11–12. P. 1031.
6. Girard C., Baret R., Miane J.-M. et al. // *Ibid.* 1980. V. 77. № 11–12. P. 1037.
7. Minić D., Manasijević D., Živković D. et al. // *Mater. Sci. Technol.* 2011. V. 27. № 5. P. 884.
8. Malakhov D.V. // *Calphad*. 2000. V. 24. № 1. P. 1.
9. Vizdal J., Braga M.H., Kroupa A. et al. // *Ibid.* 2007. V. 31. № 4. P. 438.
10. Dutkiewicz J., Moser Z., Zabdyr L. et al. // *Bull. Alloy Ph. Diag.* 1990. V. 11. № 1. P. 77.
11. Manasijević D., Minić D., Živković D. et al. // *J. Phys. Chem. Solids*. 2009. V. 70. № 9. P. 1267.
12. Okamoto H. // *J. Phase Equilib. Diff.* 2015. V. 36. № 3. P. 292.
13. Minić D., Premović M., Manasijević D. et al. // *J. Alloys Compd.* 2015. V. 646. P. 461.
14. Terlicka S., Debski A., Gasior W., Debski R. // *J. Chem. Thermodyn.* 2016. V. 102. P. 341.
15. Girard C., Bros J.P., Agren J., Kaufman L. // *Calphad*. 1985. V. 9. № 2. P. 129.
16. Wang Z.C., Yu S.K., Sommer F. // *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.* 1993. V. 90. P. 379.
17. Dinsdale A.T. // *Calphad*. 1991. V. 15. № 4. P. 317.
18. Redlich O., Kister A.T. // *Ind. Eng. Chem.* 1948. V. 40. № 2. P. 345.
19. Лысенко В.А. // *Журн. физ. химии*. 2008. Т. 82. № 8. С. 1413.; Lysenko V.A. // *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2008. V. 82. № 8. P. 1252.
20. Vassiliev V.P., Lysenko V.A. // *J. Alloys Compd.* 2016. V. 681. P. 606.
21. Реклейтис Г., Рейвиндран А., Рэгсдел К. *Оптимизация в технике*. Т. 1. М.: Мир, 1986. 349 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ И ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 532.612:543.42:539.211

СЕГРЕГАЦИЯ ГАЛЛИЯ В РАЗБАВЛЕННЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ Al–Ga ПО ДАННЫМ ОЖЕ-СПЕКТРОСКОПИИ

© 2023 г. О. Г. Ашхотов^{a,b,*}, И. Б. Ашхотова^a, Т. Т. Магкоев^b

^aКабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, Нальчик, Россия

^bСеверо-Осетинский государственный университет им. К.Л. Хетагурова, Владикавказ, Россия

*e-mail: oandi@rambler.ru

Поступила в редакцию 25.05.2022 г.

После доработки 30.06.2022 г.

Принята к публикации 04.07.2022 г.

Методом электронной оже-спектроскопии изучена поверхностная сегрегация галлия в разбавленных твердых растворах Al–Ga с объемными концентрациями 1.1, 2.4, 4.2, 7.4 мас. % Ga при температурах от комнатной до 573 К. Отмечается, что для всех изученных сплавов наблюдалась значительная сегрегация галлия. С использованием полученных значений поверхностной концентрации Ga построены зависимости энергии сегрегации от поверхностной концентрации атомов Ga при разных температурах.

Ключевые слова: раствор, поверхность, сегрегация, энергия, спектроскопия, электрон, концентрация, температура

DOI: 10.31857/S0044453723010041, EDN: BAVPYE

Сегрегационные процессы в бинарных и многокомпонентных металлических сплавах имеют большое значение для развития науки и современных технологических процессов, так как играют важную роль при формировании свойств материалов [1].

В этом плане весьма актуальными являются алюминий-галлиевые сплавы. Даже поверхностный обзор современных исследований, связанных с алюминиевыми сплавами, выявил совершенно неожиданные области, в которых их можно использовать.

В литературе отмечается [2], что незначительные добавки легирующих примесей к алюминию улучшают эксплуатационные характеристики сплавов, используемых в авиакосмической технике. Например, в [3] показано, что небольшие добавки галлия к алюминию используются для получения сплавов, хорошо поддающихся горячей обработке.

В [4] предлагается использовать галлий в качестве “клея” при создании неразъемных сталеалюминиевых блоков радиотехнического назначения. Для этого с целью предотвращения образования хрупких интерметаллидных соединений на поверхности раздела соединяемых материалов

авторы [4] использовали промежуточную вставку из галлия, который является своеобразным диффузионным барьером в виде твердого раствора Al–Ga между свариваемыми материалами.

Исследования металлических сплавов с участием галлия в широких температурных и концентрационных интервалах необходимы для разработки новых, высокоэффективных и экологически чистых источников водорода. В [5] разработан весьма эффективный способ для выделения водорода. Для этого авторы использовали сплав на 95% состоящий из алюминия, а на оставшиеся 5% из индия, олова и галлия. Последний является в этом сплаве критичным, так как присутствие галлия в сплаве предотвращает образование оксидной пленки в алюминии, что стимулирует генерацию водорода при контакте сплава с водой.

Позднее в [6] для получения водорода было предложено использовать наночастицы AlGa, получаемые методом лазерной абляции.

Из изложенного выше следует, что исследования сплавов Al–Ga являются актуальными и, поэтому целью настоящей работы является изучение поверхностного состава алюминия с малыми добавками галлия в пределах области гомогенных твердых растворов.

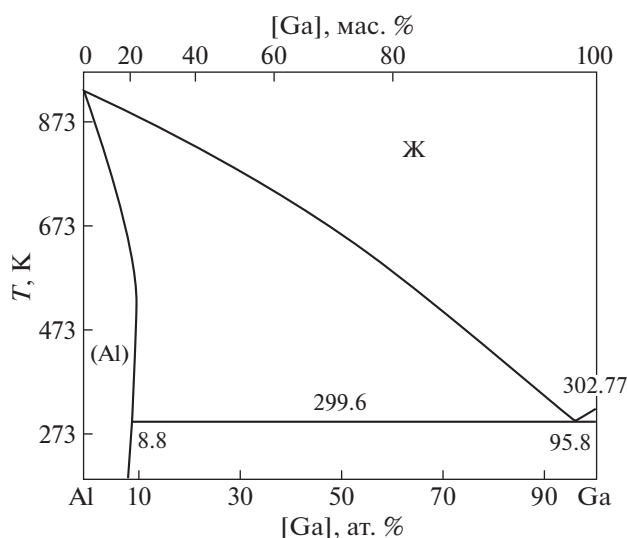


Рис. 1. Диаграмма состояния двойной системы Al–Ga.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для определения поверхностного состава сплавов использовался метод электронной оже-спектроскопии (ЭОС). Исследования проводились в металлической установке УСУ-4 в условиях вакуума не хуже 1.5×10^{-10} мм рт. ст., которая позволяла загружать образцы для исследования без разгерметизации рабочей камеры, проводить измерения при разных температурах [7]. Для возбуждения электрон-электронной эмиссии использовался пучок электронов диаметром 1 мм с энергией $E_p = 1800$ эВ с плотностью тока до 10 мкА/мм². Угол падения первичных электронов составлял 90°. Источник ионов аргона обеспечивал пучок диаметром 0.5 см при токе 1–10 мкА и энергии 600 эВ и использовался для очистки исследуемой поверхности. Все оже-спектры регистрировались в виде первой производной кривой энергетического распределения вторичной электронной эмиссии dN/dE .

В работе исследовались образцы, приготовленные сплавлением из алюминия и галлия марок А995 и Гл-000 в радиационной печи при 973 К под покровным флюсом (47.5% NaCl, 47.5% KCl, 5% NaF) с температурой плавления 880 К. Скорость подъема температуры при получении сплава составила 10 град/мин с выдержкой при максимальной температуре 60 мин. Составы приготовленных сплавов были определены весовым методом с погрешностью ± 0.2 мас. %. Образцы представляли собой полированные (паста ГОИ и алмазная паста АСМ12/1 ПВМХ) пластины 6 × 8 мм толщиной 1 мм.

Для оценки поверхностных концентраций ($x^{(o)}$) использовали самые интенсивные пики, обусловленные оже-переходами Al – LVV – 68.0 эВ и Ga – LMM 55.1 эВ и уравнение, учитывающее матричные эффекты [8]. Каждое значение определено с точностью 5%.

В начале эксперимента поверхность образцов была покрыта углеродной пленкой. В процессе бомбардировки ионным пучком Ag^+ наблюдалось уменьшение углеродного покрытия, сопровождавшееся появлением и ростом интенсивности характерных оже-линий галлия и алюминия [9]. Степень очистки поверхности от загрязнений оценивалась по отношению амплитуд оже-линий углерода, галлия/алюминия.

На диаграмме равновесного состояния (рис. 1) видно, что предельная растворимость галлия в твердом алюминии при комнатной температуре составляет примерно 10%, при том, что растворимость алюминия в галлии незначительная [10]. Поэтому, кроме чистых Al и Ga в работе были исследованы поверхности четырех твердых сплавов Al–Ga с объемными концентрациями 1.1, 2.4, 4.2, 7.4 мас. % Ga. Измерения интенсивностей оже-линий Al и Ga проводили при температурах от комнатной до 573 К с шагом 50 град. Нагрев образца производился электронной бомбардировкой держателя, в который был помещен образец, а температура контролировалась платино-платинородиевой термопарой ПП-1. После выдержки образца при температуре эксперимента в течение 40–60 мин при скорости нагрева/охлаждения 1 К/мин, проводился оже-анализ исследуемой поверхности на присутствие загрязнений и, если последние отсутствовали (или были на минимальном уровне, определяемом чувствительностью спектрометра), регистрировались оже-спектры. Время записи одной политермы для заданного сплава составляло несколько часов.

За это время происходило загрязнение поверхности исследуемого образца вследствие адсорбции из остаточного газа, поэтому для удаления адсорбированных слоев практиковалась кратковременная ионная бомбардировка (“вспышка”) при температуре эксперимента. На рис. 2 приведены временные зависимости интенсивности оже-пиков Al и Ga при комнатной температуре, иллюстрирующие процесс выхода исследуемого образца на равновесное состояние после ионной бомбардировки.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Температурные зависимости поверхностной концентрации галлия ($X_{Ga}^{(o)}$) в равновесном состоянии приведены на рис. 3. Для всех изученных твердых сплавов политермы $X_{Ga}^{(o)}(T)$ оказались ли-

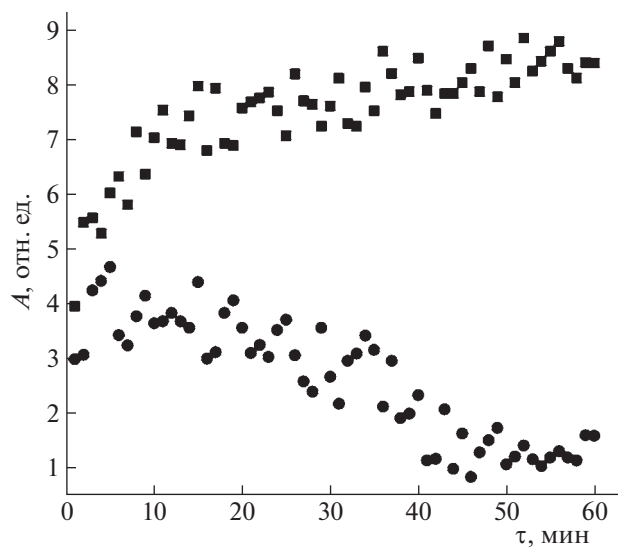


Рис. 2. Временные зависимости интенсивности оже-пиков Al и Ga (A) для сплава Al–Ga (2.40 мас. % Ga) при комнатной температуре после ионной бомбардировки.

нейными с различными отрицательными температурными коэффициентами ($dx^{(\sigma)}/dT$) (таблица 1), причем с увеличением объемной концентрации галлия в сплаве $dx^{(\sigma)}/dT$ снижается практически до нуля.

Как следовало ожидать, Ga оказался поверхностно-активной добавкой к алюминию, что согласуется с основными критериями поверхностной активности компонентов в двойных сплавах [11]. Во всех рассмотренных сплавах выявлена значительная поверхностная сегрегация галлия.

Изотермы $X_{\text{Ga}}^{(\sigma)}$ для изученных твердых растворов Al–Ga при разных температурах представлены на рис. 4, из которого видно, что с ростом температуры образца $X_{\text{Ga}}^{(\sigma)}$ заметно снижается. Несмотря на это, результаты наших экспериментов выявили значительную поверхностную сегрегацию галлия для всех изученных сплавов.

Полученные данные можно использовать для расчета термодинамических параметров поверхности, например, избыточной молярной энергии Гиббса или, что то же самое, энергии сегрегации $\Delta G_{\text{сегр}}$, которая определяется как

$$\Delta G_{\text{сегр}} = \Delta H_{\text{сегр}} - T\Delta S_{\text{сегр}}, \quad (1)$$

где $\Delta H_{\text{сегр}}$ и $\Delta S_{\text{сегр}}$ — энтальпия и энтропия сегрегации соответственно.

Для свободной поверхности твердого раствора концентрация примеси $X^{(\sigma)}$ на поверхности в состоянии равновесия связана с объемной концентрацией $X^{(v)}$ следующим выражением, которое

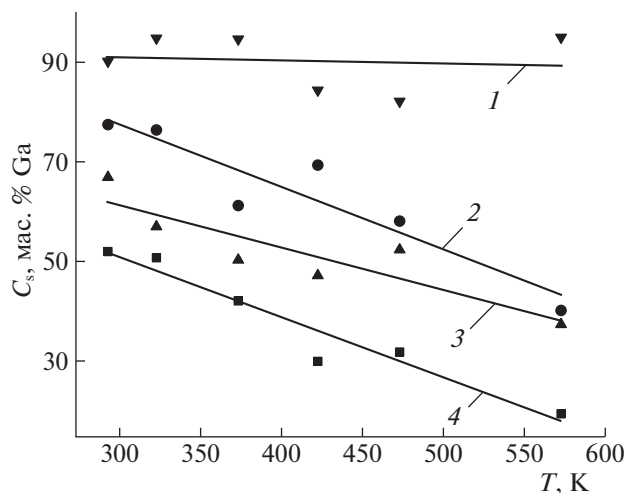


Рис. 3. Политермы поверхностной концентрации (C_s) галлия твердых сплавов Al–Ga: 1 – 7.4, 2 – 2.4, 3 – 4.2, 4 – 1.1 мас. % Ga.

используется в различных моделях, основанных на изотерме Ленгмюра–Маклина [12]

$$\frac{X^{(\sigma)}}{(1 - X^{(\sigma)})} = \frac{X^{(v)}}{(1 - X^{(v)})} \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right), \quad (2)$$

из которого можно получить

$$\Delta G_{\text{сегр}} = -RT \ln \left(\frac{X^{(\sigma)}(1 - X^{(v)})}{X^{(v)}(1 - X^{(\sigma)})} \right). \quad (3)$$

Результаты расчетов энергии сегрегации по уравнению (3) для четырех изученных образцов Al–Ga с разными объемными составами приведены на рис. 5 (точность 7%).

Отметим, что концентрационная зависимость энергии сегрегации при комнатной температуре практически не изменяется при среднем значении -10.8 кДж, а при 573 К с ростом концентрации Ga снижается до минимального значения -17.2 кДж. В обоих случаях значения $\Delta G_{\text{сегр}}$ отрицательные, что на изученном интервале объемных концентраций соответствует сегрегации раство-

Таблица 1. Температурные коэффициенты поверхностных концентраций сплавов Al–Ga

X_{Ga} , мас. %	$dX_{\text{Ga}}^{(\sigma)}/dT$, град $^{-1}$
1.1	0.120
2.4	0.125
4.2	0.085
7.4	0.006

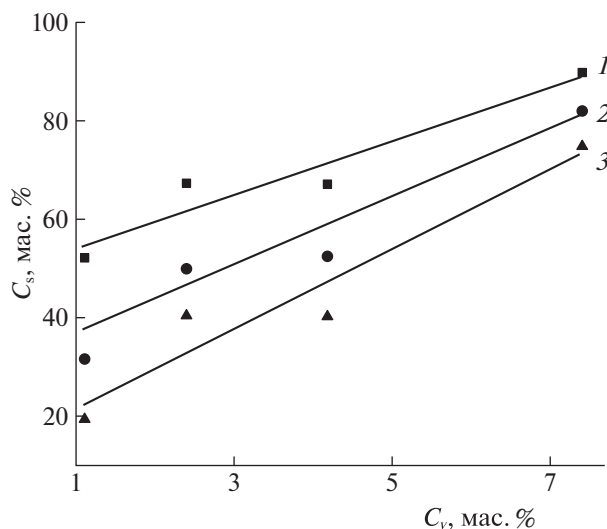


Рис. 4. Изотермы $X_{\text{Ga}}^{(\sigma)}$ для изученных твердых растворов Al–Ga: 1 – 293, 2 – 473, 3 – 573 К; C_s – поверхностная концентрация Ga, C_v – объемная концентрация Ga.

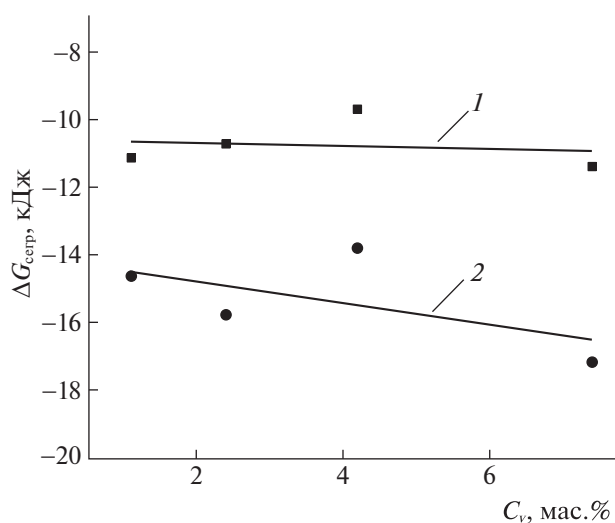


Рис. 5. Изотермы энергии сегрегации в зависимости от объемной концентрации Ga: 1 – 293, 2 – 573 К.

ренного вещества, то есть галлия. Согласно принципу минимума свободной (поверхностной) энергии [13], более энергетически выгодным является состояние с максимально возможным (по

модулю) значением энергии сегрегации при 573 К. Энергия сегрегации при 573 К с ростом объемного содержания Ga снижается, по-видимому, вследствие ослабления межатомных взаимодействий Al–Ga в поверхностном слое. Здесь следует принимать во внимание то обстоятельство, что электронная оже-спектроскопия дает, как правило, эффективные значения концентрации, усредненные по зондируемой области и по нескольким приповерхностным атомным слоям, в то время как модель предусматривает обогащение только одного внешнего монослоя.

Работа выполнена в рамках госзадания Минобрнауки РФ (код научной темы FEFN-2021-0005) с использованием оборудования лаборатории физики адсорбционных явлений и лаборатории физики поверхности и катализа СОГУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шебзухов А.А., Аишхотов О.Г. // Поверхность. Физика, химия, механика. 1983. № 9. С. 31.
2. Афанасьев В.К., Попова М.В., Самонь В.А. // Металлургия машиностроения. 2014. № 5. С. 21.
3. Большаков К.А. Химия и технология редких и рассеянных элементов. Высшая школа, 1976. 368 с.
4. Хохлова Ю.А., Федорчук В.Е., Хохлов М.А. // Автоматическая сварка. 2011. № 3. С. 19.
5. Woodall M.J., Jeffrey T.Z., Charles R.A. // Power Generation from Solid Aluminium. United States Patent Application. 2008.
6. Казакевич В.С., Казакевич П.В., Ярьско П.С., Камынина Д.А. // Информационные технологии и нанотехнологии. 2017. С. 247.
7. Аишхотов О.Г., Аишхотова И.Б., Алероев М.А. и др. // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 2. С. 368.
8. Аишхотов О.Г., Шебзухов А.А. // Поверхность. 1983. № 3. С. 64.
9. Davis L.E., Mc. Donald N.C., Palmberg P.W., Riach G.E., Weber R.E. Handbook of Auger Electron Spectroscopy // Physical Electronics Industries. Minnesota. 1976.
10. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Под ред. Н.П. Лякишева. 1996. Т. 1. С. 149.
11. Попель С.И. Поверхностные явления в расплавах М.: Металлургия, 1994. 440 с.
12. Ремпель С.В., Гусев А.И. // ФТТ. 2002. Т. 44. № 1. С. 66.
13. Оура К., Лифшиц В.Г., Саранин А.А. и др. Введение в физику поверхности. М.: Наука, 2006. 490 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ И ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 54.057

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТОДОМ PECVD ТОНКИХ ПЛЕНОК СУЛЬФИДА ГАЛЛИЯ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СВОЙСТВ

© 2023 г. Л. А. Мочалов^а, М. А. Кудряшов^б, А. А. Логунов^{а,б}, М. А. Вшивцев^б, И. О. Прохоров^б,
В. М. Воротынцев^б, В. М. Малышев^б, Т. С. Сазанова^{б,с}, Ю. П. Кудряшова^а,
Е. Н. Буланов^а, А. В. Князев^{а,*}

^аНижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

^бНижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Нижний Новгород, Россия

^сРХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

*e-mail: knyazevav@gmail.com

Поступила в редакцию 16.07.2022 г.

После доработки 18.07.2022 г.

Принята к публикации 19.07.2022 г.

Тонкие пленки GaS_x впервые получены методом плазмохимического осаждения из газовой фазы (PECVD), при этом высокочистые летучие производные соответствующих макрокомпонентов — хлорид галлия (GaCl₃) и сероводород (H₂S) — использованы в качестве исходных веществ. Установлено, что неравновесная низкотемпературная плазма ВЧ-разряда (40.68 МГц) при пониженном давлении (0.01 Торр) служила инициатором химических превращений. Реакционноспособные компоненты плазмы, образующиеся в газовой фазе, изучены методом оптической эмиссионной спектроскопии (ОЭС). Исследованы структурные и электрофизические свойства полученных материалов.

Ключевые слова: сульфид галлия, тонкие пленки, PECVD

DOI: 10.31857/S0044453723010211, **EDN:** BCQPAV

Прозрачные полупроводники на основе сульфидов галлия GaS_x привлекают большое внимание из-за возможности их получения в виде различных структур, обладающих высокой анизотропией, в сочетании с превосходными электрическими, оптическими и механическими свойствами. Сульфид галлия — широкозонный полупроводник с двумя стабильными полиморфными формами — GaS и Ga₂S₃ [1], при этом β-GaS и α-Ga₂S₃ — наиболее стабильные кристаллические структуры при нормальных условиях. Энергия непрямой запрещенной зоны GaS составляет ~2.59 эВ, что на ~0.45 эВ ниже энергии прямой запрещенной зоны [2]. Напротив, E_g для моноклинного α-Ga₂S₃ составляет ~3.42 эВ [3]. β-GaS представляет собой диамагнитный полупроводник, обладающий кристаллической решеткой с гексагональной структурой [4]. GaS кристаллизуется по типу стопки слоев, где каждый монослой состоит из двух плотноупакованных подслоев галлия и двух плотноупакованных подслоев серы в последовательности S—Ga—Ga—S вдоль оси *c*. Структура α-Ga₂S₃ была определена как моноклинная [5], где ячейки содержат четыре молекулы, в которых атомы серы почти гексагонально плотно упакованы в слой.

Нанослои GaS были успешно получены методом микромеханического расщепления (отшелушивания) [6, 7]. GaS и Ga₂S₃ также исследовали в качестве тонких пленок [8, 9], при этом для осаждения использовали тлеющий микроволновый разряд [10], импульсное лазерное осаждение [11], химическое осаждение из газовой фазы [12], атомно-слоевое осаждение [13] и термическое испарение [14]. Следует отметить, что метод и условия осаждения существенно влияют на структурные, оптические и электрические свойства тонких пленок. Например, для пленок GaS, полученных осаждением из растворов и термическим испарением, энергия прямой запрещенной зоны составляла 2.76 эВ [15] и 2.55 эВ [16], соответственно, атомно-слоевым осаждением — 3.1–3.3 эВ [17], химическим осаждением с модулированным потоком — 3.2–3.6 эВ в зависимости от температуры подложки [18]. На сегодняшний день для получения пленок GaS_x чаще всего используют различные варианты “восходящих” методов осаждения из растворов [19] благодаря относительной простоте аппаратного оформления и доступности исходных веществ, при этом из водных растворов может быть получен только GaS ввиду большой склонности сульфида галлия (III) к гидролизу. В работе [20] описан синтез

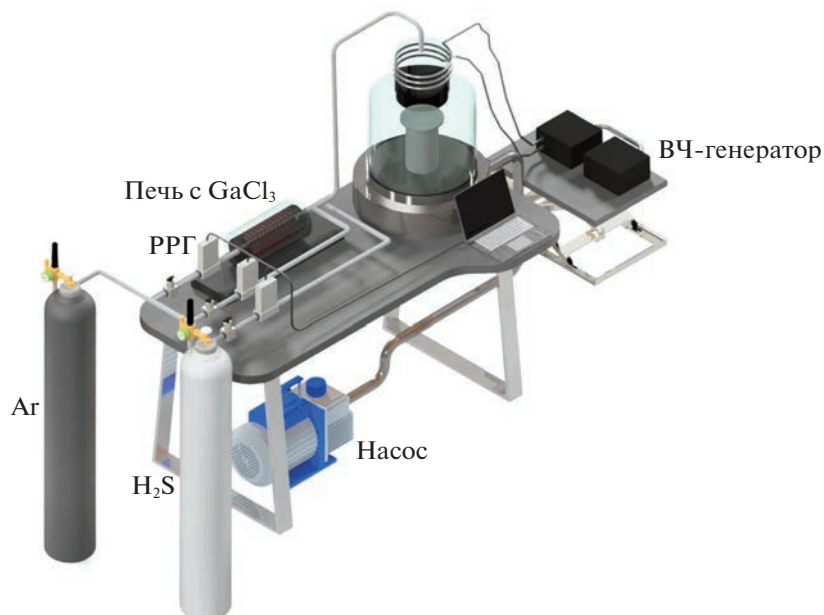


Рис. 1. Схема плазмохимической установки для синтеза тонких пленок GaS_x .

