

ФИЗИКОХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ЗАЩИТА МАТЕРИАЛОВ



НАУКА

— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

Том 60, номер 5, 2024

Физико-химические процессы на межфазных границах

- Термодинамический метод расчёта перенапряжения выделения водорода на металлах в процессах электрокатализа и в теории коррозии металлов
Ю. Я. Андреев, А. В. Терентьев 445
- Поверхностное и межфазное натяжения двухкомпонентных двухфазных расслаивающихся систем кубической формы
Е. С. Зайцева, Ю. К. Товбин 464
- Построение термодинамической оценки эффекта Ребиндера при двухкомпонентной адсорбции на твердой поверхности с учетом ее деформации и электрического заряда на ней
Э. М. Подгаецкий 481
- Адгезионные свойства малой капли на частично смачиваемой поверхности
С. Ш. Рехвиашвили, А. А. Сокуров, З. В. Мурга 487
- Изотермы адсорбции энантиомеров лимонена на поверхности хиральных кристаллов триглицинсульфата
А. С. Швыркова, Р. У. Садыков, В. Ю. Гуськов 493

Наноразмерные и наноструктурированные материалы и покрытия

- О влиянии температуры окисления на структуру термоокисных покрытий-абсорберов солнечного излучения на поверхности стали X18H10T
В. А. Котенев 501
- Повышение сенсорного отклика монослоев Ленгмюра краун-замещённого 1,8-нафталимида на катионы серебра за счёт катион-индуцированной предорганизации
А. В. Александрова, А. В. Аракчеев, О. Ю. Графов, П. А. Панченко, С. Л. Селектор 507
- Термогравиметрическое поведение акриловых эластомеров, модифицированных медь-содержащим водорастворимым фталоцианином
Т. Р. Асламова, В. А. Котенев 517
- Термическое окисление наноразмерного диборида тантала
А. А. Винокуров, Н. Н. Дремова, Г. В. Калинин, С. Е. Надхина, С. П. Шилкин 527

Исследование адсорбционных свойств наноалмаза с гидрированной поверхностью <i>Д. И. Ярыкин, В. Ю. Конюхов, Б. В. Спицын</i>	534
--	-----

Новые вещества, материалы и покрытия

Современные подходы к переработке отработавших литий-ионных аккумуляторов <i>А. Ю. Цивадзе, А. С. Орыщенко, В. И. Жилов, Г. В. Костикова, А. А. Бездомников, В. Э. Шарова, Ю. Г. Покровский, А. Д. Кашианов</i>	540
--	-----

Высокопористый электродный материал для гибридных конденсаторов высокой удельной емкости <i>В. В. Слепцов, А. О. Дителева, Д. Ю. Кукушкин, Р. А. Цырков, В. И. Кузькин</i>	551
---	-----

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ
НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ**

УДК 541

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ МЕТОД РАСЧЕТА ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЯ
ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА МЕТАЛЛАХ В ПРОЦЕССАХ
ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗА И В ТЕОРИИ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ**

© 2024 г. Ю. Я. Андреев^{a,*}, А. В. Терентьев^{a,b}

^a Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС”

Ленинский проспект, 4, Москва, Россия

^b Институт металлургии и материаловедения имени А. А. Байкова РАН

Ленинский проспект, 49, Москва, Россия

*e-mail: yuandr@rambler.ru

Поступила в редакцию 04.09.2024 г.

После доработки 20.10.2024 г.

Принята к публикации 18.11.2024 г.