смешанных сульфидов галлия в неводных растворах при комнатной температуре, в результате были получены 3D-структуры, обладающие структурной люминесценцией. К недостаткам метода осаждения из растворов можно отнести, во-первых, загрязнение конечного продукта следами растворителя, при этом к чистоте самого растворителя должны предъявляться требования, как минимум аналогичные чистоте исходных веществ, что сразу ставит под сомнение экономическую целесообразность метода; во-вторых, загрязнение пленок в результате неполной конверсии исходных веществ, и, наконец, трудности получения сульфидов галлия с четко заданной стехиометрией, высокой степени структурной однородности и качеством поверхности. Варианты химического осаждения из газовой фазы (CVD) описаны, например, в работе [21] или, как вариант CVD, осаждение из газовой фазы распылением в вакууме (Aerosol-Assisted CVD) [22]. Атомно-слоевое осаждение (ALD) [23] также может быть использовано для получения пленок сульфида галлия, где в качестве прекурсоров использовали диметиламид галлия и H_2S . К недостаткам можно отнести токсичность самих прекурсоров и определенные неудобства работы с ними, их неполная конверсия и загрязнение конечных пленок продуктами полуреакций, а также получение конечных пленок неопределенной стехиометрии GaS_x . Недостатками CVD-методов являются неоднородность фазового состава осаждаемых пленок, ограниченность в получении структурных единиц определенного размера, загрязнение конечных пленок в результате непол-

ной конверсии прекурсоров, многостадийность и относительно высокая температура синтеза ($\sim 750^\circ\text{C}$), которая способствует поступлению примесей из материалов аппаратуры.

Цель данной работы — разработка метода получения тонких пленок сульфида галлия плазмохимическим осаждением из газовой фазы, при котором в качестве исходных веществ используются непосредственно высокочистые производные макрокомпонентов — GaCl_3 и H_2S , а в качестве инициатора химических превращений низкотемпературная неравновесная плазма ВЧ-разряда.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Схематическое изображение плазмохимической установки синтеза тонких пленок сульфида галлия приведено на рис. 1. Также принцип действия установки сообщался нами в работах [24–28]. Хлорид галлия (GaCl_3) и сероводород с чистой 4N использовали в качестве прекурсоров. GaCl_3 загружали в специальную термостатируемую емкость, изготовленную из высокочистого кварца и снабженную внешними резистивными нагревательными элементами и термопарами для контроля температуры.

Температура источника хлорида галлия составляла $20 \pm 1^\circ\text{C}$. Высокочистый аргон (99.999 об. %) использовали в качестве плазмообразующего газа, а также в качестве газа-носителя для переноса паров хлорида галлия в зону разряда, где и происходило взаимодействие GaCl_3 и

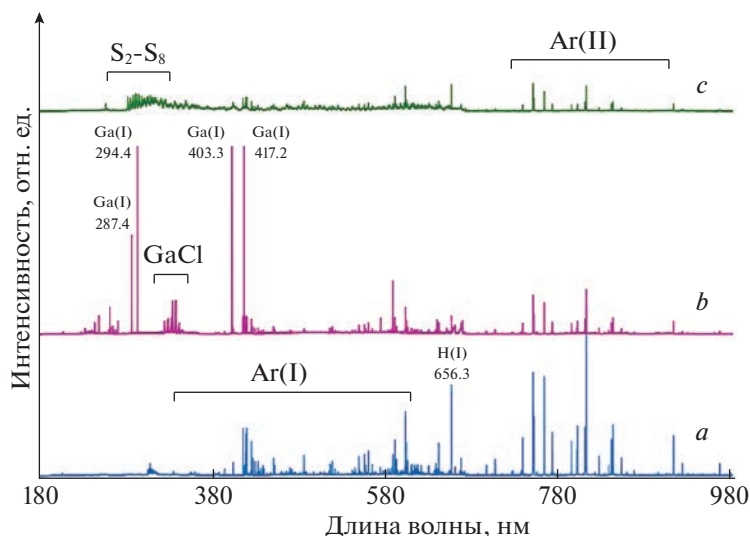


Рис. 2. Эмиссионные спектры плазмы смесей: *a* – Ar–H₂S, *b* – Ar–H₂–GaCl₃, *c* – Ar–H₂–GaCl₃–H₂S.

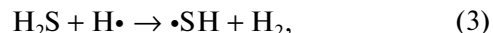
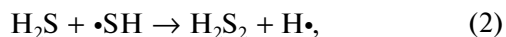
H₂S. Соотношение компонентов в газовой фазе варьировали, изменяя потоки реагентов с помощью регуляторов расхода газов. Плазменный разряд возбуждался четырехвитковым внешним ВЧ-индуктором, мощность генератора составляла 30–100 Вт. Общее давление в системе во время экспериментов поддерживали постоянным 0.01 Торр. Иницирование химических реакций между прекурсорами происходило за счет механизмов электронного удара/электронного прилипания в плазменном разряде, твердые продукты реакции осаждались на нагреваемую до 150°C подложку, выполненную из высокочистого ориентированного (001) полированного сапфира. Средняя толщина пленок, измеренная с помощью микроинтерферометра Линника МИИ-4М, составила ~300 нм.

Исследования неравновесной плазмы осуществляли методом оптической эмиссионной спектроскопии [29, 30] при помощи спектрометра AvaSpec-Mini4096CL (UV + VIS + NIR) (Avantes, Голландия) в диапазоне 180–1100 нм с разрешением 0.12 нм. Морфологическое состояние поверхности пленок сульфида галлия изучали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) с использованием сканирующего зондового микроскопа SPM-9700 (Shimadzu, Япония) в контактном режиме с применением кремниевых кантилверов с высоким аспектным отношением Etalon Premium PNA_NC (TipsNano, Эстония) с коэффициентом жесткости 3.5 Н/м и типичным радиусом острия не более 5 нм (гарантированно – не более 8 нм). Исследования методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгеновского микроанализа выполняли на установке СЭМ JSM IT-300LV (JEOL) с энергодисперсионной приставкой X-MaxN 20 (Oxford Instruments).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

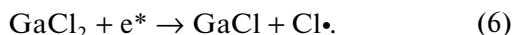
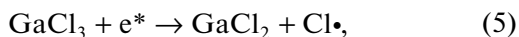
Оптическая эмиссионная диагностика плазмохимического процесса

Оптические эмиссионные спектры разряда индуктивно связанной плазмы низкого давления смесей Ar–H₂S, Ar–GaCl₃ и Ar–GaCl₃–H₂S при мощности генератора 50 Вт представлены на рис. 2. Спектр смеси Ar–H₂S (рис. 2а) состоит из линий, соответствующих возбужденным состояниям молекул S₂^{*} и H₂^{*} [31], эмиссионный спектр серы представлен двумя широкими молекулярными полосами в диапазонах 250–350 и 450–550 нм, а также линиями при 282.9, 290.1, 293.3, 336.9, 394.8, 419.3 и 447.8 нм; эмиссионные линии водорода, наиболее интенсивные из которых H_α 656.3, и H_β 486.1 нм, соответствуют серии Бальмера. Возможность образования димера S₂ в плазме сероводорода показана авторами работ [31, 32]:



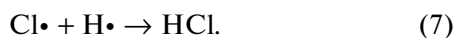
В спектре плазмы смеси Ar–GaCl₃ (рис. 2) возбужденные атомы галлия Ga(I) представлены интенсивными эмиссионными линиями при 287.4, 294.4, 403.3, 417.2 нм, а также группой менее интенсивных линий в области 225–272 нм [33, 34]. Кроме того, в спектре наблюдаются широкие полосы молекулярных фрагментов [GaCl]^{*} при 321.8, 325.5, 330.2, 334.6, 338.4, 341.8, 346.1 нм и слабоинтенсивные линии атомов хлора Cl(I) при 725.6, 741.4, 754.7 и 837.6 нм.

Появление в реакционной смеси некоторой равновесной концентрации молекулярных фрагментов GaCl можно объяснить, если предположить протекание следующих элементарных реакций электронного прилипания:

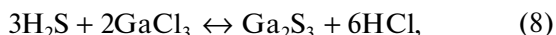


В результате этих элементарных стадий происходит накопление высоко реакционноспособных радикалов хлора и восстановление трехвалентного Ga^{+3} до двухвалентного Ga^{+2} и одновалентного Ga^+ . Полос молекулярного хлора в спектре этой смеси не обнаружено. Образования металлического галлия на стенках реактора вблизи зоны разряда также не наблюдалось, очевидно, вследствие интенсивного плазменного травления радикалами хлора и протекания конкурирующих процессов окисления-восстановления в разряде плазмы смеси Ar–GaCl₃.

Эмиссионный спектр смеси Ar–H₂S–GaCl₃ был изучен при мольном соотношении H₂S–GaCl₃ = 3 : 2 (рис. 2, с). Добавление к смеси Ar–GaCl₃ сероводорода сопровождается значительным уменьшением интенсивности линий атомов галлия. Широкие максимумы от молекул GaCl исчезают вследствие расходования монохлорида галлия в реакции с серой. Утилизация радикалов хлора происходит при взаимодействии их с радикалами водорода, полученными по уравнениям (1) и (2) с образованием HCl:



Можно предположить, что в наших условиях взаимодействие сероводорода с хлоридом галлия может протекать по суммарному уравнению реакции:



при этом в спектре наблюдается возрастание интенсивности полос α -серии Фулхера от молекул H₂ в области 600 нм [35]. Кроме того, только в присутствии сероводорода в смеси, в спектре плазмы наблюдается полоса при 257.1 нм, которая может быть отнесена к молекуле хлора Cl₂, наблюдению других полос этой молекулы при 307.4 и 380.3 нм мешают широкие полосы от молекулы S₂ в области 270–600 нм. Эмиссионные линии атомарных фрагментов серы в спектре плазмы в наших условиях не обнаружены. Таким образом, стабильные продукты химических превращений в плазме — сульфиды галлия в виде твердой фазы на подложке и стенках реактора и газообразные HCl, H₂ и Cl₂, которые в условиях динамического вакуума непрерывно удаляются из зоны разряда и замещаются прекурсорами, сдвигая равновесие реакции (8) вправо.

Было изучено влияние мощности, вкладываемой в плазменный разряд, в диапазоне мощности генератора 20–100 Вт смеси Ar–H₂S–GaCl₃ при мольном соотношении H₂S: GaCl₃ = 3 : 2. Результаты представлены на рис. 3. При увеличении мощности, вкладываемой в разряд плазмы, наблюдается возрастание интенсивности полос в области 270–370 нм от молекулярных фрагментов серы S₂–S₈ и линий атомов аргона. Линии атомов галлия Ga(I) при 287.4, 294.4, 403.3, 417.2 нм в присутствии серы слабоинтенсивные и наблюдаются лишь при малых значениях энерговклада (рис. 3, а) и при увеличении мощности генератора исчезают. Кроме того, возрастание мощности генератора сопровождается уменьшением интенсивности линий от молекул и атомов водорода. При увеличении мощности генератора до 100 Вт в спектре разряда плазмы появляется слабоинтенсивная линия при 779.3 нм от атомов Ga(II).

Таким образом, можно предположить, что при невысоких значениях мощности плазмы возможно образование как сульфидов галлия, так и сульфохлоридов в результате неполного замещения хлора. Увеличение мощности генератора приводит к более полному связыванию хлора в HCl и образованию GaS_x.

Элементный анализ

Были получены пленки различного состава в зависимости от условий осаждения. Состав пленок: Ga₄₄S₂₇Cl₂₉, Ga₃₄S₄₈Cl₁₈, Ga₁₅S₈₅ и Ga₃₃S₆₇ при мощности генератора 20, 50, 70 и 100 Вт соответственно. При использовании минимальной мощности плазмы 20 Вт сульфиды галлия содержали достаточно большое количество хлора — до 29 ± 2 ат. %. При увеличении мощности плазмы с 20 до 50 Вт содержание хлора падало в ~2 раза, но оставалось все еще высоким. Увеличение мощности плазмы до 70 Вт привело к отсутствию хлора в полученных пленках. Однако полученная пленка содержала избыток серы. В то же время при дальнейшем увеличении мощности плазмы до 100 Вт содержание серы падает, и стехиометрия пленки приближается к Ga₂S₃. Таким образом, более мощная плазма способствовала лучшей конверсии исходных веществ.

Структура пленок

На рис. 4 представлены рентгеновские дифрактограммы осажденных пленок. Пленки, содержащие хлор, а также пленка Ga₁₅S₈₅ рентгеноаморфны. Однако в случае пленки, полученной при максимальной мощности плазмы (Ga₃₃S₆₇), помимо широкого фона при низких углах от аморфной фазы отчетливо можно видеть рефлекс вблизи 49°, относящийся к плоскости

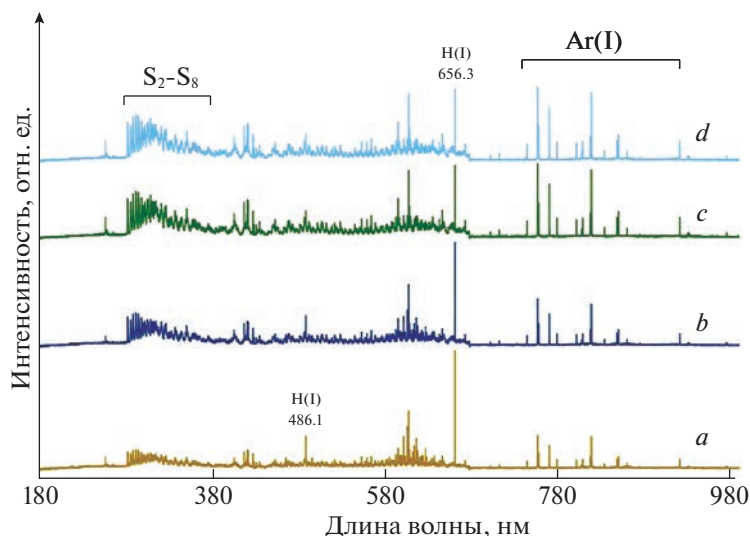


Рис. 3. Эмиссионные спектры разряда плазмы смеси $\text{Ar-H}_2\text{S-GaCl}_3$ при различной мощности генератора: $a - 20$, $b - 40$, $c - 70$, $d - 100$ Вт.

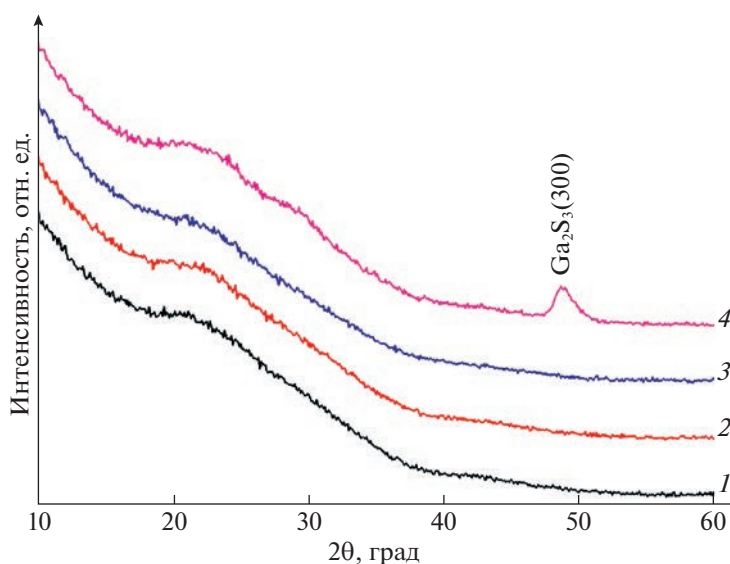


Рис. 4. Дифрактограмма пленок сульфида галлия различного состава: $1 - \text{Ga}_{44}\text{S}_{27}\text{Cl}_{29}$, $2 - \text{Ga}_{34}\text{S}_{48}\text{Cl}_{18}$, $3 - \text{Ga}_{15}\text{S}_{85}$ и $4 - \text{Ga}_{33}\text{S}_{67}$.

(300) гексагональной фазы $\beta\text{-Ga}_2\text{S}_3$ [COD 1530882]. Наблюдаемый дифракционный пик достаточно широкий, что указывает на дефектность и поликристалличность с малыми размерами доменов пленки. Наличие только одного рефлекса предполагает текстуру, ориентированную вдоль оси c , но не очень сильную, так как кривая качания составляет больше 10° . Из полученных дифрактограмм следует, что более мощная плазма способствует появлению кристаллической фазы сульфида галлия.

Морфология поверхности пленок

Нами была изучена взаимосвязь между морфологией пленок и параметрами их синтеза. На рис. 5 представлены снимки АСМ полученных пленок. Видно, что пленки, содержащие хлор, имеют относительно большую шероховатость (~ 5 нм). К тому же на изображении легко обнаружить островки по форме, близкой к кубической размером 270–320 нм. Увеличение мощности плазмы до 70 Вт способствует кардинальному изменению морфологии поверхности полученной пленки, которая уже содержит квазисферические

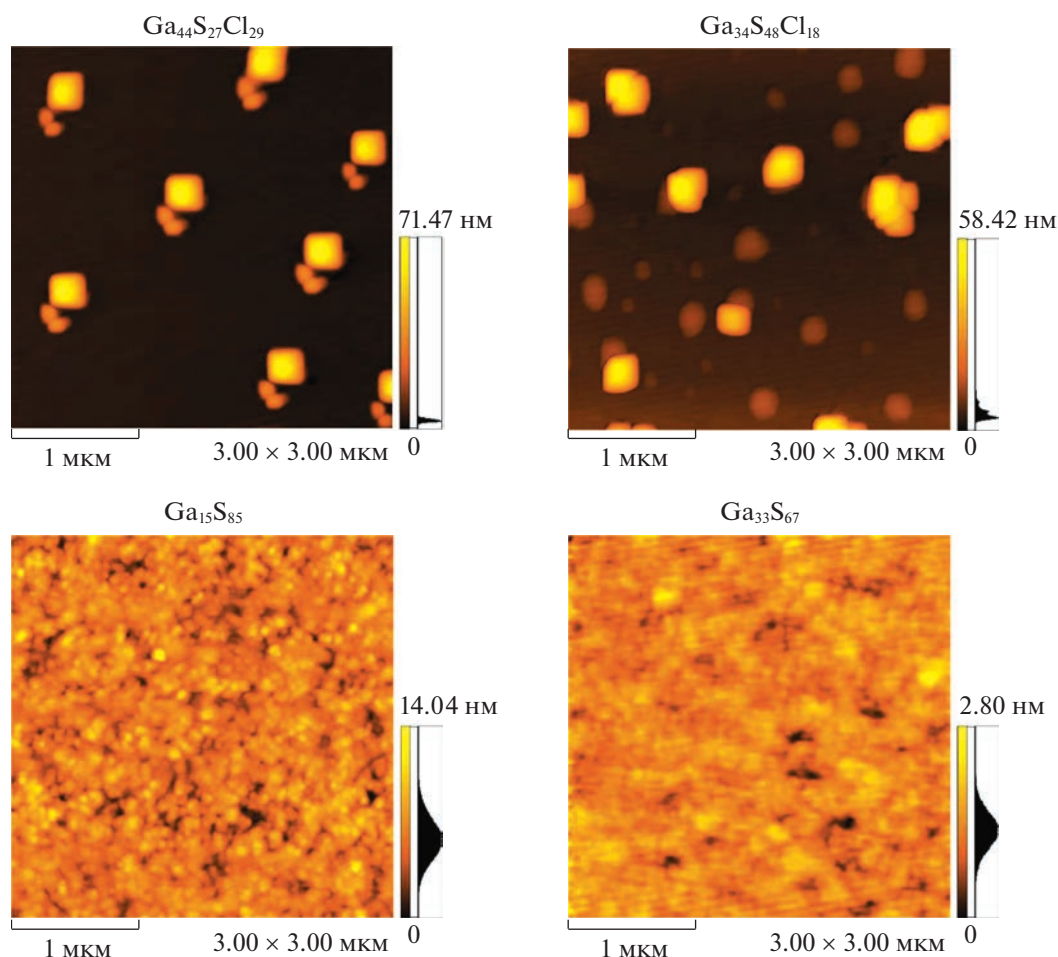


Рис. 5. АСМ-изображения пленок сульфида галлия различного состава.

зерна размером ~ 100 нм, а ее шероховатость падает до 1.75 нм. О подобной морфологии пленок сульфида галлия, содержащих сферические зерна сообщается в работах [13, 22]. При максимальной мощности плазмы 100 Вт полученная пленка с составом $\text{Ga}_{33}\text{S}_{67}$ имеет наименьшую шероховатость 0.23 нм, на которой трудно выделить какие-либо фрагменты. Предполагается, что уменьшение шероховатости поверхности с ростом мощности плазмы происходит из-за более интенсивного ионного травления поверхности, приводящего к удалению слабосвязанных фрагментов с поверхности. Таким образом, тип плазмообразующего газа и мощность плазмы играют важную роль в определении морфологии пленок сульфида галлия, включая размер и форму зерен.

Таким образом, показана возможность получения пленок сульфида галлия в условиях низкотемпературной неравновесной плазмы, где в качестве прекурсоров выступают хлорид галлия (III) и сероводород. Установлено, что последовательное увеличение мощности плазменного разряда при неизменности остальных параметров

процесса приводит к изменению соотношению макрокомпонентов в конечных пленках. При максимальной мощности плазмы достигается стехиометрия, близкая к Ga_2S_3 с образованием кристаллической фазы $\beta\text{-Ga}_2\text{S}_3$. Увеличение мощности плазмы приводит к уменьшению шероховатости поверхности пленки из-за одновременных процессов осаждения и ионного травления, вследствие удаления веществ, слабо связанных с поверхностью.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-19-20081, <https://rscf.ru/project/22-19-20081/>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Basinski Z.S., Dove D.B., Mooser E. // *Helv. Phys. Acta*. 1961. V. 34. P. 373.
2. Zappia M.I., Bianca G., Bellani S. et al. // *J. Phys. Chem. C*. 2021. V. 125. № 22. P. 11857. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c03597>
3. Jones A.C., O'Brien P. // *CVD of Compound Semiconductors: Precursor Synthesis, Development and Appli-*

- cations. 1997. Ch. 1. Basic Concepts. P. 1.
<https://doi.org/10.1002/9783527614639.ch1>
4. *Attolini G., Negri M., Besagni T. et al.* // Mater. Sci. Eng. B. 2020. V. 261. P. 114623.
<https://doi.org/10.1016/j.mseb.2020.114623>
 5. *Goodyear J., Steigmann G.A.* // Acta Cryst. 1963. V. 16. P. 946.
<https://doi.org/10.1107/S0365110X63002565>
 6. *Harvey A., Backes C., Gholamvand Z. et al.* // Chem. Mater. 2015. V. 27. № 9. P. 3483.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b00910>
 7. *Hu P., Wang L., Yoon M. et al.* // Nano Lett. 2013. V. 13. № 4. P. 1649.
<https://doi.org/10.1021/nl400107k>
 8. *Huang W., Gan L., Li H. et al.* // CrystEngComm. 2016. V. 18. P. 3968.
<https://doi.org/10.1039/C5CE01986A>
 9. *Moez A.A.* // J. Mater Sci: Mater Electron. 2021. V. 32. P. 5668.
<https://doi.org/10.1007/s10854-021-05288-9>
 10. *Chen X., Hou X., Cao X. et al.* // J. Cryst. Growth. 1997. V. 173. № 1–2. P. 51.
[https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(96\)00808-1](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(96)00808-1)
 11. *Eriguchi K., Biaou C., Das S. et al.* // AIP Advances. 2020. V. 10. № 10. P. 105215.
<https://doi.org/10.1063/5.0021938>
 12. *Lu Y., Chen J., Chen T. et al.* // Adv. Mater. 2020. V. 32. № 7. P. 1906958.
<https://doi.org/10.1002/adma.201906958>
 13. *Meng X., Libera J.A., Fister T.T. et al.* // Chem. Mater. 2014. V. 26. № 2. P. 1029.
<https://doi.org/10.1021/cm4031057>
 14. *Rao P., Kumar S., Sahoo N.K.* // Mater. Chem. Phys. 2015. V. 149–150. P. 164.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.10.002>
 15. *Ertap H., Baydar T., Yüksek M., Karabulut M.* // Turk. J. Phys. 2016. V. 40. № 3. P. 297.
<https://doi.org/10.3906/fiz-1604-14>
 16. *Micocci G., Rella R., Tepore A.* // Thin Solid Films. 1989. V. 172. № 2. P. 179.
[https://doi.org/10.1016/0040-6090\(89\)90647-0](https://doi.org/10.1016/0040-6090(89)90647-0)
 17. *Kuhs J., Hens Z., Detavernier C.* // J. Vac. Sci. Technol. A. 2019. V. 37. № 2. P. 020915.
<https://doi.org/10.1116/1.5079553>
 18. *Sanz C., Guillén C., Gutiérrez M.T.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2009. V. 42. № 8. P. 085108.
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/42/8/085108>
 19. *Семенов В.Н., Лукин А.Н., Волков В.В., Остапенко О.В.* // Весник ТГУ. 1999. Т. 4. Вып. 2. С. 234.
 20. *Zheng N., Bu X., Feng P.* // J. Am. Chem. Soc. 2003. V. 125. № 5. P. 1138.
<https://doi.org/10.1021/ja021274k>
 21. *Suh S., Hoffman D.M.* // Chem. Mater. 2000. V. 12. № 9. P. 2794.
<https://doi.org/10.1021/cm0003424>
 22. *Horley G.A., Lazell M.R., O'Brien P.* // Chem. Vap. Depos. 1999. V. 5. № 5. P. 203.
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3862\(199910\)5:5%3C203::AID-CVDE203%3E3.0.CO;2-L](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3862(199910)5:5%3C203::AID-CVDE203%3E3.0.CO;2-L)
 23. *Meng X., Libera J.A., Fister T.T. et al.* // Chem. Mater. 2014. V. 26. № 2. P. 1029.
<https://doi.org/10.1021/cm4031057>
 24. *Mochalov L., Logunov A., Kitnis A., Vorotyntsev V.* // Plasma Chem. Plasma Process. 2020. V. 40. № 1. P. 407.
<https://doi.org/10.1007/s11090-019-10035-4>
 25. *Vorotyntsev V.M., Malyshev V.M., Mochalov L.A. et al.* // Sep. Purif. Technol. 2018. V. 199. P. 214.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.01.065>
 26. *Mochalov L.A., Kornev R.A., Churbanov M.F., Sennikov P.G.* // J. Fluor. Chem. 2016. V. 160. P. 48.
<https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2014.01.011>
 27. *Mochalov L.A., Kudryashov M.A., Logunov A.A. et al.* // Plasma Chem. Plasma Process. 2021. V. 41. № 6. P. 1661.
<https://doi.org/10.1007/s11090-021-10190-7>
 28. *Mochalov L.A., Churbanov M.F., Velmuzhov A.P. et al.* // Opt. Mater. 2015. V. 46. P. 310.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2015.04.037>
 29. *Mochalov L., Logunov A., Gogova D. et al.* // Opt. Quantum Electron. 2020. V. 52. P. 510.
<https://doi.org/10.1007/s11082-020-02625-w>
 30. *Mochalov L., Logunov A., Kudryashov M. et al.* // Opt. Mater. Express. 2022. V. 12. № 4. P. 1741.
<https://doi.org/10.1364/OME.455345>
 31. *Vesel A., Kovac J., Primc G. et al.* // Materials. 2016. V. 9. № 2. P. 95.
<https://doi.org/10.3390/ma9020095>
 32. *Zhang Q.-Z., Wang W., Thille C., Bogaerts A.* // Plasma Chem. Plasma Process. 2020. V. 40. № 5. P. 1163.
<https://doi.org/10.1007/s11090-020-10100-3>
 33. *Shirai T., Reader J., Kramida A.E., Sugar J.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2007. V. 36. № 2.
<https://doi.org/10.1063/1.2207144>
 34. *Thomas R.E., Burton R.L., Glumac N.G., Polzin K.A.* // 30th International Electric Propulsion Conference. September 17–20, 2007. Florence, Italy.
 35. *Шахатов В.А., Лебедев Ю.А., Lacoste A., Bechu S.* // ТВТ. 2016. Т. 54. Вып. 4. С. 491
<https://doi.org/10.7868/S0040364416040219>

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ И ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541(64+24):539.199

ВЛИЯНИЕ УФ-ОБЛУЧЕНИЯ НА ДИССИПАТИВНЫЕ ПРОЦЕССЫ, ПРОТЕКАЮЩИЕ В ПОЛИАКРИЛАТАХ РАЗЛИЧНОЙ ЭЛАСТИЧНОСТИ

© 2023 г. Т. Р. Асламазова^{а,*}, В. А. Котенев^а, Н. Ю. Ломовская^а, В. А. Ломовской^а,
О. А. Хлебникова^а, А. Ю. Цивадзе^а

^аИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

*e-mail: t.aslamazova@yandex.ru

Поступила в редакцию 17.05.2022 г.

После доработки 17.05.2022 г.

Принята к публикации 25.05.2022 г.

С применением метода динамической механической релаксационной спектроскопии исследовано релаксационное поведение эластичных полимеров алкил(мет)акрилатов, локализованных на металлических подложках, до и после УФ-облучения при различной продолжительности. Анализ основан на сопоставлении интенсивности локальных диссипативных процессов релаксации, протекающих в необлученном и облученном полимере, его температуры стеклования и упругих свойств.

Ключевые слова: поверхность, металл, полимер, температура стеклования, локальные диссипативные процессы, УФ-облучение

DOI: 10.31857/S0044453722120032, **EDN:** BARCYN

Воздействие облучений различной интенсивности на полимер снижает срок службы полимерных изделий вследствие разрушения его межатомных связей под воздействием лучей соответствующего спектра, что проявляется в ухудшении механических свойств и прочности, повышении хрупкости [1–3].

В случае радиационного облучения разрушение полимеров обусловлено в основном химическими реакциями образовавшихся свободных радикалов с кислородом воздуха. Радиационная стойкость полимерных диэлектриков, как правило, ограничивается их механическими свойствами, так как они становятся хрупкими и теряют способность нести механические нагрузки после доз, которые не вызывают существенные изменения электрических свойств [4, 5].

В работах [4, 5] была изучена радиационная стойкость алкил(мет)акриловых полимеров на основе анализа диссипативных процессов релаксации, протекающих в полимерах до и после гамма-облучения в широком интервале температур, с привлечением метода динамической механической релаксационной спектроскопии (ДМРС). Эффект гамма-излучения был изучен при суммарной дозе 5×10^7 кГр, которая позволяет уловить изменение релаксационной структуры полимера, коррелирующей с его физико-механическими свойствами.

На основании того, что неупругость эластомеров является следствием их мономерного состава и определяет интенсивность пиков процессов α -релаксации, и соответственно их релаксационное поведение, было установлено разрушение релаксационной структуры макромолекул под воздействием облучения, сопровождающееся ростом интенсивности максимумов диссипативных потерь процесса α -релаксации и ростом температуры стеклования вследствие увеличения молекулярной массы полимера в результате рекомбинации макрорадикалов.

Ранее нами было установлено, что общая реакция исследуемых эластомерных систем на внешнее динамическое воздействие в режиме свободных затухающих колебаний, возбуждаемых в этих системах, имеет ряд локальных областей неупругости, наблюдаемых в различных температурных интервалах спектров внутреннего трения и температурных зависимостях частоты. Молекулярной характеристикой каждого процесса релаксационной неупругости является локальная подвижность в структуре всей полимерной системы, определенной структурно-кинетической единицы. Интенсивность процесса локальной неупругости определяется величиной дефекта модуля сдвига и имеет максимальную величину для процессов сегментальной подвижности цепей макромолекул эластомера.

Деструкция полимерного материала под действием УФ-света меньшей интенсивности по

сравнению с радиационным излучением проявляется в исчезновении цвета, потускнении поверхности, растрескивании, а иногда и полном разрушении самого изделия. К полимерам, чувствительным к УФ-облучению, относятся термопластики, в т.ч. полиметилметакрилат, который является одним из компонентов алкил(мет)акриловых полимеров, изделия из которых широко используются в повседневной жизни человека. Поглощение УФ приводит к разрушению полимерной цепи и потере прочности в ряде точек структуры.

В работе [6] при исследованиях композитной системы, состоящей из высокоэластичного сополимерного акрилата и металлической подложки, было показано неблагоприятное УФ-воздействие на высокоэластичный сополимерный акрилат как следствие старения в результате деструкции макроцепей, обнаруживаемое визуально в виде трещин, повышения хрупкости и отслоения от подложки, на которой он локализован. На основании этого был сделан вывод, что его эластичность недостаточна для преодоления разрушения и отслаивания от подложки при использованной дозе УФ-воздействия даже при его медленной вытяжке.

При этом при УФ-облучении было обнаружено незначительное увеличение эластичности полимера, оцениваемое по спектрам внутреннего трения и температурно-частотным зависимостям колебательного процесса с привлечением динамической релаксационной спектроскопии на основании температурно-частотных зависимостей колебательного процесса. Была сделана попытка объяснить это нарушением межмолекулярных связей. Однако при этом было установлено одновременно с увеличением эластичности повышение жесткости облученного полимера, что связывалось с деструкцией макроцепей и образованием поперечных связей.

Считается, что нежелательные эффекты от воздействия УФ-излучения редко проникают в структуру полимера глубже 0.5 мм. Тем не менее, деградация материала на поверхности при наличии нагрузки может приводить к разрушению изделия в целом.

Кроме того, следует учитывать, что процесс светостарения полимеров под УФ-воздействием обусловлен наличием в их составе различных загрязнений, служащих рецепторами, приводящими к деградации полимерного материала. Причем для начала процесса деградации требуются ничтожные доли загрязнителей. В присутствии кислорода свободные радикалы формируют гидроперекись кислорода, которая ломает двойные связи в молекулярной цепочке, что делает материал хрупким.

Эксперименты по воссозданию условий воздействия УФ-излучения, повышенной влажности и температуры нужны для того, чтобы сделать выводы о необходимости внесения изменений в химический состав полимеров и полимерных композиций с целью повышения их устойчивости. Добавление специальных адсорберов позволяет активизировать защитный слой за счет поглощающей способности вещества. Устойчивость и прочность межатомных связей также можно повысить путем введения стабилизаторов.

В методиках исследования устойчивости полимеров к воздействию ультрафиолета оговариваются характеристики светового потока, которым облучают образец. Эти характеристики должны быть приближены к характеристикам солнечного светового потока, под воздействием которого могут находиться исследуемые изделия в ходе своей эксплуатации. Важно при этом учитывать интенсивность и длительность процесса; влажностные показатели; соответствующие эксплуатационным условиям; цикличность или непрерывность воздействия и пр.

В данной работе проводилось исследование ультрафиолетового воздействия различной продолжительности (интенсивность которого составляла от ~3–130 эВ на фотон [1–3, 7]) на физико-механические характеристики акриловых полимерных материалов, анализ которых проводится с привлечением метода динамической механической релаксационной спектроскопии с учетом изменения неупругости и температуры стеклования полимеров различной эластичности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования были привлечены композитные системы, в состав которых входят:

1) пленкообразующие латексные акрилатные полимеры с температурой стеклования ($T_{ст}$) 5 и 10°C, далее именуемые АК1 и АК2 соответственно (Концентрация латексов, измеренная гравиметрически, составляла соответственно 30 и 45%. Поверхностное натяжение латексных полимеров АК1 и АК2, измеренное с привлечением метода отрыва кольца, равно 27 и 35 дин/см² соответственно [8]);

2) металлические подложки (фольги) разного кристаллографического строения, но одинаковых геометрических размеров:

- латунная — (ГОСТ 2208-2007) сплав Л63, представляющего собой сплав меди с цинком с содержанием 34.22–37.55%, Zn 62–65% Cu и прочие примеси, количество которых не выходит за рамки ~0.5%;

- алюминиевая — (ГОСТ 4784-74) сплав алюминия АД1, содержащий основной металл и прочие примеси: хрома до 0.1%, марганца до 0.4–

1.0%, железо до 0.7%, медь 3.5–4.8%, кремния до 0.2–0.8%, цинк до 0.3%, титан до 0.15%;

- медная – (ГОСТ 5638-75) сплав М1, содержащий в своем составе основной металл и прочие примеси: железа до 0.002%, никеля до 0.002%, серы до 0.004%, мышьяка до 0.002%, свинца до 0.005%, цинка до 0.004%, кислорода до 0.05%, висмута до 0.001%, олова до 0.02%, сурьма до 0.002.

Поверхностная энергия медной, латунной и алюминиевой подложек составляет 1103, 840 и 800 дин/см² [9–16].

Подготовку поверхности фольг проводили в этиловом спирте в течение 8 часов при комнатной температуре с последующей сушкой до постоянного веса.

Полимерные композиционные образцы готовили нанесением латексного полимера на металлическую подложку с последующим высушиванием до постоянного веса. Толщина полимерного слоя на подложке составляла ~0.01 мм.

Спектры внутреннего трения и температурно-частотные зависимости снимались в температурном интервале от –100 до +100°C с применением метода ДМРС [17–21], который позволяет получать развертку свободно затухающего колебательного процесса, протекающего в исследуемом композитном полимере при импульсном возбуждении на горизонтальном крутильном маятнике, устройстве которого подробно описано в работе [17].

Размер образцов, использованных при снятии спектров внутреннего трения и температурно-частотных зависимостей, равен $6 \times 0.5 \text{ см}^2$, что соответствует площади контакта металл-полимер 3 см^2 .

Оценка диссипативных потерь на спектрах $\lambda = f(T)$ и температурно-частотных зависимостей металлических подложек, проведенная в работе [6], показала, что их неупругие свойства имеют очень незначительную интенсивность гистерезисного механизма внутреннего трения гораздо ниже, чем локальные диссипативные процессы в эластомерах, в областях температур, где проводятся исследования. Это позволяет провести исследования локальных процессов неупругости в эластомерах практически без учета влияния металлической подложки композита.

УФ-облучение исследуемых полимеров осуществляли с применением ртутно-кварцевой лампы высокого давления ПРК-4, работающей при длине волны 254 нм.

Интенсивность падающего излучения лампы на 1 см^2 на расстоянии 10 см была измерена с применением лазерного измерителя фирмы Ophir (3A-RoHS, Израиль) и составила 48.15 мВт/см².

Измерение температуры образцов в зоне ультрафиолетовой лампы проводили с применением

Таблица 1. Температура поверхности металлов в зоне УФ-лампы

τ, ч	АК2 на Al	Алюминий	Латунь	Медь
0	23	22	24	24
1	33	34	34	34
2	36	34	34	34
5	39	34	34	34

Обозначения: τ – время.

инфракрасного бесконтактного пирометра Condrol IR-T1 (–50–300°C) с учетом их коэффициентов излучения. Коэффициент излучения алюминия, латуни и меди составляет 0.04, 0.61, 0.76 соответственно. Для каучука, близкого по механическим характеристикам к высокоэластичному полиакрилатному латексному материалу, коэффициент излучения составляет 0.89, т.е. медь и полимер ближе всего к излучению черного тела, излучательный показатель которого близок к единице (0.95).

В табл. 1 представлена температура поверхности алюминия, латуни и меди, а также композита АК2-алюминий, находящихся в зоне ультрафиолетовой лампы, во временном интервале 5 ч, использованном при УФ-облучении полимерных образцов, которая свидетельствует о достижении температуры металлической поверхности 33° и выше в течение 1 ч.

Длительность первой стадии облучения исследуемых композитных полимеров составляла 30 ч, а второй стадии – 60 ч.

С учетом электромагнитного спектра УФ-излучения и деления на подгруппы стандарт ISO по определению солнечного излучения (ISO-DIS-21348) относит выбранные условия УФ-воздействия к умеренному климату, именуемому как Ультрафиолет-С, коротковолновой (для которого длина волны 280–100 нм; частота 1.07–3 ПГц; количество энергии на фотон 4.43–12.4 эВ [1–3]).

С учетом площади исследуемых образцов полимера 3 см^2 и длительности облучения 30 и 60 ч доза УФ-излучения, падающего на образец, составила 144.45 и 288.90 мВт, а энергия воздействия за все время облучения 26 и 52 кДж соответственно.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Протекание диссипативных процессов в композитных системах полимер–металл, в которых формообразующей подсистемой является металлическая подложка, имеющая в заданном интервале температур гистерезисный механизм внутреннего трения, а высокоэластичный полимер – исследуемый полимерный компонент, имеющий

диссипативные локальные процессы только релаксационной природы, изучено с привлечением метода ДМРС [17–20].

Такое рассмотрение композита основано на том, что исследуемая система может быть представлена как совокупность подсистем, различающихся по своему отклику на механическое воздействие, и, следовательно, по физико-механическим характеристикам. Получить спектр внутреннего трения высокоэластичного полимера, пленка которого характеризуется малой толщиной, повышенной чувствительностью к УФ-воздействию и высокой липкостью, возможно только в том случае, когда исследуемая система содержит агрегатную формообразующую несущую подсистему, у которой упругие характеристики проявляются в максимально широком температурном интервале, превышающем соответствующие температурные интервалы для модифицирующих структурно-кинетических подсистем [21–23]. Кроме того, надо учитывать, что формообразующая несущая подсистема (металлическая фольга) отвечает за появление фона диссипативных потерь на спектре внутреннего трения. Поэтому потери в этой подсистеме должны быть постоянными во всей области температур исследования и по интенсивности проявления значительно меньшими, чем диссипативные потери в полимере, что было показано ранее в работе [6].

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

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

В качестве металлической поверхности использовали медную, латунную и алюминиевую фольги. Перед тем, как перейти к обсуждению релаксационного поведения эластомера, локализо-

ванного на этих подложках, следует еще раз подчеркнуть, что поверхностная энергия используемых металлов, увеличиваясь в ряду алюминий–латунь–медь [9–16], гораздо выше поверхностного натяжения исследованных латексных акриловых полимеров, на основе чего можно сделать вывод о преимущественном взаимодействии последних с медной поверхностью.

В процессе высыхания латекса и пленкообразования на металлической поверхности происходит освоение ее свободных зон, что сопровождается снижением свободной поверхностной энергии [7, 8]. Процесс адсорбции термодинамически неминуемое явление, так как вследствие адсорбции происходит снижение уровня поверхностной энергии металла. Поверхностно-активные элементы полимерного материала стремятся покрыть все свободные элементы поверхности металла, внедряясь во все ее дефекты.

Благодаря высокой поверхностной энергии [9–21] металлы хорошо контактируют с жидкостями и легко смачиваются: капля воды полностью растекается по их поверхности, что обеспечивает хорошую адгезию к ним различных материалов с низкой σ , к которым относятся латексные полиакрилаты. С учетом соотношения значений поверхностной энергии σ металла и исследованных латексных дисперсий при их нанесении на поверхность металлических подложек достигается их хорошее смачивание и адгезия полимера в большей степени в случае меди.

Увеличение поверхностной энергии металла в ряду алюминий–медь, коррелирует с ростом смачиваемости поверхности водно-полимерной дисперсией и повышением адгезии пленкообразующего полимера.

На рис. 1 представлены спектры внутреннего трения и температурная зависимость частоты колебательного процесса в композитах полимер АК2–металлическая подложка (медь, латунь и алюминий) в области температуры стеклования до и после ультрафиолетового воздействия различной продолжительности.

Как следует из спектров внутреннего трения на рис. 1 (а, в, д), пики диссипативных потерь, наблюдаемые в различных температурных областях, отражают локальную подвижность определенных структурно-кинетических единиц полимерной подсистемы, локализованной на металлической подложке, в переходном процессе от неравновесного термодинамического и механического состояния в равновесное состояние. Анализ изменения интенсивности пика диссипативных потерь сегментальной подвижности в цепях макромолекул эластомера (α -релаксации) в области температуры стеклования спектра внутреннего трения актуален, так как это соответствует ло-

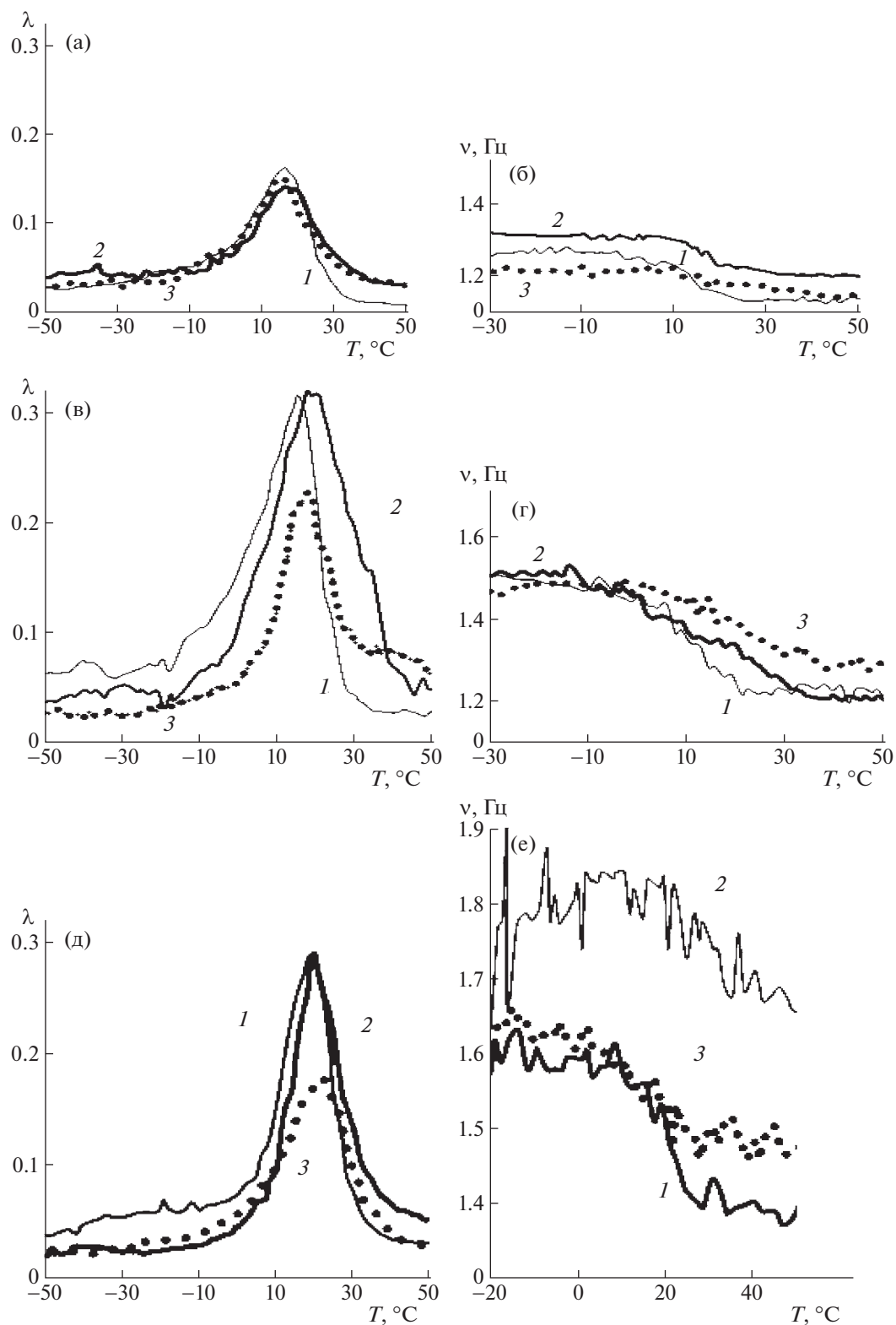


Рис. 1. Спектры внутреннего трения и температурно-частотные зависимости для полимера АК2, локализованного на металлических подложках: медь (а, б), латунь (в, г), алюминий (д, е). Спектры (а, в, д). Продолжительность облучения: 0 (1), 30 (2), 60 ч (3).

кальной подвижности основных структурно-кинетических единиц полимерной подсистемы.

Видно, что спектры внутреннего трения дают более четкое представление о протекании диссипативных процессов до и после облучения. Интенсивность пиков α -потерь, ответственных за структурную подвижность сегментов макроцепей полимера АК2, локализованного на различных металлических подложках, практически не изменяется после 30-часового воздействия ультрафиолета, свидетельствуя о недостаточности мощности УФ-облучения для нарушения релаксационной структуры. Однако дальнейшее увеличение продолжительности УФ-воздействия до 60 ч, соответствующей росту мощности облучения, приводит к осязаемому снижению интенсивности пиков диссипативных потерь в композитах с участием латунной и алюминиевой подложек, коррелируя с понижением релаксационной подвижности макроцепей вследствие рекомбинации образующихся при деструкции макрорадикалов. Этот эффект не обнаружен в случае медной подложки и связан, скорее всего, с поверхностными явлениями в системе латексный полимер–медь.

Кроме α -пика, на спектрах в области отрицательных температур наблюдаются локальные диссипативные процессы гораздо меньшей интенсивности ($\lambda_{\infty_{\max}} \gg \lambda_{\text{ср}_{\max}}$), ($\lambda_{\infty_{\max}} \gg \lambda_{\beta_{\max}}$), характеризующие подвижность полимерных сегментов (β) и мелких структурно-кинетических элементов локально-упорядоченных подсистем (C_p). В связи с их крайне малой интенсивностью эти процессы не обсуждаются в данной статье.

Возможность сшивания макроцепей полимера при ультрафиолетовом воздействии подтверждается визуальным ростом жесткости полимерного покрытия: появлением трещин и отслоением от подложки, на которой он локализован.

Для подтверждения этого факта на рис. 1 (б, г, е) представлены температурно-частотные зависимости, полученные для исследованных полимерных композитов.

Как показано в работах [6, 22], с повышением температуры вплоть до температуры стеклования, соответствующей процессу α -релаксации, имеет место резкое снижение модуля сдвига, указывающее на существенное изменение дефекта модуля ΔG , который оценивается по отрезку, отсекаемому касательными к кривой температурной зависимости частоты колебательного процесса. Удельная величина ΔG , отнесенная к некоторому температурному отрезку зависимости, пропорциональна соотношению $(v_2 - v_1)/(T_2 - T_1) = \Delta v/\Delta T$, где v_1, v_2 – значения частоты колебательного процесса, соответствующие окончанию и началу спада кривых зависимости при тем-

пературах T_1 и T_2 . Значения ΔG рассчитывали с учетом температурного интервала 40° .

Величина дефекта модуля ΔG позволяет характеризовать неупругие свойства системы: изменение соотношения упругих и неупругих характеристик системы в данном температурно-частотном интервале исследований. При меньших значениях ΔG полимерная система характеризуется большими упругими свойствами, соответствуя уменьшению диссипативных потерь на спектре внутреннего трения.

На рис. 2 представлены спектры внутреннего трения и температурно-частотные зависимости полимера АК1 (большей эластичности по сравнению с АК2), локализованного на исследованных подложках, до и после УФ-облучения различной продолжительности.

Как следует из сравнения рис. 1 и 2, интенсивность пиков диссипативных α -потерь в АК1 гораздо ниже, чем в АК2, что соответствует снижению релаксационной подвижности макроцепей в композитах с участием более гидрофильного латексного полимера АК1, характеризующегося его большей адгезией к металлической поверхности. Интенсивность пиков АК1 зависит от поверхностной энергии исследуемых металлов (σ), снижаясь в ряду алюминий–латунь–медь.

Наименьшая интенсивность максимумов диссипативных процессов наблюдается в полимере АК1 после их 60-часового УФ-воздействия. Получить спектр внутреннего трения и температурно-частотную зависимость при его локализации на медной подложке не представлялось возможным из-за потери сплошности пленки после этого воздействия.

Значение дефекта модуля ΔG , оцениваемого по спаду температурно-частотных зависимостей для полимера АК1, также меняется в ряду алюминий–латунь–медь, подтверждая влияние химической природы металлической поверхности на неупругость вследствие нарушения межмолекулярных связей в композите.

В табл. 2 представлены экспериментальные данные о температуре $T_{\max}$, соответствующей максимальному значению интенсивности $\lambda_{\max}$ на спектрах внутреннего трения, а также – о значении дефекта модуля обоих полимеров (ΔG), рассчитанного по отрезку, отсекаемому касательными к кривым температурных зависимостей частоты колебательного процесса рис. 1 и 2, с учетом 40° температурного интервала.