В отличие от известного метода классической электрохимии, в котором теория выделения водорода строится на истолковании уравнения Тафеля перенапряжения от скорости выделения водорода $\eta_{\text{H}} = -a_{\text{H}/\text{Me}} + b \ln i_{\text{K}}$, термодинамический метод расчета перенапряжения водорода в рамках равновесной статистической термодинамики исходит из величины потенциала металла-катализатора $E_{\text{Me-ct}}$ и равновесного потенциала выделения/окисления водорода в рамках шкалы абсолютных поверхностных потенциалов (ASP), как $\eta^* = -E_{\text{H}^+/\text{H}^0}^{eq} + E_{\text{Me-ct}} = -E_{\text{H}^+/\text{H}^0}^{eq} + 2(\Delta U_{\text{S}}^0)/F$, где учитывается минимальная величина внутренней поверхностной энергии для данной кристаллической структуры $\Delta U_{\text{S}}(T=0)$, рассчитанной из первых принципов. Используя экспериментальные данные результатов определения коэффициента $a_{\text{H}/\text{Me}}$, полученных спрямлением тафелевской зависимости, дается сравнение с термодинамическим расчетом по приведенному выше уравнению.

Ключевые слова: перенапряжение водорода, уравнение Тафеля, термодинамический расчет, шкала ASP, внутренняя поверхностная энергия

DOI: 10.31857/S0044185624050015, EDN: MUNWWY

ВВЕДЕНИЕ

В этой статье мы обращаем внимание на общность некоторых вопросов теории электрокатализа водорода [1,2] и катодного процесса выделения водорода на металлах в процессе их коррозии [3]. Она проявляется в различиях перенапряжения в зависимости от природы металла в ряду от Pt до Pb (ниже). Цель данной работы определить общую причину возникновения перенапряжения в процессах восстановления ионов водорода до атомарного водорода:



и рекомбинацию атомов H^0 с образованием молекулярного водорода:



Кроме устойчивой формы водорода в виде H_2 существует его неустойчивая форма – атомарный водород H^0 . Бонхоффер [4] получал атомарный водород, пропуская через разреженный газ молекулярного водорода электрический ток низкой мощности в специальном аппарате, носящем его имя. Как оказалось, поток атомарного водорода обладал высокой

химической активностью и вместе с тем высокой способностью к рекомбинации атомов H^0 по реакции (1.2), благодаря большой величине теплоты образования.

Обобщая физико-химическое содержание ЭК процесса, Фрумкин [5] указывал на все возможные взаимодействия реагирующих частиц решетки металла, далее влияние адсорбции и ориентировки молекул растворителя и некулоновской адсорбции ионов фона, и далее замечает, что в литературе рассмотрен ряд корреляций между электролитической активностью металлов и такими величинами как электроотрицательность по Паулингу или работа выхода электрона (см. также п.4), но полной теории электрокатализа не существует.

Внимание современных исследователей привлекают вопросы “активных центров” [6] и “активных мест” [7], определяющих по Тейлору [8] скорость катализа. В реальном процессе возможно одновременное действие обоих факторов. Однако учесть одновременное влияние на ЭК-процесс промежуточных частиц в электрохимических реакциях, активных центров и мест на поверхности металлов представляет сложную задачу. Целесообразно разделить влияние этих факторов, решая вопросы теории отдельно. В предложенном подходе к ЭК-процессу используются физикохимические модели, которые оперируют с исходной идеальной решеточной структурой металла в вакууме или в инертном газе, а сам электрохимический процесс рассматривается как процесс идеальной поляризации. Такой подход позволяет использовать термодинамику Гиббса поверхности металла [9], которая предусматривает образование поверхностной фазы со свойствами, отличающимися от свойств объемной фазы. В современной литературе используются (см. п.2): уравнение Гиббса для поверхностной энергии или уравнение Гельмгольца [10], пренебрегая изменением объема поверхностного слоя $\Delta V_S = 0$ для монослоя атомов:

$$\Delta G_S = \Delta U_S - T\Delta S_S + p\Delta V_S \quad (1.3)$$

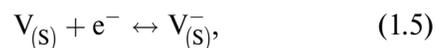
$$\Delta F_S = \Delta U_S - T\Delta S_S \quad (1.3a)$$

Величина внутренней энергии ΔU_S грани кристалла определяется индексом $\Delta U_S(hkl)$, при том, что численные величины энергии низкоиндексной грани при $T = 0$ можно найти в [11], в которой проведены расчеты величин ΔU_S “*ab initio*” квантовохимическим методом. В то же время автор [12, 13], учитывая, в частности,

большой интерес к точечным дефектам металлов в гетерогенном катализе [14] опубликовал вакансионную термодинамическую модель (ВТМ) поверхностного слоя (ПС) металлов, устанавливающую соотношение между $\Delta U_S(hkl)$ и энергией образования вакансий. ВТМ определяет существование термического равновесия между вакансиями и атомами в ПС металла (см. п.2), тогда как развитие ВТМ рассматривает это равновесие в зависимости от электродного потенциала, а эта тема является предметом РСТ [15] (см. п.3) с использованием канонического уравнения Гиббса [9]. Термодинамика ЭК-процесса основана на использовании новой модельной шкалы абсолютных поверхностных потенциалов ASP [15], универсальной для катодного или анодного процесса (см. п.3) в виде равновесия.



Предполагается элементарный механизм ЭК-процесса, который состоит в сопряжении реакции заряжения статистически распределенных вакансий на поверхности кристалла и их разряда с выделением атомарного водорода:



В разделе п.4 выводится общая формула перенапряжения и тока обмена для ГЦК(111) металлов как функции стандартной величины поверхностной энергии $\Delta G_S^0(111)$. Результаты расчета сравниваются с базой данных Trasatti [16] для токов обмена выделения водорода на ГЦК и ОЦК металлах, а также базой данных Кричмара [3] для перенапряжения водорода в уравнении Тафеля.

2. ПОВЕРХНОСТНАЯ ЭНЕРГИЯ МЕТАЛЛА КАК ИСТОЧНИК ТЕПЛОВЫХ АТОМНЫХ ВАКАНСИЙ

2.1. Термодинамическая вероятность образования атомных вакансий в объеме кристалла

Вопрос термодинамической вероятности образования точечных дефектов в объеме кристалла обсуждался в работах [17, 18]. По механизму образования точечных дефектов в объеме кристалла различают два типа точечных дефектов: 1) атомные вакансии – образование пустого места в узле кристаллической решетки путем перехода

атома из объема на поверхность кристалла (механизм Schottky [19]) и 2) межузельные дефекты при переходе атома в межузельное пространство кристаллической решетки (механизм Френкеля). Образование последних связано с гораздо большей затратой энергии, и поэтому вероятность образования вакансий в кристалле намного больше. Обычно проводят расчет энергии образования вакансий в решетке кристалла и их статистического распределения в объеме кристалла с исходной энергией Гельмгольца $F = U - TS$.

Краткое изложение метода термодинамического расчета равновесной концентрации вакансий сводится к следующему. Образование n_V вакансий в кристалле с N узлами приводит к увеличению внутренней энергии кристалла:

$$\Delta U = (n_V)\Delta H_V^f, \quad (2.1)$$

где ΔH_V^f – энтальпия образования одной вакансии. Одновременно из-за роста конфигурационной энтропии смешения $\Delta S(n_V)$, в результате образования раствора атомов и вакансий, в противоположном направлении действуют связанная энергия $T\Delta S(n_V)$. Равновесие определяется соотношением $\Delta F = n\Delta H_V^f - T\Delta S(n_V)$. Минимизация свободной энергии ΔF кристалла относительно числа вакансий приводит к уравнению (здесь опущены детали вывода, связанные с зависимостью ΔS от (n_V)) [17]:

$$\frac{\partial F}{\partial n} = 0 = \Delta H_V^f - RT \ln \frac{N - n_V}{n_V}. \quad (2.2)$$