Следует отметить, что характеристика температуры стеклования полимера по значению $T_{\max}$, соответствующему максимальному значению интенсивности диссипативного процесса α -релаксации ($\lambda_{\max}$) на спектрах внутреннего трения, представляется более корректной по сравнению с

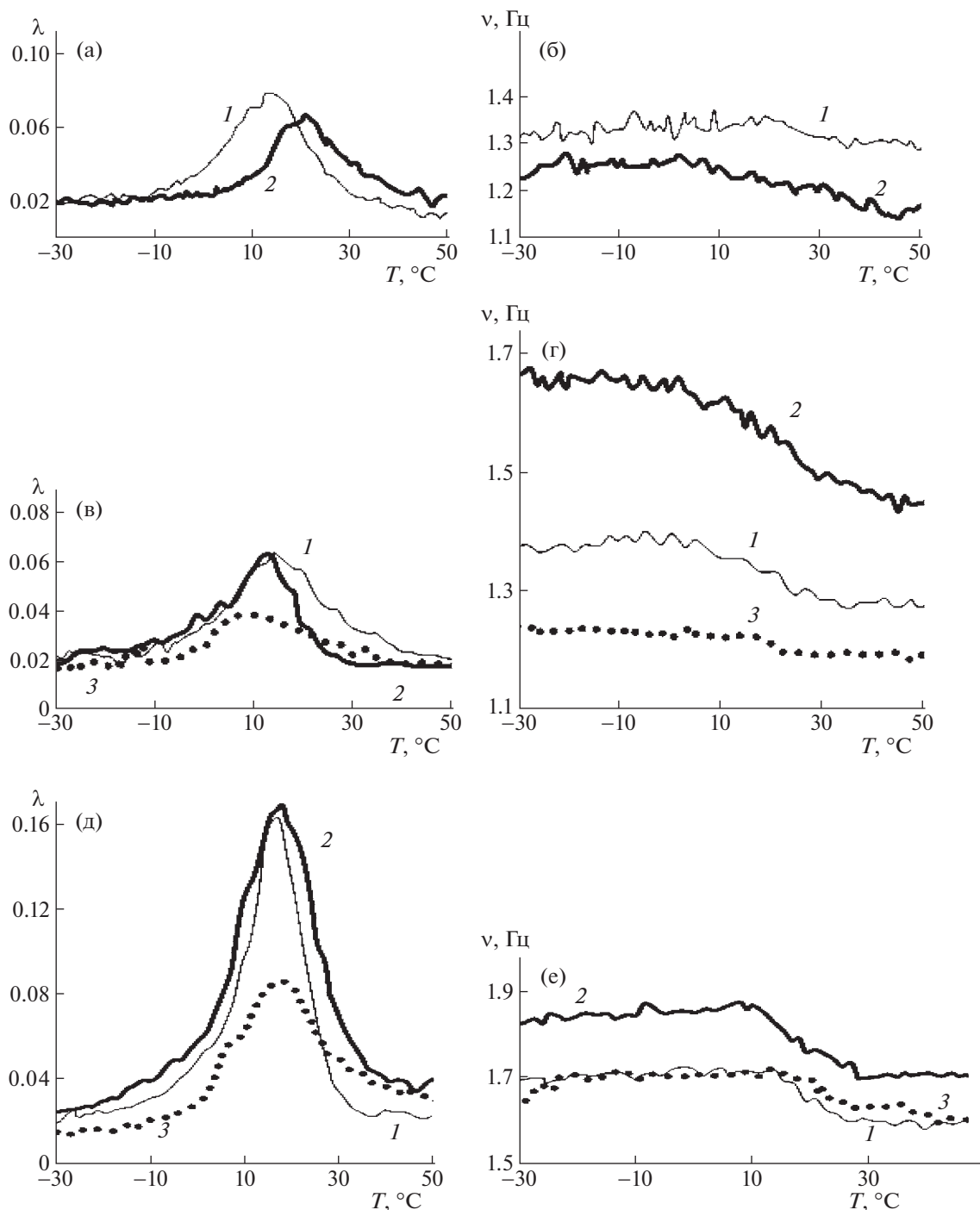


Рис. 2. Спектры внутреннего трения и температурно-частотные зависимости для полимера АК1, локализованного на металлических подложках: меди (а, б), латуни (в, г) и алюминии (д, е). Спектры (а, в, д). Продолжительность облучения: 0 (1), 30 (2), 60 ч (3).

ее оценкой из данных температурно-частотной зависимости, проведенной в работе [6], где за величину $T_{ст}$ полимера принималось значение T_{max} , соответствующее температуре на середине произвольно выбранного температурного отрезка, использованного при расчете относительного зна-

чения дефекта модуля. Понятно, что такой подход к оценке температуры стеклования недостаточно корректен и далек от ее реального значения. Кроме того, следует отметить, что оценка температуры стеклования высокоэластичного полимера АК1 по спектрам внутреннего

Таблица 2. Температура стеклования и дефект модуля исследованных полимеров до и после УФ-воздействия различной продолжительности

Поли- мер	Под- ложка	σ , дин/см ² [9–20]	τ , ч	$T_{\max}$, °C	$\Delta G \times 10^3$
АК2	медь	1103	0	14.9	3.5
			30	16.8	3.0
			60	17.9	1.3
	латунь	840	0	18.9	6.5
			30	19.6	6.7
			60	20.1	4.0
	алюми- ний	800	0	19.4	4.7
			30	20.3	3.7
			60	23.5	3.0
АК1	медь	1103	0	14.5	1.0
			30	17.3	2.2
			60	17.3	2.2
	латунь	840	0	11.7	2.3
			30	13.6	3.5
			60	14.7	1.0
	алюми- ний	800	0	15.5	3.5
			30	18.1	3.8
			60	20.5	2.0

Обозначения: τ — время облучения.

трения также затруднена из-за малой интенсивности максимумов диссипативных потерь α -релаксации, а также из-за близких значений дефекта модуля.

Из табл. 2 следует влияние продолжительности облучения и химической природы металла на температуру $T_{\max}$, соответствующую максимальному значению интенсивности $\lambda_{\max}$ на спектрах внутреннего трения, а также на значение дефекта модуля обоих полимеров (ΔG).

Значение температуры стеклования полимеров, соответствующая температуре $T_{\max}$ на спектрах внутреннего трения, увеличивается при их облучении, что указывает на возможность нарушения релаксационной структуры уже после 30-часового облучения вследствие рекомбинации образующихся при деструкции макрорадикалов. Однако это воздействие очевидно недостаточно для изменения диссипативной подвижности на спектрах внутреннего трения. Эффект снижения интенсивности максимумов, подтверждающий сшивание макроцепей, обнаруживается лишь при 60-часовом воздействии.

Рост температуры стеклования, принятой соответствующей максимуму диссипативных потерь $\lambda_{\max}$, коррелирует с ростом упругости (снижением дефекта модуля ΔG) полимеров, в боль-

шей степени при 60-часовом воздействии ультрафиолета.

Из табл. 2 также видно, что значение температуры стеклования более эластичного полимера АК1, эластичность которого достигается варьированием его сомономерного состава, гораздо ниже, чем $T_{\text{ст}}$ АК2, при любой использованной продолжительности УФ-облучения.

Некоторое увеличение дефекта модуля высокоэластичного АК1 при 30-часовом УФ-воздействии можно связать с действием конкурирующих факторов. С одной стороны, в зоне ультрафиолетовой лампы имеет место повышение температуры выше 30°C в зависимости от химической природы металлической подложки (см. табл. 1), обусловленное коэффициентами излучения использованных металлов. С позиции рассмотрения термомеханических свойств высокоэластичного полимера увеличение температуры способствует росту скорости релаксационных процессов, а также полной коалесценции латексных частиц. С другой стороны, рост интенсивности процессов α -релаксации может тормозиться вследствие рекомбинации макрорадикалов, образующихся при деструкции полимера.

В случае полимера АК2, менее эластичного по сравнению с АК1, дефект модуля практически не изменяется при 30-часовом воздействии на медной и латунной подложках вследствие компенсации обоих конкурирующих факторов.

Как видно из фотографий полимерных пленок на рис. 3, увеличение температуры стеклования $T_{\text{ст}}$ и рост упругости обоих полимеров, локализованных на металлических подложках, коррелирует с ростом жесткости полимера при УФ-воздействии вследствие деструкции полимера.

Деструкция полимера настолько возрастает при 60-часовом облучении, что не позволяет провести релаксационное исследование спектра внутреннего трения и температурно-частотной зависимости колебательного процесса АК1, локализованного на медной подложке, из-за роста внутреннего напряжения в системе, проявляющегося в нарушении сплошности и растрескивании полимерной пленки на металлической фольге.

На основании на значений внутреннего трения $\lambda_{\max}$ и соответствующей температуры $T_{\max}$ проведен теоретический расчет энергии активации релаксационных процессов в исследованных полимерах до и после УФ-облучения различной продолжительности согласно феноменологическим представлениям модели стандартного линейного тела и температурно-частотного соотношения Деборы для каждого максимума диссипативных потерь на спектре внутреннего трения [22–24].

В табл. 3 представлены физико-химические и физико-механические характеристики диссипа-

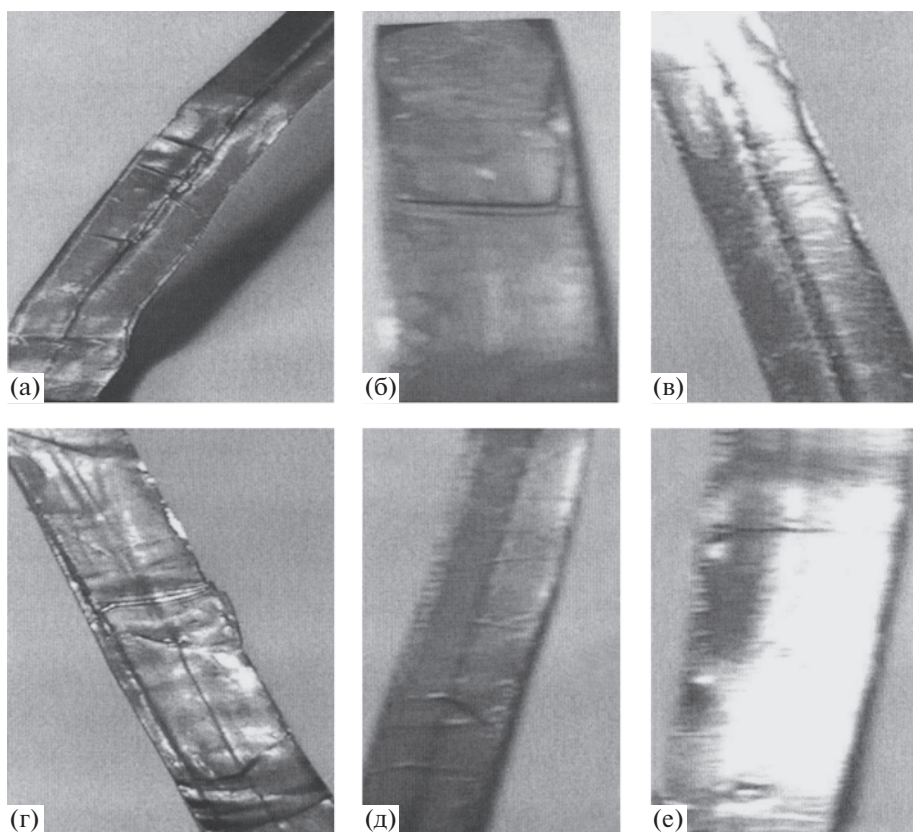


Рис. 3. Фотографии полимерных пленок АК2 (а, б, в) и АК1 (г, д, е), локализованных на медной (а, г), латунной (б, д) и алюминиевой (в, е) подложках, после 60-часового УФ-воздействия.

тивных процессов α -релаксации, протекающих в АК1 и АК2, локализованных на исследованных подложках.

На основании характеристик, приведенных в таблице, был произведен расчет энергии активации этих диссипативных процессов ($\lambda_{\max}$ и $T_{\max}$), основанный на следующих соображениях.

Для рассматриваемого случая диссипативных процессов релаксации должно выполняться соотношение:

$$\omega\tau = 1, \quad (1)$$

где τ — время релаксации в максимуме диссипативных потерь (то есть — при значениях $\lambda_{\max}$ для всех процессов), с; ω — циклическая частота, с^{-1} .

Время релаксации рассчитывается по уравнению Аррениуса:

$$\tau = \tau_0 \exp(U/RT), \quad (2)$$

где τ_0 — предэкспоненциальный коэффициент, U — энергия активации, кДж/моль.

Из соотношений (1) и (2) следует соотношение:

$$\omega\tau_0 \exp(U/RT) = 1, \quad (3)$$

преобразование которого приводит к соотношению расчета энергии активации:

$$U = RT \ln(1/\omega\tau_0). \quad (4)$$

Учитывая связь коэффициента τ_0 и частоты колебательного процесса кинетического элемента на дне потенциальной ямы:

$$\tau_0 = 1/\nu \quad (5)$$

и температурную зависимость энергии колебаний:

$$h\nu = kT, \quad (6)$$

где h — постоянная Планка (Дж/с), k — постоянная Больцмана (Дж/К)

С учетом значения τ_0 , равного 5×10^{-12} с, получаем окончательную форму для расчета энергии активации процессов, имеющих релаксационную природу (α , β):

$$U = RT \ln(kT/h\nu). \quad (7)$$

Как следует из табл. 2, значение энергии активации процессов α -релаксации, которые обнаруживаются на спектрах внутреннего трения полимеров различной эластичности, коррелируют с температурным положением максимумов диссипативных потерь. Дефект модуля коррелирует с

Таблица 3. Физико-химические и механические характеристики диссипативных процессов, протекающих в полимерах АК1 и АК2

Полимер	Подложка	Процесс	$\lambda_{\max}$	$T_{\max}$, К	U , кДж/моль
АК2	медь	$\alpha_{\max 0}$	0.16	287.9	66.02
		$УФ\alpha_{\max 30}$	0.14	289.8	66.46
		$УФ\alpha_{\max 60}$	0.15	290.9	66.71
	латунь	$\alpha_{\max 0}$	0.31	291.9	66.94
		$УФ\alpha_{\max 30}$	0.31	292.6	67.10
		$УФ\alpha_{\max 60}$	0.22	293.1	67.21
	алюминий	$\alpha_{\max 0}$	0.29	292.4	67.06
		$УФ\alpha_{\max 30}$	0.29	293.3	67.26
		$УФ\alpha_{\max 60}$	0.18	295.4	67.74
АК1	латунь	$\alpha_{\max 0}$	0.06	284.7	65.29
		$УФ\alpha_{\max 30}$	0.06	286.6	65.73
		$УФ\alpha_{\max 60}$	0.04	287.7	65.98
	алюминий	$\alpha_{\max 0}$	0.17	288.5	66.16
		$УФ\alpha_{\max 30}$	0.17	291.1	66.76
		$УФ\alpha_{\max 60}$	0.08	293.5	67.31

интенсивностью диссипативных потерь на спектрах внутреннего трения (табл. 2 и 3).

Энергия активации релаксационных α -процессов в АК1и АК2 в составе композитов с участием металлических подложек характеризуется наименьшим значением в случае меди, указывая на ее корреляцию с упругостью полимера и поверхностной активностью металла.

Интенсивность максимумов диссипативных α -потерь в исследованных полимерах, локализованных на различных металлических подложках, практически не изменяется после 30-часового воздействия ультрафиолета, свидетельствуя о недостаточности мощности УФ-облучения для нарушения релаксационной структуры, с одной стороны, а с другой, превалирующим эффектом повышения температуры, не достаточным для изменения морфологии латексных пленок. Однако дальнейшее увеличение УФ-воздействия до 60 ч вызывает ощутимое снижение интенсивности, свидетельствуя о нарушении релаксационной структуры, сопровождающееся ее перестройкой в результате рекомбинации макрорадикалов. Отсутствие этого эффекта в случае АК2 на медной подложке объясняется поверхностными явлениями в системе латексный полимер—медь.

Значение дефекта модуля полимеров, локализованных на металлических подложках, снижается после 60-часового УФ-воздействия, свидетельствуя об уменьшении эластичности и росте жесткости системы. Визуальный анализ исследованных образцов полимерного композита подтверждает рост жесткости, проявляю-

щегося в появлении трещин и отслоении полимерной системы от подложки.

Таким образом, с привлечением метода динамической механической релаксационной спектроскопии изучено протекание диссипативных процессов в композитных системах полимер—металл, в которых формообразующей подсистемой является металлическая подложка (алюминий, латунь и медь), а эластичные акриловые полимеры — исследуемым компонентом.

Основываясь на данных о поверхностной энергии металлических подложек и поверхностного натяжения латексных пленкообразующих акрилатных полимеров, показано влияние химической природы металла на спектры внутреннего трения и температурно-частотные зависимости колебательных процессов, протекающих в области температуры стеклования полимера.

Обнаружено снижение интенсивности пиков диссипативных α -потерь, соответствующее подвижности макроцепей, в большей степени в композитах с участием медной подложки вследствие наибольшей поверхностной активности меди.

Обнаруживаемый после 60-часового УФ-воздействия сдвиг максимумов релаксационного α -процесса в положительную температурную область коррелирует со снижением интенсивности процесса α -релаксации и может указывать на нарушение межмолекулярных связей и возникновение новых релаксационных структур при переходе к более энергетически высокой поверхности металла.

Диссипативный процесс внутреннего трения в полимерах, локализованных на различных металлических подложках, имеет релаксационный механизм, о чем свидетельствует резкое падение модуля сдвига G в области его температуры стеклования исследуемых композитных систем.

Дефект модуля, характеризующий неупругие свойства полимерной системы, коррелирует с интенсивностью диссипативных потерь на спектрах внутреннего трения. Значение дефекта модуля, оцениваемого по спаду температурно-частотных зависимостей, снижается в ряду алюминий-медь, что подтверждает влияние химической природы поверхности металла, проявляющееся в росте упругости полимера в составе композита.

Установлено, что УФ-воздействие и увеличение его продолжительности вызывает рост жесткости и упругости полимера в составе композита, проявляясь в снижении интенсивности диссипативных процессов α -релаксации и дефекта модуля.

Работа выполнена при финансовой поддержке РАН, в рамках Программы фундаментальных исследований по теме “Физико-химические проблемы создания эффективных нано- и супрамолекулярных систем” (регистрационный номер № 122011300052-1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Архиреев В., Мукменева Н., Черезова Е.* Старение и стабилизация полимеров. Учебное пособие. Казань: Изд-во КНИТУ, 2012, 150 с.
2. *Zaikov G.E.* Aging of polymers, polymer blends and polymer composites. Nova Science Publishers. 2002. 278 с.
3. *Neiman M. B.* Aging and Stabilization of Polymers. Springer Science & Business Media. 2012. 374 с.
4. *Асламазова Т.Р., Котенев В.А., Ломовская Н.Ю. и др.* // Химия высоких энергий. 2019. Вып. 53 (5). С. 369.
5. *Асламазова Т.Р., Золотаревский В.И., Котенев В.А. и др.* // Физикохимия поверхности и защита материалов, 2020, Вып.56 (1). С. 83–88.
6. *Асламазова Т.Р., Котенев В.А., Ломовская Н.Ю. и др.* // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. №10. С. 1520.
7. *Карасева С.Я., Саркисова В.С., Дружинина Ю.А.* Химические реакции полимеров. Самара, СГТУ. 2012, 65 с.
8. *Елисеева В.И.* Полимерные дисперсии. М.: Химия, 1980. 295 с.
9. *Кунин Л.Л.* Поверхностные явления в металлах. М. 1955.
10. *Миссол В.* Поверхностная энергия раздела фаз в металлах. М. 1978.
11. *Егоров С.Н.* // Изв. вузов. Северо-Кавказский регион. Технические науки, 2003. № 3. С.132.
12. Поверхностная энергия разных материалов. Серия обучающих материалов об адгезии // Наука об адгезии. 3МРоссия. www.3mrossia.ru.
13. *Олешко В.С., Пиговкин И.С.* // Интернет-журнал “Наукоедение”. 2016. 8 (3). (май-июнь). <http://naukovedenie.ru>.
14. *Партенский М.Б.* // Успехи физ. наук. 1979. Вып. 128 (1). С. 69.
15. *Кобелева Р.М., Гельчинский Б.Р., Ухов В.Ф.* // Физика металлов и материаловедение. 1978. Вып. 48 (1). С. 25.
16. *Вакилов А. Н., Потерин Р. В., Прудников В. В.* // Там же. 1995. Вып. 79 (4). С. 13.
17. *Ломовской В.А.* // Научное приборостроение. 2019. Вып. 29 (1), С. 33.
18. *Бартенев Г.М., Ломовской В.А., Ломовская Н.Ю.* // Высокомолекуляр. соединения. 1994. Вып. 36 (9). С. 1529.
19. *Тагер А.А.* Физикохимия полимеров (Физическая химия полимеров). М.: Научный мир, 2007, 545 с.
20. *Ломовской В.А., Абатурова Н.А., Ломовская Н.Ю., и др.* // Материаловедение. 2010. № 1. С. 29.
21. *Валишин А.А., Горшков А.А., Ломовской В.А.* // Изв. РАН. 2011. Вып. 46 (2). С. 299.
22. *Ломовской В.А.* // Материаловедение. 2007. № 2. С. 3.
23. *Ломовской В.А.* // Там же. 2007. № 3. С. 3.
24. *Ломовской В.А.* // Там же. 2007. № 4. С. 3.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ
РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 544.6.018.47-036.5

МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ PVdF-HFP И АЛКИЛАММОНИЕВЫХ
ПРОТОННЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ: ТЕРМИЧЕСКИЕ
И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА

© 2023 г. Л. Э. Шмуклер^{a,*}, Ю. А. Фадеева^a, Н. М. Стельмах^b, Л. П. Сафонова^a

^aИнститут химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

^bИвановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

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

Поступила в редакцию 27.05.2022 г.

После доработки 06.07.2022 г.

Принята к публикации 08.07.2022 г.

Методом отливки из раствора получены протонпроводящие мембраны на основе сополимера поли(винилиденфторид-со-гексафторопропилена), допированного гидросульфатом и мезилатом диэтиламмония с различным уровнем допирования. Изучены фазовое поведение полученных мембран, их термическая и электрохимическая стабильность, удельная электропроводность, проведено также ИК-спектроскопическое исследование. Установлено, что допирование протонных ионных жидкостей в сополимер PVdF-HFP приводит к снижению степени его кристалличности. Показано, что все мембраны термически стабильны до 290–300°C, а их проводимость при 145°C варьируется в интервале от 1.6 до 10.4 мСм см⁻¹ в зависимости от уровня допирования.

Ключевые слова: протонпроводящие мембраны, термические характеристики, электропроводность, ИК-спектроскопия

DOI: 10.31857/S0044453723010284, EDN: BDDRGU

В последние годы внимание исследователей уделяется протонным ионным жидкостям (ПИЖ), которые наделены такими уникальными физико-химическими свойствами как низкое давление пара, высокая термостабильность, низкая воспламеняемость, нетоксичность, высокая ионная проводимость, при этом в их структуре присутствует лабильный протон, что делает их идеальными электролитами для топливных элементов с протонообменной мембраной [1–9]. Включение ионных жидкостей в полимерные матрицы стало очень многообещающим подходом к улучшению ионной проводимости мембран, поскольку ИЖ могут действовать одновременно как пластификатор, ослабляя взаимодействие между полимерными цепями, и как материал, поставляющий ионы [9–11].

В 2021 г. был опубликован обзор, в котором дан достаточно подробный анализ литературы по протонообменным мембранам для топливных элементов на основе полимеров Нафюн, полибензимидазол (PBI), поли(винилиденфторид-со-гексафторопропен) (PVdF-HFP), сульфированный полиимид (SPI), сульфированный полиэфирэфиркетон (SPEEK), допированных протонными ионными жидкостями [12].

Среди полярных и неполярных полимеров, которые используются для приготовления мембран, сополимер PVdF-HFP привлекает внимание благодаря своей высокой диэлектрической проницаемости и хорошей механической прочности [13]. PVdF-HFP — полукристаллический полимер, в котором аморфные области могут улавливать большое количество жидкого электролита, а кристаллические области способствуют улучшению механической целостности приготовленных из полимера мембран [14]. Что касается допантов, то до настоящего времени большинство исследовательских интересов было сосредоточено на протонных солях на основе катиона имидазолия благодаря их высокой электрохимической стабильности и проводимости [5, 7, 10, 15–20]. Так, в работе [15] сообщается, что электропроводность мембраны, допированной трицианометанидом 1-этил-3-метилимидазолия, при высоком уровне допирования (300 мас. %) достигала 37.6 мСм см⁻¹ при комнатной температуре. Согласно результатам [5, 10, 16, 20], электропроводность полимерных мембран с ионными жидкостями на основе катиона имидазолия чаще всего находится в интервале до 10 мСм см⁻¹. Работ, в которых в качестве допантов полимерных мембран для топливных элементов используются ал-

киламмониевые протонные ионные жидкости, значительно меньше [4, 9, 21–23]. Ввиду того, что проводимость — одна из самых важных характеристик мембран, исследователи находят различные способы ее повышения. Один из самых распространенных методов заключается в увеличении содержания допанта в полимерной матрице, но при этом возникает проблема удержания ИЖ внутри мембраны во время работы топливного элемента [5]. Для предотвращения утечки ИЖ из матрицы производят ее модификацию различными наполнителями, например, Al_2O_3 [22] или SiO_2 [4, 24]. Кроме того, в работе [4] сообщается, что для увеличения электропроводности композитной мембраны $\text{SiO}_2/\text{dema}/\text{TfO}/\text{PVdF-HFP}$ (ПИЖ трифторметансульфонат диэтилметиламмония) помимо ионной жидкости была произведена добавка еще одного донора протонов — кислоты HClO_4 . При 30 и 100°C электропроводность мембраны составила 0.02 и 0.6 мСм см^{-1} , соответственно. Увеличение проводимости авторы связали со снижением кристалличности мембраны. В работе [25] сообщается, что добавка к мембране, допированной 60% трифторметансульфонатом изобутирамида, 5 мас. % полиамидимида помогла достичь проводимости 7.5 мСм см^{-1} при 150°C.

Согласно выводу, сделанному в обзоре [12], требуются дальнейшие исследования влияния различных типов протонных ИЖ на PVdF-HFP для лучшего понимания их взаимодействия с сополимером. В одной из наших предыдущих работ была получена мембрана на основе PVdF-HFP с трифторацетатом диэтиламмония, электропроводность которой при 100°C составила 3.88 мСм см^{-1} . Настоящая работа продолжает исследование полимерных мембран, содержащих ионную жидкость с высоким значением электропроводности и хорошими термическими свойствами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Поли(винилиденфторид-*co*-гексафторопропилен) ($M_w = 400000$, Aldrich), N,N-диметилформамид (ДМФА; 99.9%, Panreac) были использованы без дополнительной очистки. Мезилат диэтиламмония (DEA/OMs) и гидросульфат диэтиламмония (DEA/ HSO_4) были синтезированы и охарактеризованы ранее [26].

Процедура приготовления мембран

Мембраны (PVdF-HFP–ПИЖ) готовили методом отливки из раствора. Сначала навеску полимера растворяли в растворах ионных жидкостей в N,N-диметилформамиде при постоянном перемешивании при 80°C в течение 90 мин. Затем температуру снижали до 60°C и систему выдерживали при этой температуре 90 мин. В результа-

те получали стабильные во времени гели. Гели разливали на тефлоновую подложку, оставляли на неделю в сухом боксе, затем сушили в камерной печи при температуре 60°C до достижения постоянной массы для получения мембраны. Количество растворяемой ИЖ варьировали таким образом, чтобы содержание ПИЖ в мембранах составило 5×10^{-3} (M5) и 9×10^{-3} (M9) моль ИЖ на 1 г сополимера, что соответствовало 55 мас. % DEA/ HSO_4 и 52 мас. % DEA/OMs для первой концентрации и 71 мас. % DEA/ HSO_4 и 67 мас. % DEA/OMs для второй. Для проведения ИК-спектроскопического исследования по влиянию ИЖ на PVdF-HFP нами также получена мембрана с уровнем допирования 1×10^{-3} моль (~20 мас. %) (M1). В результате получены пластичные белые мембраны.

Методы исследования

Термические характеристики мембран (температуры плавления, кристаллизации и стеклования) определяли на калориметре NETZSCH DSC 401 F1 со скоростью сканирования 10 К мин^{-1} . Термическую устойчивость мембран исследовали на анализаторе NETZSCH TG 209 F1 в токе аргона 20 мл/мин со скоростью нагрева 10 К мин^{-1} . Активное сопротивление мембран определяли методом спектроскопии электрохимического импеданса на потенциостате BP-300 (BioLogic Sciences Instruments, Франция) в интервале частот 0.1 Гц — 1 МГц с амплитудой синусоидального измерительного напряжения 10 мВ. Результаты анализировали с использованием программ ZView2 и CView3.10. С помощью этого же потенциостата получали циклические вольтамперограммы мембран. Катодным и анодным пределами на вольтамперограммах принимали потенциалы, при которых начинаются первые существенные изменения плотности тока, а их алгебраическая сумма была шириной ЭХО. Все электрохимические измерения проводили в электрохимической ячейке ProboStat™ (“NorECs AS”, Норвегия) с Pt-электродами, которая включала двухэлектродную схему подключения для измерения сопротивления и трехэлектродную схему для получения вольтамперограмм. Термостатирование производили с использованием трубчатой печи (“Мета-хром”, Россия) с точностью поддержания температуры ± 0.5 К.

Электропроводность мембран рассчитывали по уравнению:

$$\kappa = \frac{1}{R} \frac{l}{S},$$

где R — действительная составляющая импеданса (Z'), Ом, полученная линейной аппроксимацией годографа к нулевому значению мнимой состав-

ляющей (Z'') в высокочастотной области; l — толщина мембраны (~ 0.03 см); S — площадь поверхности электродов, см^2 .

ИК-спектры записывали на ИК-фурье-спектрометре Bruker Vertex V80 методом нарушенного полного внутреннего отражения с использованием приставки MVP 2 SeriesTM (Harrick) с алмазным кристаллом при комнатной температуре в диапазоне $4000\text{--}370\text{ см}^{-1}$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Основные физические свойства ПИЖ и допированных ими мембран, определяющие температурный интервал для их практического использования, — термические характеристики, а именно температуры фазовых переходов (плавления, кристаллизации и стеклования), а также температура разложения.

Для характеристики кратковременной (short-term) термической стабильности (t_{dec}) используют три температуры t_{onset} , t_{start} и t_{peak} , которые обычно следуют в таком порядке $t_{\text{start}} < t_{\text{onset}} < t_{\text{peak}}$ [27]; t_{start} — температура, при которой фиксируется убыль массы образца менее, чем на 1%; t_{onset} соответствует пересечению касательных, проведенных через точку перегиба на кривой ТГ (температура максимальной скорости потери массы на кривой ДТГ), и горизонтального участка кривой ТГ, находящегося до точки перегиба; t_{peak} характеризует максимальную потерю массы. Кроме того, за температуру разложения часто принимают температуру, соответствующую потере массы образца на 1, 5 или 10%. В настоящей работе за температуру разложения принималась величина t_{onset} .

На рис. 1 представлены термогравиметрические кривые допированных мембран при одинаковом уровне допирования. Поскольку температура разложения самого полимера PVdF-HFP выше 300°C , очевидно, что термостойкость мембран определяется значениями температур разложения соответствующих ИЖ. Мембрана с DEA/HSO₄ термически стабильна до температуры 290°C , что практически совпадает с температурой разложения чистой соли ($t_{\text{onset}} = 289^\circ\text{C}$ [26]). При этом мембрана, допированная DEA/MsO, термически стабильна до температуры 304°C , что на 50°C превышает температуру деструкции самой соли ($t_{\text{onset}} = 254^\circ\text{C}$ [26]). Увеличение содержания солей в мембранах до 9×10^{-3} моль ПИЖ на 1 г PVdF-HFP незначительно влияет на температуры деструкции, повышая их в случае мембраны с DEA/HSO₄ на 9°C ($t_{\text{onset}} = 299^\circ\text{C}$), а в случае мембраны с DEA/OMs — на 15°C ($t_{\text{onset}} = 319^\circ\text{C}$).

На рис. 2 представлены ДСК-кривые мембран, допированных ионными жидкостями, а также для сравнения чистой мембраны PVdF-HFP и чи-

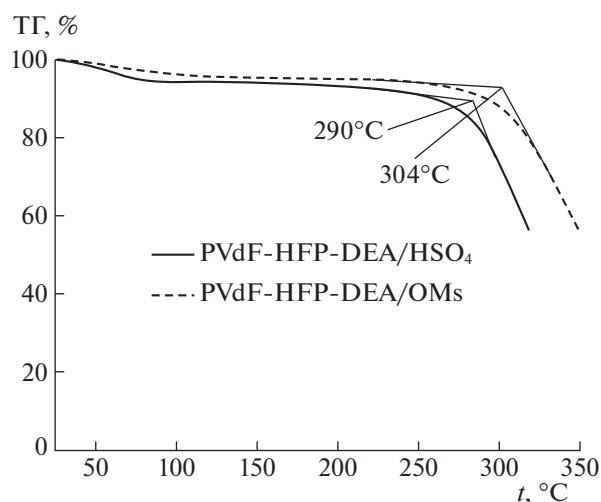


Рис. 1. Термогравиметрические кривые мембран, допированных DEA/HSO₄(OMs) при одинаковом уровне допирования (M5).

стых DEA/HSO₄(OMs), использовавшихся для приготовления мембран.

На термограмме мембраны PVdF-HFP фиксируется стеклование при температуре $T_g = -41^\circ\text{C}$ и эндотермический пик при $T_m = 151^\circ\text{C}$, соответствующий плавлению кристаллической фазы PVdF-HFP. В литературных источниках эти температуры несколько отличаются. Так, в работе [28] переход в стеклообразное состояние зафиксирован при -35°C , а точка плавления соответствовала 145°C , в [29] температура стеклования также составила -35°C , в то время как $T_m = 143^\circ\text{C}$, в [30] $T_g = -41.71^\circ\text{C}$, а $T_m = 145.81^\circ\text{C}$. Различия могут быть связаны с разным содержанием HFP в сополимере, которое производитель часто не указывает. При введении ионной жидкости в полимерную матрицу значение T_g сдвигается в сторону более низких температур. Такой же эффект влияния соли наблюдался в работе [29] при допировании сополимера тетрафтороборатом 1-бутил-3-метилимидазолия, а также раствором бис(трифторметилсульфонил)имида натрия в бис(трифторметилсульфонил)имиде 1-бутил-3-метилимидазолия [30]. Смещение температуры стеклования в сторону низких температур связывают с пластифицирующим действием ионной жидкости, приводящим к ослаблению межмолекулярных взаимодействий между полимерными цепями, что вызывает увеличение их гибкости и свободного объема между ними [30, 31].

Как видно из рис. 2, эндотермические пики в мембранах, ответственные за температуру плавления, становятся асимметричными, широкими и появляются при более низкой температуре, чем в чистом сополимере PVdF-HFP. Увеличение уровня допирования также приводит к снижению

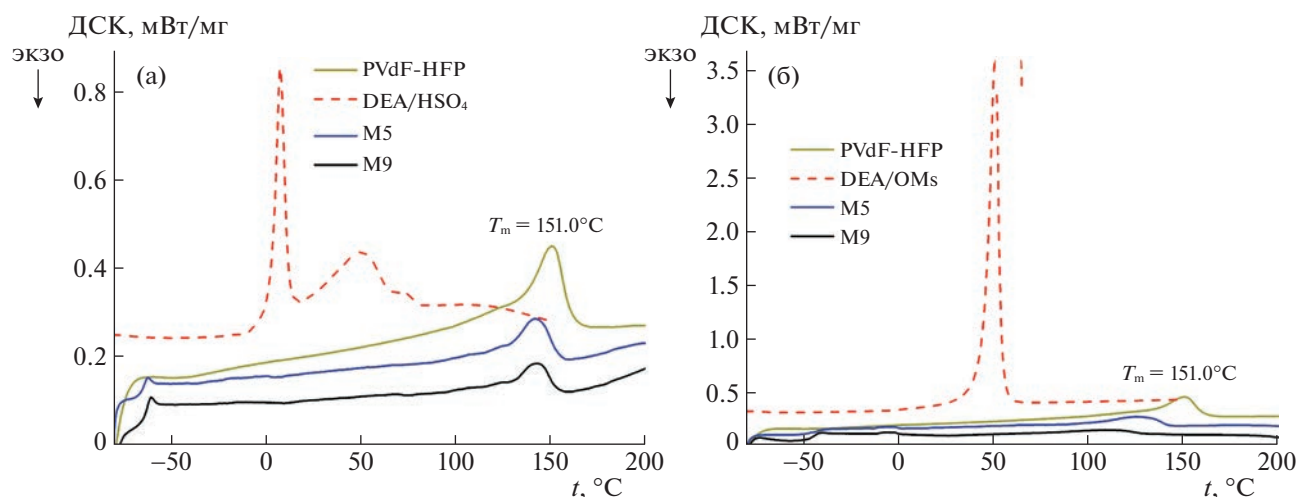


Рис. 2. ДСК-термограммы PVdF-HFP, DEA/HSO₄ (а), DEA/OMs (б) и мембран, допированных этими солями, при различном уровне допирования для вторых циклов нагрева.

T_m . Такой же эффект смещения температуры плавления мембран по сравнению с чистым сополимером был получен в работе [23] при исследовании протонпроводящих полимерных электролитов на основе PVdF-HFP, допированных трифторацетатами диэтил-, триэтил-, диметилэтил-, трибутил-, диизопропилэтил- и триэтаноламмония, а также при допировании PVdF-HFP трифторметансульфонатом диэтилметиламмония и трицианометанидом 1-этил-3-метилимидазолия [9, 15]. В литературе смещение T_m в область более низких температур связывают с увеличением доли аморфной фазы в PVdF-HFP [29, 32]. Пики, характеризующие плавление ИЖ в индивидуальном состоянии, в мембранах не регистрируются. Можно предположить, что в ограниченной геометрии полимерной матрицы ПИЖ находятся в аморфном состоянии.

Для изучения возможных взаимодействий между компонентами мембран были получены ИК-спектры как самих допированных мембран, так и исходных ионных жидкостей и пленки из чистого PVdF-HFP. Соотнесение полос в спектрах исходных ионных жидкостей и полимерной матрицы, предложенное на основании анализа литературных данных [33–40], представлено в табл. 1.

Спектры мембран на основе PVdF-HFP, допированного протонными ионными жидкостями DEA/OMs (а) и DEA/HSO₄ (б), представлены на рис. 3.

В целом можно отметить, что в случае мембран, допированных DEA/OMs, спектр представляет собой суперпозицию спектров исходных компонентов, т.е. не происходит появления и/или исчезновения полос, а также сильного изменения положения полос исходных компонен-

тов. Как видно из рис. 3а, интенсивность вкладов полимера PVdF-HFP уменьшается, а вкладов допируемой DEA/OMs возрастает по мере увеличения степени допирования. Это позволяет предположить отсутствие сильных взаимодействий между компонентами в данных мембранах. Кроме того, структура самой ионной жидкости внутри полимерной матрицы также мало отличается от ее исходного состояния. В случае мембран с DEA/HSO₄ наблюдается более сложная спектральная картина, причем заметные изменения происходят с полосами поглощения как ионной жидкости, так и полимерной матрицы. Например, среди вкладов, относящихся к спектру ИЖ, сильно уменьшается интенсивность полос при 423 и 773 см⁻¹, происходит сдвиг полосы от 560 до 578 см⁻¹. Очевидно, что существенные изменения происходят и с полосами при 867, 1135, 1401 см⁻¹, которые, однако, сложно проследить вследствие их перекрывания с полосами полимера. В спектре полимера сильно падает интенсивность полос 479, 510 и 1071 см⁻¹. Все это может свидетельствовать о том, что в случае мембран, допированных DEA/HSO₄, взаимодействия между полимерной матрицей и ИЖ более ярко выражены. Кроме того, в ограниченной геометрии полимерной матрицы, вероятно, разрушается пространственная сетка водородных связей, и исчезают анион-анионные взаимодействия, которые характерны для ионных жидкостей с гидросульфат-анионом в свободном состоянии [33, 41]. Следует отметить, что для обеих мембран не наблюдается сдвига полос в спектрах при изменении степени допирования в изученном интервале концентраций.

В работе [35] проведен детальный ИК- и рентгеновский анализ кристаллических фаз PVdF в образцах, полученных различными методами,

Таблица 1. Соотнесение полос в ИК-спектрах DEA/HSO₄(OMs) и PVdF-HFP

ν , см ⁻¹ (DEA/HSO ₄ (OMs))	Отнесение	ν , см ⁻¹ (PVdF-HFP*)	Отнесение
423, 560 (523, 551)	деформационные SO ₃ -групп (δ (SO ₃))	479	кристаллическая β -фаза
773	δ (N–H)	510	кристаллическая β - и/или γ -фаза
867	ν (S–OH)	834	кристаллические β - и/или γ -фазы
1017 (1036)	ν_s (SO ₃ ⁻) (CH ₃ SO ₃ ⁻)	875	аморфная фаза PVdF-HFP
1135 (1152)	ν_{as} (SO ₃) (CH ₃ SO ₃ ⁻) + ν (C–N)	1071	полоса характерна для всех кристаллических фаз
1453	δ (CH ₃ , CH ₂) _{изгиб}	1167	кристаллические β - и/или γ -фаза
1606 (1626)	δ (NH ₂ ⁺)	1230	кристаллическая γ -фаза
1703	δ (OH) + резонансные колебания OH	1275	кристаллическая β -фаза
2491 (2515)	ν (NH ₂ ⁺),	1400	полоса характерна для всех кристаллических фаз
>2500	ν (CH ₂ , CH ₃ , OH, NH)		

* В рассмотренной области спектра чистого PVdF-HFP проявляются различные типы деформационных колебаний (всерные, маятниковые) и их комбинации.

установлены характеристические полосы трех основных кристаллических фаз PVdF: 614 и/или 763 см⁻¹ для электронеактивной (nonelectroactive) α -фазы; 834, 1234 и 1275 см⁻¹ для электроактивных (electroactive) β - и γ -фаз. Также в [35] показано, что в пленках PVdF, полученных методом отливки из раствора и высушенных при 40°C, в основном присутствуют электроактивные кристаллические фазы. Анализ полученных нами ИК-спектров пленки PVdF-HFP и допированных мембран также показал отсутствие электро-

неактивной α -фазы (614 и 763 см⁻¹). Это позволяет предположить, что кристаллическая фаза сополимера PVdF-HFP в полученных нами мембранах представлена в основном электроактивными β - и γ -фазами. Кроме того, необходимо подчеркнуть, что в изучаемых мембранах не происходит существенных полиморфных превращений кристаллической фазы полимерной матрицы. Полосу на частоте 875 см⁻¹ мы относим к колебаниям аморфной фазы PVdF-HFP [36, 37, 42]. Таким образом, совместный анализ пиков на ча-

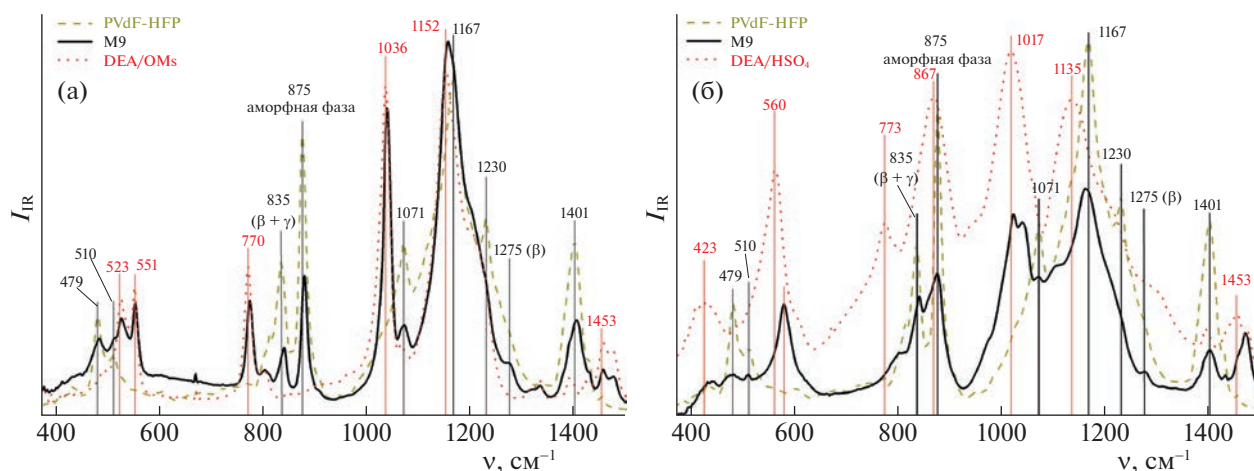


Рис. 3. ИК-спектры мембран на основе сополимера PVdF-HFP, допированного протонными ионными жидкостями DEA/OMs (а) и DEA/HSO₄ (б) с наибольшим уровнем допирования (M9).

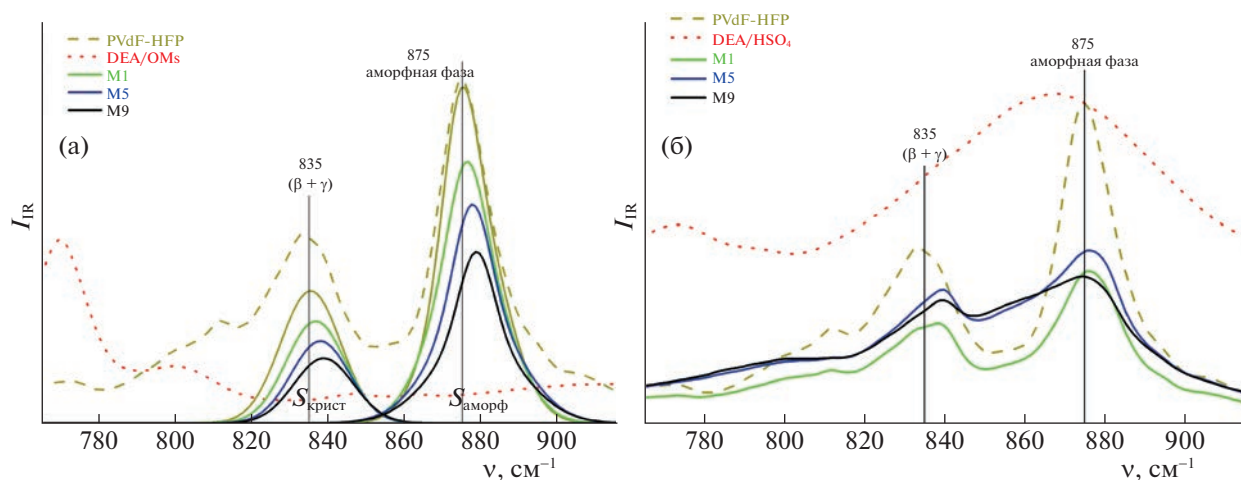


Рис. 4. Разложение спектральных профилей ИК-спектров мембран на основе PVdF-HFP, допированных DEA/OMs (а) и DEA/HSO₄ (б) в диапазоне 770–920 см⁻¹. Жирными линиями выделены спектральные вклады, отнесенные к кристаллической и аморфной фазам, в соответствующих мембранах с разной степенью допирования. В случае мембран допированных DEA/HSO₄ (б) приведены только экспериментальные спектры.

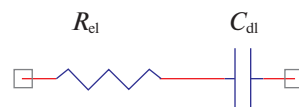
стотах 875 и 834 см⁻¹, отвечающих за аморфную и кристаллическую фазу полимера, позволяет проследить изменение степени кристалличности полимерной матрицы при изменении степени допирования мембран. Аналогичный анализ был проведен нами ранее для PVdF-HFP мембран, допированных трифторацетатом триэтил-аммония [23].

Экспериментальные спектральные профили были обработаны с использованием программы Fityk 0.9.8. в диапазоне 800–920 см⁻¹, в котором были выделены спектральные вклады, отвечающие за кристаллическую и аморфную фазы, и рассчитано соотношение их площадей (рис. 4). К сожалению, такой анализ удалось выполнить только для спектров мембран, допированных DEA/OMs. Для мембран, допированных DEA/HSO₄ (рис. 4б), в данной области спектра наблюдалось перекрывание полос полимера и самой ионной жидкости, что не позволило однозначно соотносить выделенные спектральные вклады.

Соотношение площадей двух характеристических пиков ($S_{\text{крист}}/S_{\text{аморф}}$) для недопированной мембраны PVdF-HFP составляет ~0.3. При введении ИЖ в мембрану содержание кристаллической фазы практически не изменяется и составляет ~27% для всех мембран. При этом положения обоих вкладов несколько смещаются в высокочастотную область. Сдвиг полос деформационных колебаний в высокочастотную область может свидетельствовать об участии этих групп во взаимодействиях с допируемой ионной жидкостью.

Нами также была изучена электропроводность мембран, как одна из основных характеристик.

Для всех изученных мембран, вне зависимости от протонгенерирующей добавки и ее концентрации, спектры импеданса идентичны и имеют вид, аналогичный годографу для мембраны PVdF-HFP-DEA/HSO₄ при уровне допирования 5×10^{-3} моль ПИЖ на 1 г PVdF-HFP (рис. 5). Видно, что годографы импеданса в этих системах представляют собой прямую линию с отклонением от вертикальной. Такому виду годографа соответствует эквивалентная схема, состоящая из объемного сопротивления электролита (R_{el}), последовательно соединенного с емкостью двойного слоя (C_{dl}):



Исходя из приведенной схемы, можно заключить, что явно выраженного переноса заряда на границе электрод–электролит не наблюдается, в основном происходит зарядка двойного слоя границы. Наблюдаемые отклонения спектров от вертикальной линии обусловлены, вероятно, неоднородностями на границе электрод–электролит. Значение активного сопротивления соответствует величине отсечки на оси реального импеданса. На основании полученных таким образом значений сопротивления была рассчитана удельная электропроводность мембран.

В табл. 2 приведены значения удельной электропроводности мембран, допированных соответствующими солями, при 50 и 140°C. При допировании ионных жидкостей в полимерную матрицу из-за снижения подвижности ионов наблюдается значительное уменьшение их электропроводности (табл. 2). Влияние температуры на

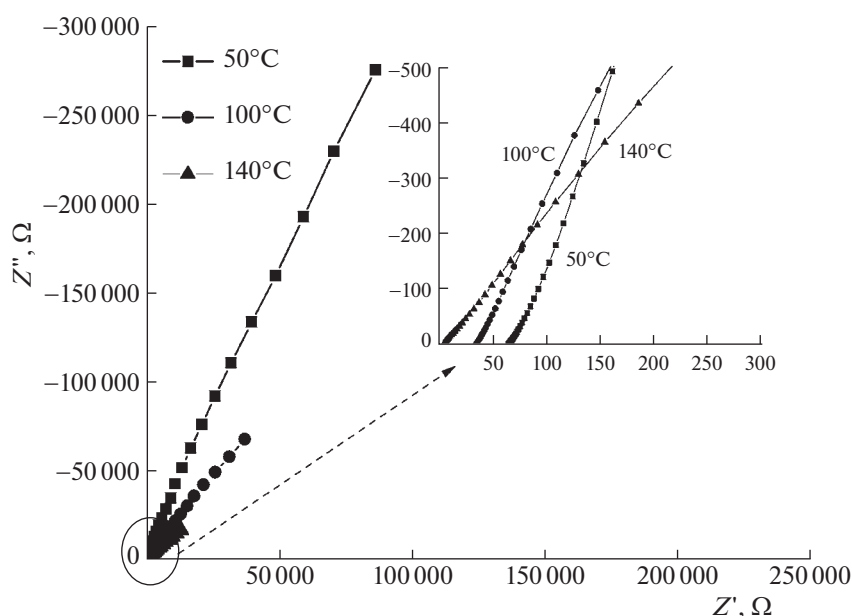


Рис. 5. Спектры импеданса мембраны PVdF-HFP-DEA/HSO₄ при уровне допирования 5×10^{-3} моль ПИЖ на 1 г PVdF-HFP при различных температурах.

электропроводность допированных мембран выражено слабее, чем для чистых солей. Это может быть вызвано различными причинами. Как известно, проводимость ПИЖ зависит от их вязкости, которая уменьшается с повышением температуры, что приводит к увеличению их проводимости. Изменения электропроводности мембран, вероятно, определяются не макроскопическими свойствами солей, а структурой полимерной матрицы. Диэлектрические исследования, проведенные в работе [10], показали, что с ростом температуры и концентрации ИЖ наблюдается уменьшение времени релаксации, указывающее на увеличение движения сегментов полимера, что и способствует увеличению электропроводности.

Кроме высокой проводимости протонпроводящие мембраны должны обладать целым рядом параметров, в том числе иметь широкое электрохимическое окно. В табл. 3 представлены значения катодных и анодных пределов и величины электрохимического окна мембран с уровнем допирования 9×10^{-3} моль ПИЖ на 1 г PVdF-HFP

ПИЖ, а также для сравнения приведены величины ЭХО чистых ионных жидкостей.

ЭХО мембран, допированных ионными жидкостями, почти в 2 раза шире, чем для чистых солей. Увеличение размера ЭХО мембран по сравнению с ЭХО исходных ПИЖ, по-видимому, связано с возрастанием сопротивления системы при переходе к твердой фазе, в результате чего увеличивается потенциал разложения солей в мембранах.