Так как число атомов в объеме кристалла намного больше числа вакансий $N \gg n_V$, то из ур. (2.2) следует формула мольной доли вакансий $N_{V(b)}$ в объеме кристалла:

$$N_{V(b)} = n_{V(b)} / N = \exp(-\Delta H_V^f / RT). \quad (2.3)$$

Таким образом, хотя $\Delta H_{V(b)}^f > 0$, вакансии в металле образуются самопроизвольно за счет роста конфигурационной энтропии в изолированной системе кристалла. Кроме того, учитывают, что частота ν колебаний атомов, окружающих данную вакансию, снижается, а это повышает вероятность образования микросостояний и рост колебательной энтропии S_V^f . Этот фактор в целом повышает вероятность образования вакансий, т.е. их концентрации в объеме металла определяется формулой:

$$N_{V(b)} = n_{V(b)} / N = \exp\left(\frac{S_V^f}{R}\right) \exp\left(\frac{-\Delta H_{V(b)}^f}{RT}\right), \quad (2.4)$$

где энергия образования вакансий является важнейшей характеристикой для объема металла, а величиной

$$\exp\left(\frac{S_V^f}{R}\right)$$

можно пренебречь, по крайней мере, для ГЦК-металлов [17, 20]. Пока еще в литературе по физике имеются лишь отдельные публикации по теоретическому расчету $\Delta H_{V(b)}^f$ для различных металлов. Возможно, это является одной из причин недостаточного внимания к вакансиям в металлах. Однако большое количество экспериментальных работ в области вакансий в связи с термофизическими свойствами металлов (см. обзор литературы (1930–1997 гг.) [21] частично восполняет этот недостаток. Более того, основной вопрос – экспериментальное доказательство реального существования вакансий в объеме металлов, предсказанного теорией (исходя из роста энтропии смешения атомов и вакансий), решен в опытах Simmons и Balluffi (1960–63 гг.) (см. ниже). Для темы данной работы имеют значение поверхностные вакансии (ПВ), но сведения о ПВ (кроме гипотезы Френкеля [22]) гораздо более малочисленны, чем для объемных вакансиях.

2.2. Вакансионная термодинамическая модель (ВТМ) поверхности металлов

Френкель обратил внимание на механизм образования “дырок” (вакансий) в кристаллической решетке, определяющий образование поверхностных вакансий (рис. 1). Он показал, что если энергия связи с одним соседом равняется U_1 , то энергия связи с оставшимися пятью соседями равна $5U_1$. Поэтому чаще, чем акты обычного полного испарения, на поверхности кристалла будут происходить акты освобождения одного из наружных узлов без отрыва

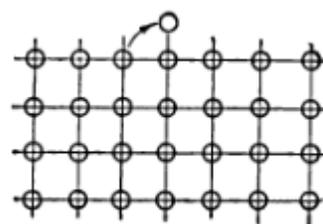
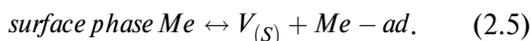


Рис. 1. Модель образования поверхностных вакансий по Френкелю [22].

соответствующего атома от поверхности кристалла, при этом на исходном месте образуется “дырка”. Тем самым, Френкель показал возможность сосуществования поверхностных вакансий и адсорбированных атомов (адатомов) на поверхности кристалла. Этот механизм разрушения атомных связей с образованием поверхностных вакансий и адатомов использован автором в вакансионной термодинамической модели (ВТМ) поверхностного слоя металлов в виде равновесия [12]:



Вакансионная термодинамическая модель (ВТМ) поверхности металлов использует квазихимический метод разрушенных атомных связей в металле, детально развитый в работе [23] для определения внутренней энергии образования вакансий $\Delta U_{V(b)}^f$. Последняя равна энергии, которая необходима, чтобы удалить атом из объема кристалла U_1 , а затем вернуть его на поверхность U_2 (условие сохранения постоянства количества атомов в кристалле). Это определение соответствует энергии образования вакансии в объеме кристалла:

$$\Delta U_{V(b)}^f = U_1 - U_2. \quad (2.6)$$

Следует иметь в виду, что в объеме ГЦК кристалла, где у каждого атома 12 связей со своими соседями, однократный учет энергии когезии $E_c < 0$ или теплоты сублимации $\Delta H_{\text{sub}} > 0$ дает величину единичной энергии связи атома со своими соседями:

$$\varepsilon_c = -E_c/6 = \Delta H_{\text{sub}}/6. \quad (2.7)$$

Идея этой формулы принадлежит теории Swalin [24] в виде квазихимической трактовки энергии межатомного взаимодействия. Так как в объеме ГЦК кристалла атом имеет координационное число $Z_0 = 12$, то атом на поверхности полукристалла в виде кинка (рис. 2) имеет $Z_k = 6$. Тогда использование (2.6) и (2.7) приводит к соотношению, определяющему энергию образования вакансий (механизм Schottky):

$$\Delta U_{V(b)}^f = (12 - 6)\Delta H_{\text{sub}}/6. \quad (2.8)$$

Из уравнения (2.8) следует, что $\Delta U_{V(b)}^f = \Delta H_{\text{sub}}$, фактически $\Delta U_{V(b)}^f \ll \Delta H_{\text{sub}}$. Эта разница в энергиях дается в [20] как:

$$\Delta U_{V(b)}^f = \Delta H_{\text{sub}} - U_r. \quad (2.9)$$

где U_r (энергия релаксации атомных связей) возникает за счет перераспределения электронов и атомов вокруг образовавшейся вакансии. [23]

Из ур. (2.9) следует формула для коэффициента релаксации Γ_{Me} энергии атомных связей [12]:

$$\Gamma_{Me} = \Delta H_{\text{sub}} / \Delta U_{V(b)}^f. \quad (2.10)$$

Основная идея ВТМ состоит в том, что при нагреве первоначально идеального кристалла с термодинамической вероятностью возникает структура поверхности с минимальной энергией. В этом смысле, оказалась полезной TLK-модель (Kossel и Stransky) свободной поверхности

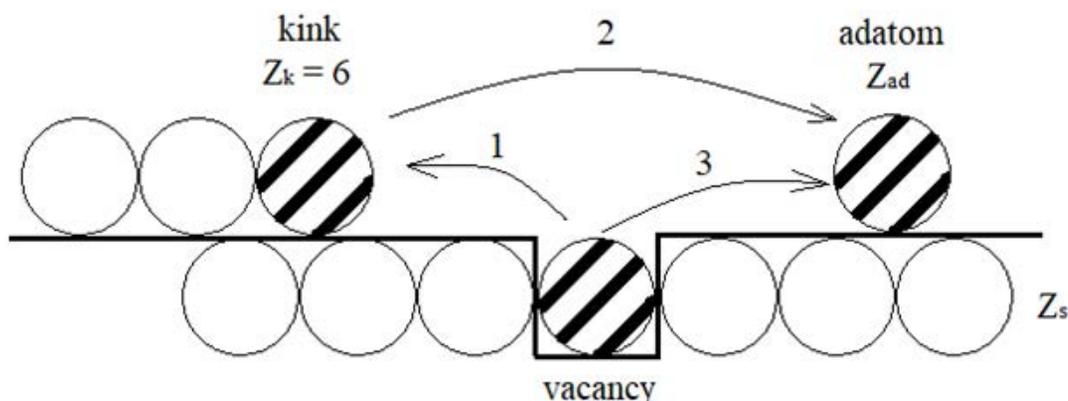


Рис. 2. Термодинамические переходы атома в поверхностной фазе ГЦК-металла с образованием вакансии: 1 – из первого слоя грани к месту недостроенной грани (кинка), 2 – из места кинка в положение адатома, 3 – переход атома из первого слоя грани на поверхность террасы.

ГЦК-кристалла (рис. 2) со структурными элементами (ступени с изломами (кинки) и адатомы). Эта модель определяет число Z_S ближайших соседей атома для низкоиндексных граней (111), (100) и (110). Соответственно, в заполненном атомном поверхностном слое (ПС) для данной грани число $Z_S = 9, 8$ и 7 , а адатом – координационное число $Z_{ad} = 3, 4$ и 5 . Согласно ВТМ, полное изменение энергии атома, переходящего из объема кристалла на его поверхность выражается уравнением:

$$\Delta U_S = (12 - 6)\Delta H_{sub} / 6r_{Me} - (6 - z_{ad})\Delta H_{sub} / 6r_{Me}. \quad (2.11)$$

Заменяя в ур. (2.11) величину ΔH_{sub} на $\Delta H_{V(b)}^f$ согласно ур. (2.10), проучена формула поверхностной внутренней энергии низкоиндексной грани ГЦК-металла [12] (¹)

$$\Delta U_S = Z_{ad} \frac{\Delta H_{V(b)}^f}{6}. \quad (2.12)$$

Аналогичная формула выведена для ОЦК-металлов [25].