Таким образом, в настоящей работе методом отливки из растворов получены протонпроводящие мембраны на основе сополимера PVdF-HFP, допированного мезиламом и гидросульфатом диэтиламония с различным уровнем допирования. Электропроводность мембран увеличивалась с ростом температуры, а также увеличением содержания ПИЖ в мембране, и достигла при 145°C величин 5.7 и 10.4 мСм см⁻¹ для мембран с DEA/OMs и DEA/HSO₄, соответственно, при уровне допирования 9×10^{-3} моль ПИЖ на 1 г PVdF-HFP. Установлено, что ширина электрохимического окна слабо зависит от температуры и

Таблица 2. Удельная электропроводность ($\kappa \times 10^3$, Ом⁻¹ см⁻¹) ПИЖ и мембран в зависимости от уровня допирования при 50 и 140°C

PVdF-HFP-DEA/OMs				PVdF-HFP-DEA/HSO ₄				ПИЖ			
M5		M9		M5		M9		DEA/OMs		DEA/HSO ₄	
50°C	140°C	50°C	140°C	50°C	140°C	50°C	140°C	50°C	140°C	50°C	140°C
0.2	1.6	2.0	5.7	2.5	7.0	3.1	10.4	9.0	41.2	35.9	190

Таблица 3. Катодный/анодный пределы (В) и величины электрохимического окна ПИЖ и мембран с уровнем допирования 9×10^{-3} моль ПИЖ на 1 г PVdF-HFP при 50°C

ПИЖ	ПИЖ			Мембраны		
	катодный	анодный	ЭХО, В	катодный	анодный	ЭХО, В
DEA/OMs	−0.85	1.30	2.15	−2.91	2.10	5.01
DEA/HSO ₄	−0.48	1.45	1.93	−2.48	1.92	4.40

количества ИЖ в мембране. Показано, что для полученных мембран происходит расширение электрохимического окна по сравнению с исходными солями в ~2 раза. Величина ЭХО полученных мембран составила ~4–5 В при 50°C. Полученные результаты показали, что мембраны обладают свойствами, позволяющими рассматривать их в качестве кандидатов для использования в среднетемпературных топливных ячейках, а дальнейшая возможная модификация данных мембран представляет несомненный интерес. Методом ИК-спектроскопии показано, что между полимерной матрицей и ионными жидкостями существуют межмолекулярные взаимодействия. Введение ионных жидкостей в полимерную матрицу в изученном интервале концентраций допанта не приводит к существенному изменению степени кристалличности сополимера. Обнаружено, что структура DEA/HSO₄ в ограниченной геометрии полимерной матрицы претерпевает существенные изменения, вероятно, разрушается пространственная сетка водородных связей, и исчезают анион-анионные взаимодействия.

Термохимические, электрохимические и ИК-спектроскопические измерения выполнены на оборудовании Верхневолжского регионального центра физико-химических исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-23-01155).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nakamoto H., Watanabe M. // Chem. Commun. 2007. P. 2539. <https://doi.org/10.1039/B618953A>
2. Tang B., Gondosiswanto R., Hibbert D.B., Zhao C. // Electrochim. Acta 2019. V. 298. P. 413. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.12.100>
3. Anouti M., Caillon-Caravanier M., Dridi Y. et al. // J. Phys. Chem. B 2008. V. 112. P. 13335. <https://doi.org/10.1021/jp805992b>
4. Nair M.G., Mohapatra S.R. // Mater. Lett. 2019. V. 251. P. 148. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.05.026>
5. Fericola A., Panero S., Scrosati B. et al. // ChemPhysChem 2007. V. 8. P. 1103. <https://doi.org/10.1002/cphc.200600782>
6. Wippermann K., Wackerl J., Lehnert W. et al. // J. Electrochem. Soc. 2015. V. 163. P. F25. <https://doi.org/10.1149/2.0141602jes>
7. Lalia B.S., Yamada K., Hundal M.S. et al. // Appl. Phys. A 2009. V. 96. P. 661. <https://doi.org/10.1007/s00339-009-5129-y>
8. Lee S.Y., Yasuda T., Watanabe M. // J. Power Sources 2010. V. 195. P. 5909. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.11.045>
9. Nair M.G., Mohapatra S.R., Garda M.-R. et al. // Mater. Res. Express 2020. V. 7. P. 064005. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab9665>
10. Natha A.K., Talukdar R. // Int. J. Polym. Anal. Character. 2020. V. 25. P. 597. <https://doi.org/10.1080/1023666X.2020.1823732>
11. Cao Y., Tan Y.J., Li S. et al. // Nat. Electron 2019. V. 2. P. 75. <https://doi.org/10.1038/s41928-019-0206-5>
12. Elwan H.A., Mamlouk M., Scott K. // J. Power Sources 2021. V. 484. P. 229197. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.229197>
13. Siyahjani S., Oner S., Diker H. et al. // J. Power Sources 2020. V. 467. P. 228353. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228353>
14. Cao J.-H., Zhu B.-K., Xu Y.-Y. // J. Membr. Sci. 2006. V. 281. P. 446. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.04.013>
15. Kumar S., Singh P.K., Agarwal D. et al. // Phys. Status Solidi A 2022. V. 219. P. 2100711. <https://doi.org/10.1002/pssa.202100711>
16. Schauer J., Sikora A., Pliskova M. et al. // J. Membr. Sci. 2011. V. 367. P. 332. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.11.018>
17. Singha M., Missan H.P.S. // ECS Trans. 2012. V. 50. P. 1199. <https://doi.org/10.1149/05002.1199ecst>
18. Fericola A., Panero S., Scrosati B. // J. Power Sources. 2008. V. 178. P. 591. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.08.079>
19. Фадеева Ю.А., Кузьмин С.М., Шмуклер Л.Э., Сафонова Л.П. // Изв. АН. Сер. хим. 2021. № 1. С. 56. <https://doi.org/10.1007/s11172-021-3056-z>
20. Malis J., Mazur P., Schauer J. et al. // Int. J. Hydrogen Energy 2013. V. 38. P. 4697. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.01.126>
21. Terasawa N., Asaka K. // Mater. Today: Proc. 2020. V. 20. P. 265. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.10.044>
22. Sharma S., Pathak D., Dhiman N., Kumar R. // Surf. Innovations 2017. V. 5. P. 251. <https://doi.org/10.1680/jsuin.17.00019>

23. *Shmukler L.E., Glushenkova E.V., Fadeeva Yu.A. et al.* // J. Mol. Liq. 2019. V. 283. P. 338.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.03.093>
24. *Sharma S., Dhiman N., Pathak D., Kumar R.* // Ionics 2016. V. 22. P. 1865.
<https://doi.org/10.1007/s11581-016-1721-2>
25. *Xiang J., Chen R., Wu F. et al.* // Electrochim. Acta 2011. V. 56. P. 7503.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.06.103>
26. *Шмуклер Л.Э., Федорова И.В., Груздев М.С. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. 2019. № 11. С. 2009.
<https://doi.org/10.1007/s11172-019-2660-7>
27. *Cao Y., Mu T.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2014. V. 53. P. 8651.
<https://doi.org/10.1021/ie5009597>
28. *Singh S.V.K., Singh R.K.* // J. Mater. Chem. C 2015. V. 3. P. 7305.
<https://doi.org/10.1039/C5TC00940E>
29. *Dzulkipli M.Z., Karim J., Ahmad A. et al.* // Polymers 2021. V. 13. P. 1277.
<https://doi.org/10.3390/polym13081277>
30. *Mishra R., Singh S.K., Gupta H. et al.* // Energy Fuels 2021. V. 35. P. 15153.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c02114>
31. *Polat K.* // Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process. 2020. V. 126. P. 497.
<https://doi.org/10.1007/s00339-020-03698-w>
32. *Pandey G.P., Hashmi S.A.* // J. Power Sources 2009. V. 187. P. 627.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.10.112>
33. *Ribeiro M.C.C.* // J. Mol. Liq. 2020. V. 310. P. 113178.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113178>
34. *Franguelli F.P., Barta-Holló B., Petruševski V.M. et al.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2021. V. 145. P. 2907.
<https://doi.org/10.1007/s10973-020-09991-3>
35. *Cai X., Lei T., Sun D., Lin L.* // RSC Adv. 2017. V. 7. P. 15382.
<https://doi.org/10.1039/C7RA01267E>
36. *Aravindan V., Vickraman P., Kumar T.P.* // J. Non-Cryst. Solids 2008. V. 354. P. 3451.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2008.03.009>
37. *McGrath L.M., Jones J., Carey E., Rohan J.F.* // ChemistryOpen 2019. V. 8. P. 1429.
<https://doi.org/10.1002/open.201900313>
38. *Heacock R.A., Marion L.* // Can. J. Chem. 1956. P. 1782.
<https://doi.org/10.1139/v56-231>
39. *Zhong L., Parker S.F.* // Roy. Soc. Open Sci. 2018. V. 5. P. 181363.
<https://doi.org/10.1098/rsos.181363>
40. *Майоров В.Д., Волощенко Г.И., Либрович Н.Б.* // Хим. физика. 2011. Т. 30. № 4. С. 43.
<https://doi.org/10.1134/S1990793111020357>
41. *Ribeiro M.C.C.* // J. Phys. Chem. B 2012. V. 116. P. 7281.
<https://doi.org/10.1021/jp302091d>
42. *Sim L.N., Majid S.R., Arof A.K.* // Vib. Spectrosc. 2012. V. 58. P. 57.
<https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2011.11.005>

ЭЛЕКТРОХИМИЯ. ГЕНЕРАЦИЯ И АККУМУЛИРОВАНИЕ ЭНЕРГИИ ИЗ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

УДК 542.86+537.8.029+544.22+543.42

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ ОКСИДА ГРАФИТА НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ N- ВИНИЛПИРРОЛИДОНА РАЗЛИЧНОЙ ТОПОЛОГИИ

© 2023 г. Г. В. Симбирцева^{а,*}, С. Д. Бабенко^а, Е. О. Перепелицина^б,
Р. И. Комендант^б, С. В. Курмаз^б

^аФилиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Черноголовка, Россия

^бФедеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия

*e-mail: sgvrural@mail.ru

Поступила в редакцию 14.04.2022 г.

После доработки 07.06.2022 г.

Принята к публикации 10.06.2022 г.

Исследованы диэлектрические свойства композиционных материалов оксида графита на основе биосовместимого сополимера N-винилпирролидона с диметакрилатом 1,6-гександиола разветвленного строения и сетчатого сополимера N-винилпирролидона с диметакрилатом триэтиленгликоля. Проведены высокочастотные (9.8 ГГц) и низкочастотные измерения (25 Гц–1 МГц) комплексной диэлектрической проницаемости и электропроводности полимерных композитов и проанализированы их зависимости от топологии полимерной матрицы и условий формирования. Соплимеры и композиты на их основе охарактеризованы методами ИК-, УФ- и видимой спектроскопии, динамического рассеяния света, а морфология поверхности нанокомпозитных полимерных матриц — методом оптической микроскопии. Показано, что предложенный электрофизический подход позволяет дополнительно характеризовать полимерные матрицы с углеродными нанонаполнителями.

Ключевые слова: полимерные композиты, оксид графита, комплексная диэлектрическая проницаемость, электропроводность

DOI: 10.31857/S0044453723010302, EDN: BDGVJY

Имеющиеся на сегодняшний день данные о свойствах самого распространенного наноматериала — оксида графита (ОГ) — позволяют использовать его и в виде прекурсора в поисковых и прикладных исследованиях, в том числе в биомедицине [1–5]. Благодаря амфифильной природе, биосовместимости и пористой структуре сетчатые сополимеры N-винилпирролидона (ВП) представляют интерес для биомедицинских приложений [6]. Двух- и трехкомпонентные сополимеры на основе ВП и (ди)метакрилатов пригодны для получения полимерных матриц со стабильной нанопористой структурой [7]. На примере адсорбции и десорбции рибофлавина было показано, что мезопористые полимерные сетки ВП с диметакрилатом триэтиленгликоля (ДМТЭГ) могут быть использованы как носители биологически активных веществ, обеспечивающие их пролонгированное действие [8].

Добавление в полимерные матрицы различных углеродных наноматериалов приводит к улучшению электропроводимости широкого

спектра непроводящих полимеров [9]. В свою очередь, полярные группы полимеров способствуют сродству между полимерными матрицами и частицами оксида графена [10]. Сочетание полезных свойств сополимеров, состоящих из полярных звеньев ВП, с электрофизическими свойствами ОГ может расширить область их практического применения.

Цель работы — получение полимерных композитов (ПК) ОГ на основе растворимого сополимера ВП с диметакрилатом 1,6-гександиола (ДМГД) разветвленного строения ВП-ДМГД и сетчатого сополимера ВП-ДМТЭГ и изучение их диэлектрических характеристик.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сополимер ВП-ДМГД синтезировали по методу [11] в присутствии передатчика цепи — 1-декантиола (ДТ), ограничивающего рост полимерных цепей, из мономерной смеси [ВП] : [ДМГД] : [ДТ] мольного состава 100 : 5 : 5. С помощью толуола

Таблица 1. Условия получения ПК на основе разветвленного сополимера ВП-ДМГД и сетчатого сополимера ВП-ДМТЭГ (C_1 и C_2 – концентрация сополимера в ИПС и ОГ)

Композит	Сополимер	C_1 , мг/мл	C_2 , мас. %	Условия получения ПК
0	ВП-ДМГД	—	0.0	—
1		5	0.1–0.2	ОГ диспергирован в растворе полимера
2		5	0.1–0.2	ОГ диспергирован в ИПС
3		15	1.0	То же
4		30	0.5	То же
5		30	1.0	То же
6		5	0.0	выделен из раствора ИПС
8	ВП-ДМТЭГ	—	0.0	без УЗ-обработки
9		—	0.0	УЗ-обработка, 3 мин
10		—	1.0	То же
11		—	0.5	То же
12		—	0.2	То же
13		—	0.5	УЗ-обработка, 30 мин
14		—	0.5	УЗ-обработка, 10 мин

из него экстрагировали фракцию, обогащенную ДМГД и ограниченно растворимую в воде. Абсолютную молекулярную массу сополимера ВП-ДМГД определяли методом эксклюзионной хроматографии с помощью жидкостного хроматографа Waters (2 колонки PL-gel, 5 мкм, MIXED-C, 300×7.5 мм) по методике [6].

В работе использовали ОГ, полученный по методу [12]. По результатам элементного анализа ОГ содержал 45.9 мас. % кислорода при расчетном атомном соотношении C/O = 1.5 [13].

Изучали две группы образцов – порошки полимерных композитов на основе сополимера ВП-ДМГД (1–5) и пленки полимерных композитов на основе сополимера ВП-ДМТЭГ (10–14) с ОГ в качестве наполнителя, а также соответствующие полимерные матрицы, не содержащие ОГ (0, 6, 8, 9).

Для полимерных композитов 1–5 готовили растворы сополимера ВП-ДМГД в изопропиловом спирте (ИПС) различной концентрации и суспензию ОГ в ИПС (1 мг/мл), которую получали ультразвуковой (УЗ) обработкой в течение 2 мин. Условия получения полимерных композитов 1–5 приведены в табл. 1. Содержание ОГ варьировали от 0 до 1 мас. %. Образцы 1 и 2 отличались способом введения ОГ. Образцы сушили от растворителя на воздухе и в вакууме и получали порошки полимерных композитов. Полимерные композиты ОГ легко растворялись в воде (1 мг/мл), образуя стабильные растворы.

Для получения образцов 8 и 9 готовили мономерную смесь ВП-ДМТЭГ состава 40 : 60 мас. %, вводили инициатор 2,2-диметокси-2-фенилацетон (2 мас. %). Одну часть полученной ком-

позиции подвергали воздействию ультразвука с помощью звуковой ванны ПСБ-Галс (Россия, модель 2835-05, мощность 100 Вт). Композиции разливали в стеклянные чашки Петри диаметром 50 мл и облучали лампой ДРТ 400. О завершении полимеризации судили по полному затвердеванию пленки. Для отделения от подложки полимерных пленок, имеющих высокую адгезию, в чашки Петри наливали 10 мл воды и оставляли до их полного отлипания. Полученные образцы высушивали от воды при комнатной температуре и 60°C до постоянного веса.

Полимерные композиты 10–14 также получали фотосополимеризацией смесей ВП-ДМТЭГ состава 40 : 60 мас. %, содержащих 2% фотоинициатора и ОГ, после обработки их ультразвуком (табл. 1).

ИК-спектры порошков сополимера ВП-ДМГД и полимерных композитов ОГ регистрировали в режиме нарушенного полного внутреннего отражения на приборе FTIR “Bruker α ”. Для анализа состава золь использовали их растворы в хлороформе и отливали пленки на стеклах KBr с последующей сушкой при 60°C от растворителя.

Спектры поглощения водных растворов полимерных композитов регистрировали с помощью сканирующего спектрофотометра “СПЕКС ССП-705-1” (Россия). Толщина кюветы – 1 см.

Изображения пленок полимерных композитов на основе сополимера ВП-ДМТЭГ получали с помощью гибридного лазерного микроскопа OPTELICS HYBRID⁺ фирмы Lasertec. Съемку полимерных пленок проводили в конфокальном режиме, объектив Nikon Apo 100 $\times$, в качестве осветителя использовали лазерный источник света с

длиной волны 405 нм. Площадь сканирования 75×75 мкм. Точность измерения ± 0.01 мкм (при увеличении $100\times$). При увеличении $\times 20$: объектив Nikon Apo 20 $\times$, осветитель: ксеноновая лампа (белый свет), площадь сканирования 750×750 мкм.

Водные растворы полимерных композитов ОГ на основе сополимера ВП-ДМГД изучали методом динамического рассеяния света (ДРС) с помощью установки Photocor Compact (Photocor Instruments Inc., USA), оснащенной диодным лазером ($\lambda = 654$ нм), угол детектирования 90° . Обработку экспериментальных данных проводили с помощью программного обеспечения DynaLS, версия 2.8.3.

Комплексную диэлектрическую проницаемость (КДП) образцов измеряли резонаторным методом на частоте 9.8 ГГц [13, 14]. Образцы помещали в стеклянные ампулы с внутренним диаметром 2–2.5 мм. Полученные значения диэлектрической проницаемости (ϵ'), диэлектрических потерь (ϵ'') и тангенса угла диэлектрических потерь ($\tan \delta = \epsilon''/\epsilon'$) усредняли по нескольким измерениям. Величину высокочастотной проводимости порошков определяли по формуле: $\sigma_{\text{hf}} = \epsilon_0 \omega \epsilon''$, где ω – частота. Все измерения проводили при комнатной температуре, их точность составляла 10 и 20% для ϵ' и ϵ'' , соответственно.

Низкочастотные измерения емкости C пленок **8–14** проводили в двухэлектродной системе с диаметром латунных электродов 5 мм при давлении 1 МПа в диапазоне частот 25 Гц–1 МГц с помощью измерителя иммитанса Е7-20 (Россия). Величины низкочастотной диэлектрической проницаемости ϵ определяли из измеренного значения емкости C по формуле: $\epsilon = Cd/S\epsilon_0$, а удельной низкочастотной электропроводности по формуле: $\sigma_{\text{lf}} = d/RS$ где d – толщина образца, м; S – площадь электрода, м²; $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$ Ф/м – диэлектрическая проницаемость свободного пространства, R – электрическое сопротивление, Ом. Для корректности определения величин ϵ и σ_{lf} , зависящих от неоднородности образца, проводили измерения емкости C и R в различных участках образца и эти значения усредняли.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полимерные композиты ОГ на основе разветвленных и сетчатых сополимеров ВП

Сополимер ВП-ДМГД получали радикальной сополимеризацией в толуоле в условиях ограничения реакций внутри- и межмолекулярного сшивания, что приводило к формированию полимерных цепей с боковыми ответвлениями [11]. Разветвленный сополимер растворим в полярных (спирты, вода, ДМСО и пр.) и малополярных (хлороформ, ТГФ, ацетон и пр.) средах. В водных

и спиртовых средах такие сополимеры в зависимости от концентрации существуют в виде 3Д-макромолекул и/или их агрегатов наноразмерного масштаба. По данным ПЭМ, сферические частицы таких сополимеров имеют диаметр ~ 10 – 12 нм [15].

Полимерные композиты **1–6** получали на основе амфифильного сополимера ВП-ДМГД, для которого относительные и абсолютные значения среднечисловой и средневесовой молекулярных масс, а также коэффициент полидисперсности сополимера равны соответственно $M_n = 11.8$ кДа, $M_w = 47.7$ кДа, $PD = 3.9$ и $M_n = 27.5$ кДа, $M_w = 47.8$ кДа, $PD = 1.7$.

В ИК-спектрах (рис. 1) порошков сополимера ВП-ДМГД и полимерных композитов **1** и **2** наиболее интенсивная полоса поглощения в ИК-спектрах соответствует полосе поглощения валентных колебаний С=О-связи ВП-звеньев в полимерных цепях при 1653 см^{-1} , слабая полоса при 1724 см^{-1} относится к валентным колебаниям С=О группы метакрилатных звеньев. Введение частиц ОГ в сополимер не оказывает влияния на микроструктуру цепей и колебания функциональных групп сополимера, очевидно, вследствие низкого содержания наполнителя в полимерном композите, и, как следствие, ИК-спектр полимерной матрицы не изменяется. В области 3600 – 3100 см^{-1} ИК-спектра сополимера и композитов имеется широкая полоса поглощения, которая соответствует валентным колебаниям ОН-группы воды и/или спирта, связанной водородной связью с полярными группами сополимера – донорами электронов [15]. Волновое число полосы поглощения валентных колебаний С=О-группы лактамного цикла ВП-звеньев при $\sim 1650 \text{ см}^{-1}$ также указывает на присутствие связанной воды и/или остатков изопропилового спирта как в амфифильном сополимере, так и в композите на его основе. Экспериментальные и расчетные данные показали [15], что молекулы воды координируются кислородом связи С=О лактамного кольца. При этом возможно образование помимо первой гидратной оболочки и второй за счет цепного присоединения молекул воды. Таким образом, наличие в сополимерах ВП адсорбированной воды, молекул протонных растворителей – их характерная особенность. Это обстоятельство весьма существенно с учетом того, что вода может играть роль посредника во взаимодействии поверхностей сополимера и наполнителя [16–18].

Водный раствор сополимера оптически прозрачен в области свыше 300 нм, и его поглощение в видимой области близко к поглощению растворителя (рис. 2). Полоса поглощения слабой интенсивности при длине волны ~ 280 нм может быть связана с образованием комплексов с переносом заряда между С=О-группами лактамного

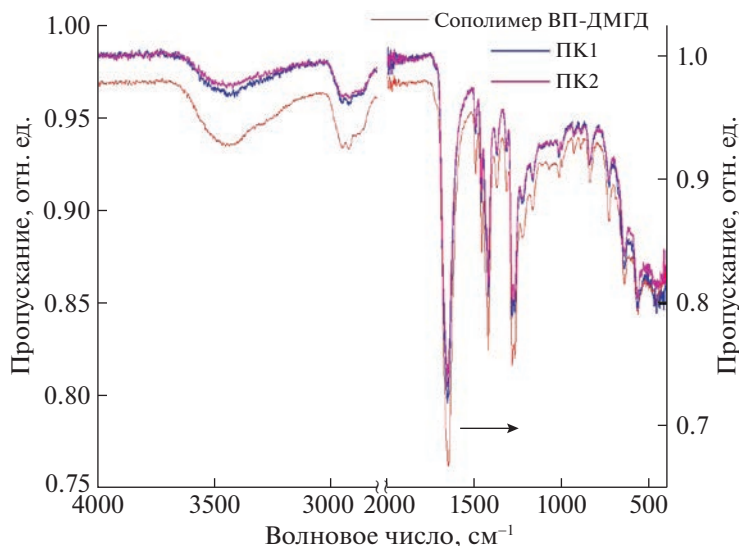


Рис. 1. ИК-спектры порошков сополимеров ВП-ДМГД и полимерных композитов 1 (ПК1) и 2 (ПК2).

цикла ВП-звеньев и водой [15]. Водные растворы полимерных композитов сильнее поглощают в видимой области, и при длине волны 370 нм фиксируется слабая полоса, появление которой можно связать с увеличением концентрации ОГ в растворе и его собственным поглощением, либо с межмолекулярными взаимодействиями между функциональными группами ОГ и полярными группами сополимера.

В пользу этого свидетельствуют данные ДРС водных растворов сополимера и его композитов (рис. 3). Для сополимера ВП-ДМГД распределение интенсивности рассеяния света по размерам рассеивающих центров полимодально, основной

вклад в него вносит пик, у которого значение гидродинамического радиуса R_h в растворе составляет ~ 90 нм, а значение средней интенсивности рассеяния света — 1.8×10^5 cps. Водный раствор полимерного композита 4, содержащий 0.5 мас. % ОГ, показывает близкое рассеяние (1.6×10^5 cps), однако распределение рассеивающих центров в водном растворе существенно изменяется: появляются три пика, близких по интенсивности со значениями R_h в максимуме, равными 42, 350 и $\sim 10^4$ нм. Дальнейшее увеличение концентрации ОГ до 1 мас. % в полимерных композитах 3 и 5 приводит к 3–4 кратному росту интенсивности рассеяния света и размера рассеивающих центров. В водном растворе полимерного композита 3 значения R_h в максимуме пиков равны 90, 475 и $\sim 10^4$ нм, а полимерного композита 5 составляют ~ 230 и 1.7×10^4 нм. Водные растворы как сополимера ВП-ДМГД, так и полимерной композиции 3 стабильны, и при увеличении температуры до 45°C значение интенсивности рассеяния света изменяется незначительно.

Таким образом, данные ДРС свидетельствуют о присутствии в растворе наноструктур ОГ и сополимера, которые образуются, вероятно, в результате адсорбции макромолекул сополимера или их агрегатов по поверхности частиц углеродного материала. Их стабильность в водных растворах обусловлена межмолекулярными взаимодействиями полярных групп на границе раздела двух фаз.

Сетчатый сополимер ВП-ДМТЭГ отличается от разветвленного сополимера ВП-ДМГД топологической структурой, которая формируется в результате реакций межмолекулярного сшивания “повешенных” $\text{C}=\text{C}$ -связей ДМТЭГ и растущих

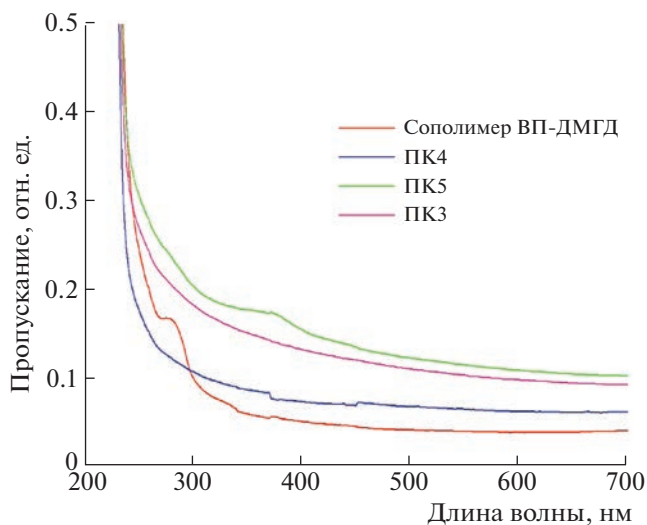


Рис. 2. Спектры поглощения водных растворов ВП-ДМГД и полимерных композитов 3 (ПК3)–5 (ПК5).

полимерных радикалов. Высокое содержание ДМТЭГ (60 мас. %) в мономерных смесях указывает на образование густо сшитых полимерных матриц. В процессе их формирования частицы ОГ могут агрегировать и выделяться в отдельные области в результате микрофазового разделения, индуцированного трехмерной радикальной фотополимеризацией.

На рис. 4а–4г приведены микрофотографии поверхности пленок ПК 10–12 с различным содержанием ОГ (1, 0.5 и 0.2 мас. %) при одинаковом времени УЗ-обработки. В полимерных матрицах видны частицы ОГ микронного размера. При концентрации ОГ, равной 1 мас. %, в пленке образца 10 наблюдаются более крупные частицы дисперсной фазы, чем в матрицах 12 и 11. Время УЗ-обработки исходных смесей (рис. 3в и 3д) оказывает влияние на размеры частиц ОГ и морфологию поверхности полимерной матрицы образца 13.

Анализ ИК-спектров зольей показал, что из полимерной матрицы водой экстрагируется олигомер ВП-ДМТЭГ. Об этом свидетельствуют характерные полосы поглощения при волновых числах 1638, 1716 и 1675 см^{-1} , относящиеся соответственно к валентным колебаниям связей $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}=\text{O}$ звеньев ДМТЭГ и ВП. В ИК-спектрах полимерных матриц наблюдаются характерные полосы поглощения $\text{C}=\text{O}$ -групп обоих типов звеньев [15]; при этом отсутствуют полосы поглощения $\text{C}=\text{C}$ -связей непрореагировавших мономеров ДМТЭГ и ВП; более того, конверсия $\text{C}=\text{C}$ -связей ДМТЭГ-звеньев близка к 100%. Полимерные пленки содержат воду, которая образует с полярными группами сополимера водородную связь различной прочности и энергетики, о чем свидетельствует полоса поглощения OH -групп в области 3600–3100 см^{-1} . По данным ТГА, содержание воды в амфифильных сополимерах ВП-ДМТЭГ может достигать 6 мас. % [15]. Образующая сетку водородных связей вода может, по-видимому, участвовать в формировании проводящих каналов и в исходном сополимере, и в полимерных композитах ОГ.

Электрофизические свойства полимерных композитов

Результаты высокочастотных измерений гранулированных образцов 0–6 представлены в табл. 2, а высокочастотных и низкочастотных измерений полимерных пленок 8–14 — в табл. 3. Полученные экспериментальные данные показали, что структура сополимера, содержание наполнителя и условия приготовления композитов влияют на их значения КДП и проводимости (табл. 2 и 3).

Для сополимера ВП–ДМГД и композитов 1–5 имеется индивидуальный набор высокочастот-

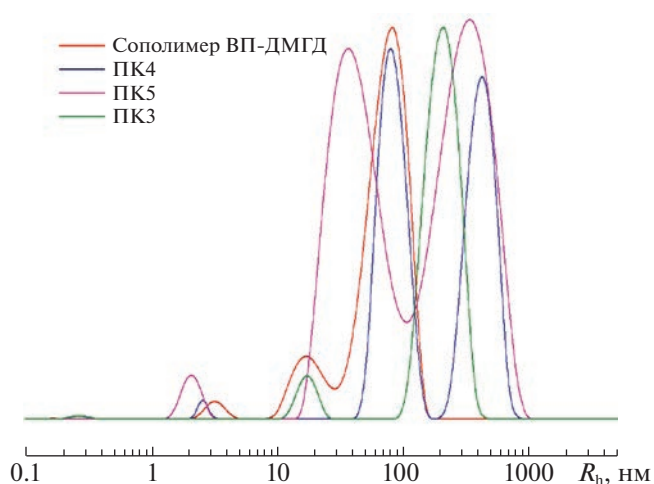


Рис. 3. Зависимости распределения интенсивности рассеяния света по размерам рассеивающих центров водными растворами сополимера ВП-ДМГД и его полимерных композитов 3 (ПК3)–5 (ПК5) при 25°C. Концентрации сополимера ВП-ДМГД и полимерных композиций 3–5 в воде — 1 мг/мл.

ных параметров (табл. 2). Это можно объяснить различной концентрацией ОГ в полимерной матрице, степенью его агрегации и способом формирования ПК, при котором полярный растворитель (изопропиловый спирт и вода) связываются прочной водородной связью с полярными группами сополимера — донорами электронов, образуя сетку водородных связей, и участвует в создании проводящих каналов. Сополимер (образец 6), выделенный из изопропилового спирта, и сформированные в нем полимерные композиты имеют высокочастотные параметры КДП ниже, чем у исходного сополимера (образец 0). Это обусловлено, возможно, снижением плотности водородных связей на поверхности раздела ОГ/полимер и адгезии к поверхности раздела в результате участия полярных групп сополимера в образовании этих связей между поли-

Таблица 2. Диэлектрические характеристики полимерных композитов на основе сополимера ВП-ДМГД на частоте 9.8 ГГц

Композит	Содержание ОГ, мас. %	ϵ'	ϵ''	$\text{tg } \delta$	$\sigma_{\text{нф}}$, См/м
0	0.0	1.83	0.22	0.12	0.12
1	0.1–0.2	1.16	0.15	0.13	0.08
2	0.1–0.2	1.15	0.15	0.13	0.08
3	1.0	1.25	0.08	0.07	0.05
4	0.5	1.24	0.20	0.16	0.11
5	1.0	1.21	0.08	0.07	0.05
6	0.0	1.11	0.11	0.10	0.06

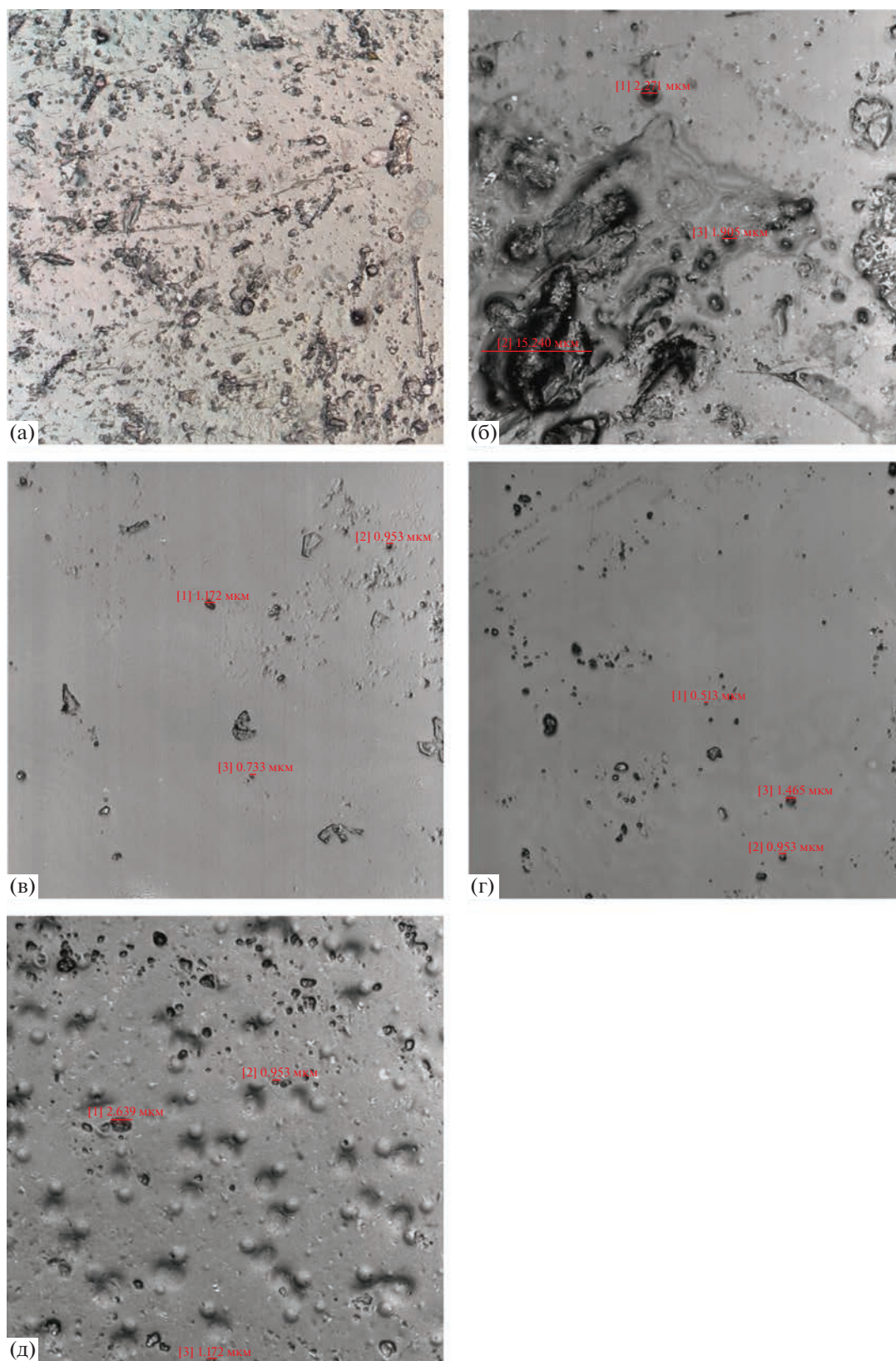


Рис. 4. Микрофотографии пленок полимерных композитов **10** (а, б), **11** (в), **12** (г) и **13** (д). Увеличение: $\times 20$ для (а) и $\times 100$ для (б–д).

мерными цепями. Между тем, среди композитов выделяется образец **4**. По-видимому, условия его формирования и концентрация ОГ оказались наиболее подходящими для образования проводящих путей в композите, что привело к увеличению его высокочастотной электропроводности.

Для высокочастотных измерений введение ОГ в полимерную матрицу ВП-ДМТЭГ (**8–14**) и ее ультразвуковая обработка привели к росту значений ϵ' и σ_{hf} по сравнению с величинами в исходной полимерной матрице (образцы **8** и **9**) (табл. 3).

Увеличение концентрации ОГ до 1 мас. % приводит к росту значения σ_{hf} композита практически в 2 раза. Увеличение времени УЗ-обработки от 10 до 30 мин для образцов **13** и **14** также сопровождается ростом значения σ_{hf} (табл. 3). В ряду образцов **11**, **13** и **14**, содержащих 0.5 мас. % ОГ, с увеличением времени УЗ-обработки от 3 до 30 мин наблюдается та же закономерность, что обусловлено, по-видимому, улучшением степени диспергирования ОГ в полимерной матрице. Можно предположить, что увеличение высокочастотных параметров полимерной матрицы при добавлении оксида графита происходит за счет увеличения контактов между частицами ОГ и полимерной матрицей и, как следствие, роста межмолекулярных взаимодействий (физических сшивок) между полярными группами ОГ и сополимером.

Для низкочастотных измерений тенденция оказалась обратной (табл. 3). Ультразвуковая обработка мономерной смеси приводит к снижению низкочастотных значений ϵ и σ_{lf} образца **9** по сравнению с их значениями для образца **8**. По-видимому, под действием УЗ изменяется система межмолекулярных взаимодействий в смеси ВП-ДМТЭГ, и образуется сетчатый сополимер с другими электрофизическими характеристиками. Более того, значения ϵ и σ_{lf} для образца **8** максимальны среди образцов **8–14** в случае низкочастотных измерений (табл. 3). Из приведенных данных выделяется группа образцов **11**, **13**, **14**. При одинаковом содержании ОГ (0.5 мас. %) в мономерной смеси увеличение длительности ее УЗ-воздействия привело к росту значений ϵ' , σ_{hf} и σ_{lf} полимерных композитов. При этом соотношение между значениями высокочастотной (σ_{hf}) и низкочастотной (σ_{lf}) проводимостей полимерных композитов носит линейный характер.

Диспергирование углеродных наноматериалов в водных и органических средах с помощью ультразвукового воздействия приводит к уменьшению размеров их агломератов и способствует более равномерному распределению наночастиц наполнителя в полимерной матрице [14, 19, 20]. Можно предположить, что увеличение длитель-

Таблица 3. Диэлектрические характеристики полимерных композитов оксида графита на основе сетчатого сополимера ВП-ДМТЭГ на частотах 9.8 ГГц и 10 кГц

Композит	ϵ'	ϵ''	$\lg \delta$	σ_{hf} , См/м	ϵ	$\sigma_{lf} \times 10^8$, См/м
8	1.66	0.44	0.26	0.24	7.44	2.4
9	2.04	0.34	0.17	0.19	4.27	1.6
10	2.58	0.83	0.37	0.45	2.44	1.1
11	1.70	0.62	0.40	0.34	2.33	0.8
12	2.09	0.69	0.33	0.37	3.23	1.7
13	2.90	0.91	0.28	0.49	2.30	1.3
14	2.66	0.72	0.27	0.39	1.82	0.9

Примечание: соответствующие концентрации ОГ и длительность УЗ-обработки приведены в табл. 1.

ности УЗ-обработки смеси ВП-ДМТЭГ, содержащей 0.5 мас. % ОГ, и увеличение степени диспергирования наполнителя приводят к образованию большего числа проводящих контактов и соответственно увеличению значений электропроводности.

Сложность сопоставления высоко- и низкочастотных значений диэлектрической проницаемости для пленок **8–14** можно объяснить их неоднородностью, которая особенно сильно проявляется при проведении низкочастотных измерений. Неоднородность пленок по толщине и распределению ОГ в объеме образца, по-видимому, приводит к неоднозначности в определении низкочастотных значений.

Сравнение результатов высокочастотных измерений для обеих групп образцов (**0–6** и **8–14**) выявило превышение значений КДП и электропроводности для второй группы полимерных композитов на основе сополимера ВП-ДМТЭГ по сравнению с первой группой полимерных композитов на основе сополимера ВП-ДМГД более, чем в 2 раза. Комбинация ОГ с сополимером ВП-ДМТЭГ приводит к увеличению значений $\lg \delta$ полимерных композитов в 2.2 раза и σ_{hf} в 4.6 раза. Такие значения электрофизических параметров могут быть обусловлены лучшей дисперсией наночастиц ОГ в матрице ВП-ДМТЭГ, имеющей сетчатую структуру.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены новые композиционные материалы на основе биосовместимого сополимера N-винилпирролидона с диметакрилатом 1,6-гексанола разветвленного строения и сетчатого сополимера N-винилпирролидона с диметакрилатом триэтиленгликоля с оксидом графита в качестве наполнителя. С помощью высокочастотного метода показано изменение комплексной диэлек-

трической проницаемости и электропроводности в зависимости от типа полимерной матрицы и способа формирования полимерного композита. Можно полагать, что сочетание полимеров разной архитектуры (разветвленных, сетчатых и пр.), обладающих специфическими свойствами, с различными формами графеноподобных материалов поможет в создании гибридных структур с новыми электрофизическими свойствами, а предложенный электрофизический подход позволит дополнительно характеризовать полимерные матрицы с углеродными нанонаполнителями.

Работа выполнена по теме государственного задания № 122040500074-1, АААА-А19-119032690060-9, АААА-А19-119101590029-0.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chen Y., Li J., Li T. et al. // Carbon. 2021. V. 180. P. 163.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.04.091>
2. Кулакова И.И., Лисичкин Г.В. // Журн. общ. химии. 2020. Т. 90. № 10. С. 1601. Kulakova I.I., Lisichkin G.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2020. V. 90. № 10. P. 1921.
<https://doi.org/10.1134/S1070363220100151>
<https://doi.org/10.31857/S0044460X20100157>
3. Huang X., Leng T., Georgiou T. // Scient. Rep. 2018. 8: 43.
<https://doi.org/10.1038/s41598-017-16886-1>
4. Shareena T.P.D., McShan D., Dasmahapatra A.K., Tchounwou P.B. // Nano-Micro Lett. 2018. 10: 53.
<https://doi.org/10.1007/s40820-018-0206-4>
5. Еремина Е.А., Каплин А.В., Елисеев А.А. и др. // Российские нанотехнологии. 2018. Т. 13. № 3–4. С. 49. Eremina E.A., Kaplin A.V., Eliseev A.A. et al. // Nano-technol. Russ. 2018. V. 13. №. 3–4. P. 152.
<https://doi.org/10.1134/S1995078018020027>
6. Курмаз С.В., Фадеева Н.В., Кнерельман Е.И., Давыдова Г.И. // Высокомолек. соед. Б. 2018. Т. 60. № 2. С. 147. Kurmaz S.V., Fadeeva N.V., Knerel'man E.I., Davydova G.I. // Polymer Science. Ser. B. 2018. V. 60. № 2. P. 195.
<https://doi.org/10.1134/S1560090418020033>
<https://doi.org/10.7868/S2308113918020055>
7. Kurmaz S.V., Fadeeva N.V., Gorshkova A.I. et al. // Materials. 2021. V. 14. P. 6757.
<https://doi.org/10.3390/ma14226757>
8. Курмаз С.В., Фадеева Н.В., Кнерельман Е.И., Давыдова Г.И. // Журн. прикл. химии. 2018. Т. 91. № 1. С. 115. Kurmaz S.V., Fadeeva N.V., Knerel'man E.I., Davydova G.I. // Russ. J. Appl. Chem. 2018. V. 91. № 1. P. 105–112.
<https://doi.org/10.1134/S1070427218010172>
9. Wei C., Akinwolemiwa B., Yu L. et al. Polymer Composites with Functionalized Nanoparticles. Elsevier Inc., 2019. P. 211.
<https://doi.org/10.1016/C2017-0-00517-7>
10. Zhang Y., Zhang Q., Hou D., Zhang J. // Applied Surface Science. 2020. V. 504. 144152.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144152>
11. Курмаз С.В., Пыряев А.Н. // Высокомолек. соед. Б. 2010. Т. 52. № 1. С. 107. Kurmaz S.V., Pyryaev A.N. // Polymer Sci. B. 2010. V. 52. № 1–2. P. 1.
<https://doi.org/10.1134/S156009041001001X>
12. Арбузов А.А., Мурадян В.Е., Тарасов Б.П. // Изв. АН. Сер. хим. 2013. № 9. С. 1962. Arbuzov A.A., Muradyan V.E., Tarasov B.P. // Russ. Chem. Bull. 2013. V. 62 № 9. P. 1962.
<https://doi.org/10.1007/s11172-013-0284-x>
13. Сибирцева Г.В., Пивень Н.П., Бабенко С.Д. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 12. С. 60. Simbirtseva G.V., Piven' N.P., Babenko S.D. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2020. V. 14. P. 980.
<https://doi.org/10.1134/S1990793120060287>
<https://doi.org/10.31857/S0207401X20120146>
14. Арбузов А.А., Мурадян В.Е., Тарасов Б.П. и др. // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 5. С. 663. Arbuzov A.A., Muradyan V.E., Tarasov B.P. et al. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2016. V. 90. P. 907.
<https://doi.org/10.1134/S0036024416050071>
<https://doi.org/10.7868/S0044453716050071>
15. Kurmaz S.V., Fadeeva N.V., Ignat'ev V.M. et al. // Molecules. 2020. V. 25. P. 6015.
<https://doi.org/10.3390/molecules25246015>
16. Compton O.C., Cranford S.W., Putz K.W. et al. // ACS Nano. 2012. V. 6. № 3. P. 2008.
<https://doi.org/10.1021/nn202928w>
17. Soler-Crespo R.A., Gao W., Mao L. et al // ACS Nano. 2018. V. 12. № 6. P. 6089.
<https://doi.org/10.1021/acsnano.8b02373>
18. Zhang Y., Yang T., Jia Y. et al // Chem. Phys. Lett. 2018. V. 708 P. 177.
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2018.08.023>
19. Шабанов Н.С., Ахмедов А.К., Муслимов А.Э. и др. // Российские нанотехнологии. 2019. Т. 14. № 3–4. С. 17. Shabanov N.S., Akhmedov A.K., Muslimov A.E. et al. // Nanotechnologies in Russia. 2019. V. 14. № 3–4. P. 104.
<https://doi.org/10.1134/S1995078019020125>
<https://doi.org/10.21517/1992-7223-2019-3-4-17-20>
20. Alfonso M., Yuan J., Tardani F. et al. // J. Phys.: Mater. 2019. V. 2. 045002.
<https://doi.org/10.1088/2515-7639/ab2666>

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ ГОРЕНИЯ И ВЗРЫВА

УДК 533.66.063

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ТРЕХКАНАЛЬНЫЕ ГАЗОАНАЛИЗАТОРЫ В ОПТИЧЕСКОМ МОНИТОРИНГЕ ПОЖАРООПАСНЫХ ИСТЕЧЕНИЙ СЖИЖЕННОГО ПРИРОДНОГО ГАЗА

© 2023 г. А. В. Загнитко^{а,*}, Н. П. Зарецкий^а, И. Д. Мацуков^а, С. Е. Сальников^а, В. В. Пименов^а,
Д. Ю. Федин^а, В. И. Алексеев^а

^аНИИЦ “Курчатовский институт”, Москва, Россия

*e-mail: azagnitko@yandex.ru

Поступила в редакцию 24.12.2021 г.

После доработки 29.06.2022 г.

Принята к публикации 30.06.2022 г.

Разработана сеть трехканальных низкотемпературных инфракрасно-оптических газоанализаторов с временным откликом < 1 с для детектирования при температуре до 150 К взрывопожароопасных концентраций газифицированного сжиженного природного газа (СПГ). Описаны их характеристики при анализе его крупномасштабных выбросов в атмосферу. Показано, что при импульсных выбросах СПГ в виде затопленных струй и разливах на стандартный бетон и воду образуются флуктуирующие во времени и по объему крупномасштабные области смесей воздуха, метана и паров легких алканов с взрывопожароопасной концентрацией. Теоретически и экспериментально исследовано испарение криогенных капель метана диаметром более 0.1 мм в воздухе и парах метана от температуры $T = 150\text{--}290$ К.

Ключевые слова: атмосфера, выбросы, инфракрасный газоанализатор, низкие температуры, разлив, сжиженный природный газ, затопленные струи

DOI: 10.31857/S0044453723010375, **EDN:** BEAJFJ

При обеспечении промышленной безопасности объектов получения и хранения сжиженного природного газа (СПГ) необходима оценка последствий их выбросов в атмосферу с образованием облаков взрывопожароопасных топливно-воздушных смесей (ТВС) [1–3]. Данные по их эволюции при техногенных авариях, связанных с крупномасштабными, импульсными выбросами СПГ в виде струй и разливов на грунт, ограничены [2–14], а анализ облаков ТВС достаточно сложен, поскольку необходимо измерять их флуктуирующие концентрации при температуре $T \geq 150$ К с передачей данных на удаленный сервер. При этом сеть устройств для экспресс-сканирования углеводородов в атмосфере должна иметь временной отклик $\tau < 1$ с, функционировать при скорости газокapelных потоков до сотен метров в секунду, обладать устойчивостью к воздействию импульсов давления газов до 10^5 Па и электромагнитного излучения промышленной частоты. Отметим, что величина τ практически не зависит от времени передачи данных на сервер и определяется временным откликом газоанализатора, необходимым для измерения объемной концентрации газовой смеси на уровне 90% от конечного значения после ее импульсного изменения.

Полупроводниковые, электрохимические и инфракрасно-оптические (ИК) газоанализаторы, отвечающие указанным требованиям, разработаны недостаточно [2–15]. Цель данной работы — разработка трехканального низкотемпературного ИК-газоанализатора углеводородов и создание их сети для мониторинга взрывопожароопасных облаков ТВС при $T \geq 150$ К в процессе выбросов СПГ в виде струй массой до 10^4 кг и разливов от 2×10^3 до 5×10^3 кг на бетон и воду.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Принципиальная схема запатентованного низкотемпературного трехканального ИК-газоанализатора паров углеводородов приведена на рис. 1 [8]. Устройство включает три одинаковых по конструкции параллельных канала I, II и III для анализа газовых смесей с отечественными промышленными ИК-сенсорами 1, 2 и 3 типа MIREX-02-1, MIREX-02-2 и MIREX-02-4 с длиной волны излучения светодиодов $\lambda_1 = 3.31$, $\lambda_2 = 3.4$ и $\lambda_3 = 3.27$ мкм соответственно, при рабочей температуре $T \approx 260\text{--}330$ К [5]. В их корпусах имеются отверстия для входа и выхода конвективного газового потока.

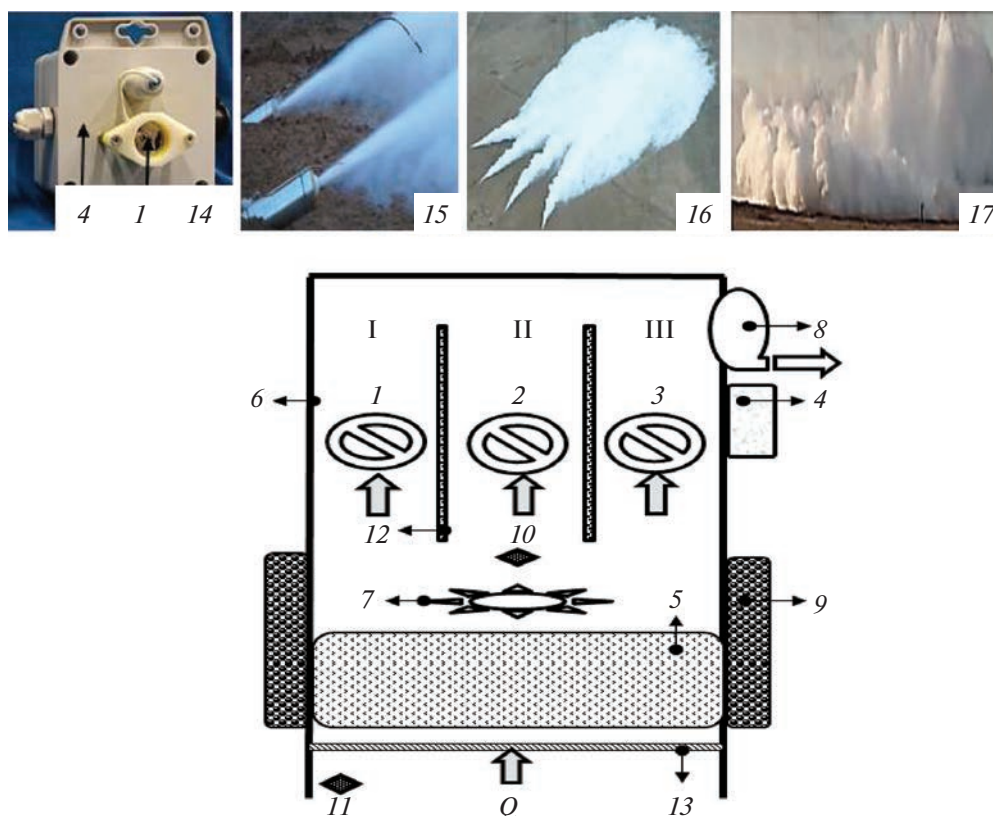


Рис. 1. Принципиальная схема низкотемпературного трехканального ИК-газоанализатора: 1, 2 и 3 – сенсоры МІРЕХ-02-1, МІРЕХ-02-2 и МІРЕХ-02-4 соответственно, 4 – электронный блок, 5 – медный наполнитель с открытой пористостью ~94%, 6 – корпус, 7 – вентилятор, 8 – газовый насос, 9 – цилиндрическая электропечь, 10 и 11 – соответственно измерители внутренней и внешней температуры газа, 12 – разделительная пластина газового потока, 13 – аэрозольный фильтр; I, II и III – параллельные каналы анализа газовой смеси с сенсорами 1, 2 и 3 соответственно; фотографии: 14 – сенсор 1 с электронным блоком 4; 15 – выброс из форсунок в атмосферу затопленных струй СПГ с образованием холодного углеродно-воздушного облака 16 и 17 высотой менее 10 м и шириной до 40 м, стекающего над землей; фотография 16 выполнена с беспилотного летательного аппарата, а 17 – с помощью горизонтальной видеокамеры.

Электронный блок 4, содержащий усилители сигналов, платы питания и внешней коммутации, микроконтроллер, управляющий микропроцессор и интерфейс RS-485 с формирователем цифровых сигналов (на рис. 1 не показаны), предназначен для считывания данных с сенсоров 1–3, управления цилиндрической электропечью 9, побудителем расхода 8 газовой смеси и термопарами для анализа ее внутренней 10 и внешней 11 температуры. Электропечь 9 содержит пористый медный наполнитель 5 для эффективного нагревания газов. С целью их направления в сенсоры установлена разделительная диэлектрическая пластина 12. На входе в газоанализатор расположен фильтр 13 с металлической сеткой, изготовленный из стойкого к перепадам температуры волокнистого материала класса *H10* для защиты сенсоров от дисперсной фазы [8, 10]. В результате аэрозольные частицы с массовой концентрацией до 100 г/м³ не влияют на их характеристики. Источник питания электропечи 9 соединен обрат-

ной связью с анализатором показаний термопар и управляется микропроцессором для регулировки ее мощности и оптимального нагревания газовой смеси до 270–310 К, когда ее температура снаружи газоанализатора опускается ниже 260 К согласно данным термопары 11. Вентилятор 7 предназначен для перемешивания и создания однородной по составу анализируемой газовой смеси. В сенсоры газ поступает за счет создания потока конвективной диффузии газовым насосом 8 с расходом $Q \leq 2.5 \times 10^{-4}$ м³/с. Это обеспечивает его доставку к сенсорам за 0.2–0.3 с и величину $\tau < 1$ с, поскольку данные по оптоволоконной линии передаются на удаленный сервер сбора информации с интервалом 1–10 мс.

Сенсоры 1 и 3 настроены на целевой газ метан, а 2 – на пропан с различной чувствительностью к другим алканам. В каждом из них газовая смесь детектируется путем избирательного поглощения молекулами излучения заданной длины волны. При этом интенсивность монохроматическо-

го излучения, прошедшего через многокомпонентную ТВС, $I = I_0 \exp\left(-L \sum_i \Delta_i C_i\right)$, где I_0 и I — соответственно интенсивности излучения до и после ТВС, Вт/м²; Δ_i — спектральный коэффициент поглощения излучения i -компонентой ТВС (м²/моль) с ослаблением излучения I_i ; C_i — концентрация i -компоненты в ТВС (моль/м³); L — ее оптическая длина, м [4–9]. Их оптическая плотность может быть рассчитана на основании аддитивного закона, как $D = \lg(I_0/I) = \sum D_i$, где $D_i = \lg(I_0/I_i)$ — оптическая плотность i -компоненты ТВС.

Калибровка ИК-газоанализаторов проводилась на газовом стенде путем создания заданного состава объемной концентрации алканов и СПГ с фильтрованным воздухом с их однородным перемешиванием в винтофрированных трубах [6].

Лабораторные ТВС на основе легких алканов и СПГ моделировались на газовом стенде при $T \geq 150$ К [6, 8, 9]. Объемная концентрация метана, этана, пропана и бутана составляла $C \geq 99.95$ об. %. Концентрация метана в стандартном СПГ варьировалась от 93 до 99 об. %, а широкой фракции углеводородов (ШФЛУ: этан, пропан, бутан и другие алканы) от 1 до 7 об. %. Величина C определялась из соотношения измеренных значений их объемных расходов и воздуха с периодическим хроматографическим анализом.

В полевых условиях крупномасштабные выбросы создавались распылением СПГ в виде струй и в процессе его разлива из наземных криогенных емкостей на стандартный бетон и воду с образованием холодных углеродно-воздушных облаков [6].

Струйные выбросы СПГ массой до 10⁴ кг и длиной до 60 м создавались распылением из форсунок при числах Рейнольдса $Re = U d \rho / \eta < 10^5$ с их аэродинамическим дроблением при числах Вебера $We = \rho (U - U_0)^2 d / \sigma < 10^4$ и парообразованием кипящих капель с формированием облаков ТВС объемом до 10⁶ м³ за время менее 30–40 с (рис. 1) [2–6, 10]. Здесь ρ — плотность воздуха, кг/м³; η — его динамическая вязкость, Па·с; U_0 — скорость воздушного потока, м/с; $\sigma = 15.5 \times 10^{-3}$ н/м — коэффициент поверхностного натяжения СПГ при $T = 110$ К; $d \approx (0.0001–0.04)$ м — диаметр капель и фрагментов СПГ; $U \leq 60$ м/с — их скорость.

Эксперименты проводились при начальной температуре атмосферы $T \approx 280–290$ К с относительной влажностью 30–40% и скорости ветра менее 8 м/с. Сеть ИК-газоанализаторов была установлена на мачтах на высоте от 1 до 20 м. При выбросах СПГ вследствие резкого понижения температуры наблюдались конденсации паров и

образование тумана воды [10], что позволяло наблюдать перемещения холодных стелющихся облаков ТВС над местностью (рис. 1, фотографии 15–17).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Трехканальный ИК-газоанализатор был устойчив к воздействию магнитного поля с напряженностью и частотой до 200 А/м и 500 Гц и выдерживал избыточное давление во фронте ударной волны $\sim 10^5$ Па со скоростью воздуха до 300 м/с при $T \geq 150$ К.

Основной компонент СПГ — метан с примесью этана, пропана и бутана, составляющих основную объемную концентрацию в ШФЛУ [9]. Объемные значения их нижнего и верхнего концентрационных пределов распространения пламени (НКПР/ВКПР) составляют соответственно $C \approx (4.4/17.0, \text{ метан}); (2.5/15.5, \text{ этан}); (1.7/10.9, \text{ пропан})$ и $(1.4/9.3, \text{ бутан})$ в об. % [1–3].

На рис. 2 приведены данные калибровки ИК-газоанализаторов для легких алканов и различных типов газифицированного стандартного СПГ с концентрацией ШФЛУ от 1 до 7 об. %. Из ее анализа следует, что первый сенсор позволяет детектировать метан в диапазоне от 0.5 до 100 об. % и значения его НКПР/ВКПР, а также величины НКПР для этана, пропана и бутана [1–3]. Сенсор 3 используется для анализа метана и СПГ, а также этана с концентрацией $C < 10$ об. % [1]. Его показания S в об. % при детектировании паров ШФЛУ меньше по сравнению с показаниями сенсора 1. При этом для метана значения S сенсоров 1 и 3 (кривые 1М и 3М) совпадают и отношение $S/C = 1$. Сенсор 2 характеризуется несущественной (кривая 2М, для нее $S, \text{ об. \%} = 0.027C + 0.42$) чувствительностью к метану при $C = 4–60$ об. % по сравнению с сенсорами 1 и 3 и применяется для детектирования НКПР алканов, а также для анализа возможных флуктуаций концентрации паров ШФЛУ при выбросах СПГ в атмосферу. Отметим, что анализ расчетов показаний сенсора 2 как сумма его отдельных показаний при регистрации метана, этана, пропана и бутана с известной концентрацией $C \leq 2.5 \pm 0.1$ об. % показал, что такая аппроксимация удовлетворительно описывает экспериментальные результаты. Однако, данный аддитивный подход к расчетам показаний S сенсоров 1 и 3 при анализе смеси алканов и паров СПГ оказался не применимым.

Известно, что содержание метана и других горючих компонент СПГ не нормируется [9], поэтому для мониторинга его выбросов в атмосферу необходимо осуществлять калибровку ИК-газоанализаторов. Однако, необходимо отметить, что использование стендовой калибровки ИК-газоанализаторов справедливо для однородно пере-

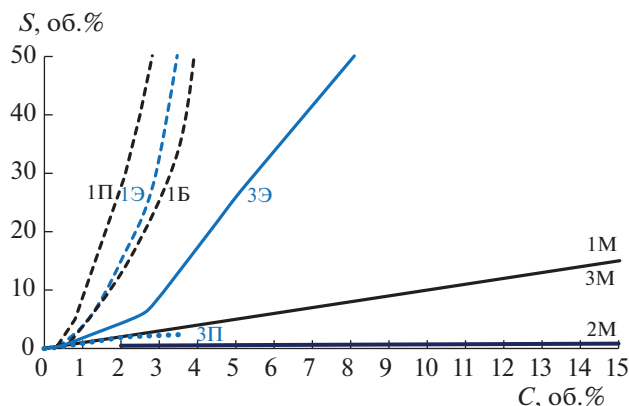


Рис. 2. Показания S сенсоров 1, 2 и 3 от величины объемной концентрации C метана, этана, пропана и бутана в смеси с воздухом: кривые 1М, 1Э, 1П и 1Б — метан, этан, пропан и бутан соответственно для сенсора 1; прямая 2М — метан для сенсора 2, ее уравнение $S, \text{ об. \%} = 0.027C + 0.42$ при $C = 2\text{--}60$ об. %; кривые 3М, 3Э и 3П — метан, этан и пропан соответственно для сенсора 3; прямые 1М и 3М совпадают и для них отношение $S/C = 1$ при $C = 0.5\text{--}100$ об. %.

мешенных компонент СПГ в атмосфере. Возможное возникновение локальных флуктуаций концентрации паров ШФЛУ, например, при мгновенном испарении СПГ или в результате импульсного разлива не полностью смешанного СПГ разной плотности в резервуарах хранения [9, 12, 14] контролируется сенсорами 1–3. При этом одновременные значительные отличия ($>25\%$) их показаний позволяют сделать вывод о локальных флуктуациях концентрации паров ШФЛУ в процессе газификации выбросов СПГ в атмосферу. Их величина может быть оценена расчетным путем из данных калибровки сенсоров 1 и 3, а также сенсора 2, показания которого S можно рассчитывать как сумму его отдельных показаний при регистрации метана, этана, пропана и бутана.

На рис. 3 приведены зависимости измеренных значений C от времени t в процессе многоструйного выброса СПГ массой до 10^4 кг за время менее 25 с (кривая 1), а также его разлива массой 3×10^3 кг за 12–15 с на бетон (кривые 2 и 3) с крупномасштабным парообразованием в течении 120–140 с.

При импульсном разливе СПГ толщина растекающейся криогенной жидкости по поверхности бассейна — переменная величина. При контакте грунт “раскален” по отношению к жидкости. При этом ее кипение происходит в пленочном, переходном и пузырьковом режиме. Ее первоначальное кипение в пленочном режиме (эффект Лейденфроста) на малом расстоянии от границы жидкость–пар является нестационарным. Неустойчивость межфазной границы приводит к интенсификации теплообмена за счет развития конвективных течений, перемешивающих жид-

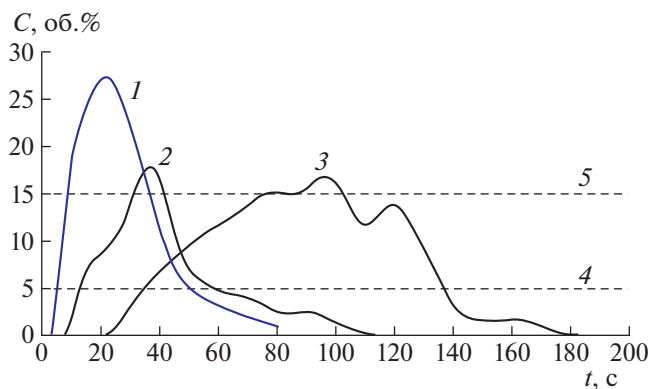


Рис. 3. Зависимости измеренных значений C от времени t в процессе выброса в атмосферу СПГ с концентрацией ШФЛУ ~ 7 об. % в виде струй массой $\sim 10^4$ кг (кривая 1, ИК-газоанализатор на высоте 3 м в центре облака) и разлива до 3×10^3 кг на стандартный бетон (кривые 2 и 3 — ИК-газоанализаторы на высоте 1 м и соответственно на расстоянии 15 и 40 м от центра бассейна); прямые 4 и 5 — нижний и верхний концентрационные пределы распространения пламени для СПГ с величиной $C = 5$ и 15 об. %; состав ШФЛУ СПГ: 4.8 этан, 1.5 пропан, 0.5 бутан и 0.2 об. % другие примеси.

кость, и к образованию динамического двухфазного слоя. В процессе импульсного разлива криогенной жидкости наблюдалось в полевых и лабораторных условиях ее диспергирование с образованием стохастических выбросов полидисперсных капель в широком диапазоне размеров, струй и жидких фрагментов. Турбулентные ветровые потоки и нестационарная конвекция атмосферы также влияли на кинетику газификации и распределение концентрации паров СПГ в облаке ТВС при контакте с грунтом и атмосферой. Это приводило к нестационарному временному процессу испарения и выброса паров углеводородов в атмосферу с их последующим рассеиванием. В результате при разливе СПГ и его газификации наблюдался существенный градиент концентрации смеси углеводородов по высоте и длине облака ТВС. На высоте $\sim 9\text{--}10$ м пары углеводородов практически не фиксировались. Зафиксированное нарушение монотонного снижения значений C около поверхности земли на высоте 1 м при $t = 110\text{--}120$ с (кривая 3) обусловлено флуктуациями концентрации паров СПГ в нестационарном и рассеивающемся облаке ТВС, стелющемся вдоль поверхности земли в направлении атмосферного ветра.

Показано, что при импульсных выбросах СПГ в атмосферу в облаках ТВС образуются флуктуирующие по объему и во времени локальные области смесей воздуха и углеводородов взрывопожароопасного состава. Скорость их становления и распада зависела от условий распыления и разли-

ва СПГ, типа грунта, скорости ветра и температуры воздуха.

Получены данные о кинетике изменения их температуры от 280 до 150 К и концентрации от 0.5 до 30 об. % с передачей данных по оптоволоконной линии с интервалом 1–10 мс на удаленный до 4000 м сервер сбора информации. При этом установлено, что образуются локальные и достаточно однородные смеси метана и паров ШФЛУ в соответствии с их составом в СПГ с учетом разбавления воздухом. Развития областей ТВС с существенными импульсными выбросами концентрации паров ШФЛУ, флуктуирующей до значений их НКПР, не наблюдалось. Это согласуется с данными о преимущественном испарении метана из капель СПГ [6] и парообразовании отпарного газа в емкостях его хранения и перевозки [12, 14], а также качественно коррелируют с результатами “Falcon” [2, 3] и “Burg” [14] по истечению СПГ в атмосферу и на воду.

На рис. 4 приведены рассчитанные значения времени t полного испарения криогенных капель метана диаметром $d = 0.1, 1, 3$ и 5 мм (кривые 1, 2, 3 и 4 соответственно) от температуры $T = 150–290$ К. При этом сплошные кривые – испарение капель в воздухе, а пунктирные – испарение капель в облаке чистого метана с давлением паров 10^5 Па. Величина t рассчитывалась на основе модели конвекционного обмена энергией между седиментирующей криогенной каплей и окружающей парогазовой средой при числах Рейнольдса $Re \approx 1–3000$, температуре кипения метана 111.66 К, его теплоемкости 2.16 кДж/(кг К), теплоте парообразования 510 кДж/кг и плотности 426 кг/м³ [6, 15]. Отметим, что использование классической теории диффузионного испарения Максвелла–Ленгмюра для капли метана, неподвижной относительно парогазовой среды, некорректно, так как их температуры существенно различаются, а сами капли седиментируют [10].

Необходимо отметить, что рассчитанные значения времени испарения капель метана в воздухе и в парах 100 об. % метана отличались менее, чем на 30%. Соответственно, при образовании парогазового облака из смеси СПГ и воздуха в атмосфере время испарения капель метана по мере увеличения концентрации его пара несущественно изменялось в ходе проведенных экспериментов по созданию облаков ТВС на основе паров СПГ (рис. 3). В результате капли диаметром менее 5 мм практически полностью испарялись в проведенных экспериментах по распылению и разливу СПГ (рис. 3). Более крупные капли распадалась на фрагменты за счет аэродинамического дробления при числах $We > 10$, и далее испарялись. При этом их небольшая часть выпадала в осадок при понижении температуры паровоздушной смеси до 150–200 К и испарялась при

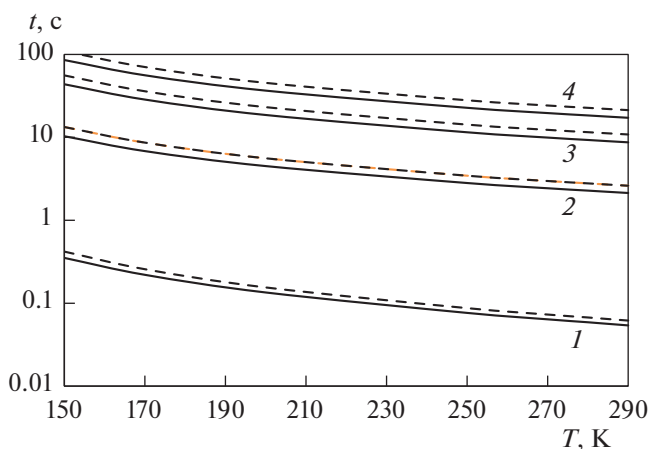


Рис. 4. Рассчитанные значения времени t полного испарения криогенных капель метана диаметром $d = 0.1, 1, 3$ и 5 мм (кривые 1, 2, 3 и 4 соответственно) от температуры парогазового облака $T = 150–290$ К: сплошные кривые – испарение в воздухе, пунктирные – испарение в облаке паров чистого метана с давлением 10^5 Па.

контакте с относительно теплой поверхностью грунта [4, 6]. Укажем также, что при измерении времени частичного испарения t_0 аэрозольного потока умеренно монодисперсных капель метана с $d \approx 1.5 \pm 0.5$ мм было показано, что время уменьшения их диаметра в 2 раза составляло $\sim 2–2.5$ с при температуре окружающего воздуха 293 К. Это значение удовлетворительно согласуется с расчетным $t_0 \approx 1.9$ и 4 с для криогенных капель метана с первоначальным диаметром 1 и 2 мм соответственно при $T = 293$ К [6, 15]. Экспериментальная методика анализа капель метана описана в [6].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан трехканальный низкотемпературный ИК-газоанализатор облаков ТВС с временным откликом < 1 с при $T \geq 150$ К. Их сеть испытана в процессе моделирования аварийных крупномасштабных выбросов СПГ в атмосферу для детектирования смесей углеводородов и воздуха. Показано, что при импульсных выбросах СПГ в атмосферу в виде затопленных струй и разливов на грунт в облаках ТВС возникают флуктуирующие по объему и во времени локальные области смесей воздуха и углеводородов взрывопожароопасного состава. При этом образуются локальные и достаточно однородные смеси метана и паров ШФЛУ в соответствии с их составом в СПГ с учетом разбавления воздухом. Длительность их существования зависела от объема и условий выбросов СПГ, а также от состояния атмосферы и грунта.

Созданные ИК-газоанализаторы могут использоваться для детектирования флуктуаций

концентрации паров ШФЛУ до величин их НКПР при выбросах СПГ, в технологиях создания локальных газокапельных потоков алканов в крупномасштабных метановоздушных смесях и анализа этана, пропана и бутана при исследовании их взрывопожароопасных свойств, а также для решения экологических задач и мониторинга атмосферы в системах промышленной безопасности объектов топливно-энергетического комплекса.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена по теме “Разработка физико-технических основ методов измерения параметров аэрозольных и парогазовых облаков, возникающих при крупномасштабных авариях на объектах ТЭК и создание экспериментальных образцов систем диагностики аэрозольных облаков” согласно приказу № 2748 от 28.10.2021.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Coronado C.J.R., Carvalho J.A., Andrade J.C. et al.* // J. Hazardous Materials. 2012. № 241–242. P. 32–54. <https://doi.org/org/10.1016/j.hazmat.2012.09.035>
2. ГОСТ Р 52136-2003 (МЭК 61779-1-98). Газоанализаторы и сигнализаторы горючих газов и паров электрические.
3. *Brown T.C., Cederwall R.T., Chan S.T. et al.* Falcon Series Data Report. 1987 LNG Vapor Barrier Verification Field // Lawrence Livermore National Lab. 1990. P. 665.
4. *Горев В.А., Овсянников Д.Л.* // Пожаровзрывобезопасность. Процессы горения, детонации и взрыва. 2019. Т. 28. № 1. С. 14. <https://doi.org/10.18322/PVB.28.01.C.14–21>
5. Малогабаритный измерительный датчик взрывоопасных газов. Руководство по эксплуатации ES-AT.413347.002 РЭ. Версия 19.04.2017. ООО Опто-сенс. СПб. 50 с.
6. *Загнитько А.В., Зарецкий Н.П., Мацуков И.Д. и др.* // Газовая промышленность. 2021. № 5. С. 82.
7. *Загнитько А.В., Зарецкий Н.П., Каникевич А.В. и др.* // Приборы и техника эксперимента. 2019. № 5. С. 153–155.
8. *Загнитько А.В., Сальников С.Е.* Низкотемпературный инфракрасный анализатор выбросов паров сжиженного природного газа в атмосфере // Патент РФ № 203905. Бюл. № 12 от 26.04.2021.
9. ГОСТ Р 57431-2017. Газ природный сжиженный. Общие характеристики.
10. *Райст П.* Аэрозоли, введение в теорию. М.: Мир, 2020. С. 1987.
11. *Загнитько А.В., Зарецкий Н.П., Мацуков И.Д.* // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 9. С. 1328.
12. *Середенко Е.С., Пахомов О.В., Баранов А.Ю.* // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2020. Т. 20. № 4. С. 603. <https://doi.org/10.17586/2226-1494-2020-4-603-610>
13. Газоанализаторы серии Сенсис. Москва. ООО Дельта-С. 2008.
14. *Сафонов В.С.* Анализ особенностей растекания и испарения СПГ на водной поверхности при аварийных нарушениях герметичности грузовых емкостей танкеров. Научно-технический сборник. Вести газовой науки. Повышение надежности и безопасности объектов газовой промышленности. М.: Газпром ВНИИГАЗ. 2018. № 2 (34). С. 177–190.
15. *Ruan Y., Chen L., Liu X. et al.* // IOP Publishing Conference Series: Materials Science Engineering. 2017. № 278. 8 p. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/278/1/012130>

ОПЕЧАТКА

**ОПЕЧАТКА К СТАТЬЕ: СОРБЦИЯ ИОНОВ СВИНЦА НА КОМПОЗИТАХ
НА ОСНОВЕ ЦЕОЛИТОПОДОБНЫХ ИМИДАЗОЛАТНЫХ КАРКАСОВ
ZIF-8 И ZIF-67 И АЛЪГИНАТА КАЛЬЦИЯ**

© 2023 г. Г. С. Дейко, Л. А. Кравцов, Н. А. Давшан, В. И. Исаева, Л. М. Кустов

DOI: 10.31857/S0044453723010417, EDN: JQXALT

Журнал физической химии. 2022. Т. 96. № 8.

В конце статьи должно быть

Благодарность:

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований, грант № 20-33-90102.

ОПЕЧАТКА

**ОПЕЧАТКА К СТАТЬЕ: КОНСТАНТЫ СКОРОСТЕЙ РЕАКЦИЙ
В ГЕТЕРОФАЗНЫХ СИСТЕМАХ ЖИДКОСТЬ–ГАЗ
И ЖИДКОСТЬ–ЖИДКОСТЬ–ГАЗ В ПРОЦЕССАХ
ГИДРОФОРМИЛИРОВАНИЯ ИЗОБУТИЛЕНА,
ГИДРОКАРБОКСИЛИРОВАНИЯ ЦИКЛОГЕКСЕНА
И ГИДРИРОВАНИЯ *n*-БЕНЗИЛИДЕНАНИЛИНА**

© 2023 г. Ю. Т. Виграненко, Т. Е. Крылова, А. В. де Векки, Д. Л. Байдаков
DOI: 10.31857/S0044453723010429, EDN: JQZYEM

Журнал физической химии. 2022. Т. 96. № 11. С. 1593–1597.

DOI 10.31857/S0044453722110334

Четвертый автор правильно

Д. Л. Байдаков