2.3 Верификация формулы ВТМ для обнаружения высокотемпературной реконструкции поверхностного слоя Pt, Au и Al по результатам экспериментов Simmons и Balluffi и закалки образцов металла

Формула (2.12) определяет существование соотношения между макроскопическим свойством металла – поверхностной энергией (ПЭ) и микроскопической природой ПС, выраженной через энергию образования вакансий. В последующем развитии ВТМ автор использовал знание численных величин ПЭ по работе Vitos с соавт. [11] для расчета мольной доли вакансий $N_{V(S)}$ в ПС ГЦК- и ОЦК- металлов [26]. Расчет показал, что даже при предплавильной температуре $T \approx T_m$ эта величина для любого металла не превышает 10^{-2} (1%). Может показаться, что влиянием вакансий на свойства поверхности можно пренебречь и принимать во внимание только атомы в структуре ПС. Мы посчитали полезным проверить формулу (2.12), используя результаты экспериментов S.-В. с ГЦК-металлами [27, 29, 31, 33]. Их метод одновременного измерения удлинения $\Delta l/l$ и измерения периода решетки $\Delta a/a$ образца

при его нагреве до высоких температур позволил рассчитать абсолютную величину энергии образования вакансий $E_{V(b)} = \Delta H_{V(b)}^*$ в объеме данного металла (см. табл. 1). Здесь также приведены величины $\Delta H_{V(b)}^f$ для металлов, полученные методом закалки (Quenched) образца с последующим измерением его электрического сопротивления [28, 30, 32, 34, 35] с использованием аналитического обзора [36].

Ход расчета поверхностной энергии данного металла состоит в следующем. Полученная из опыта S.-В. величина $\Delta H_{V(b)}^f$ используется в ур. (2.12) в виде $\Delta H_{V(b)}^f$. Взяв $1/6$ этой величины для каждого металла мы получаем величину энергии на одну координационную связь для каждого металла. Возникает вопрос о величине Z_{ad} , которая будучи умноженной на $\Delta H_{V(b)}^f/6$ может дать энергию поверхностного состояния для данного металла. Ранее мы провели специальный физико-химический расчет поверхностной энергии ГЦК-металлов, согласованной с расчетными данными Z_{ad} ($\Delta U_S = 0$) для $\Delta U_S(T=0)$ [11]: Ag (3,26), Al (3,78), Au (3,51), Cu (3,18), Pt (3,54). Этот ряд согласуется с аналогичным рядом металлов полученным расчетом для $T \approx T_m$ [26] Ag (2,88),, Au (4,07), Cu (2,99), Pt (4,34).

Теперь в этом расчете мы предполагаем, что в области высоких температур для Al, Au и Pt достигается критическая температура T^* , при которой в ПС происходит реконструкция кристаллической структуры (111) с переходом в структуру (100), для которой минимальной является $Z_{ad}(100) = 4$. Эта реконструкция по классификации Ландау и Лифшица относится к фазовому переходу второго рода. Основанием для этого допущения является механизм взаимодействия вакансий (как частицы) с окружающими атомами. Для плоскости грани (111) характерно существование двух диполей сил: один диполь из ближайших соседей атомов – отталкивает [17] (гантель (100) [37]). Мы полагаем, что с ростом температуры до $T = T^*$ действие второго диполя ослабевает и возникает новая конфигурация атомов вокруг вакансии $Z_{ad} = 4$, характерная для грани (100) при обычной температуре. Формула (2.12) выведена из условия сохранения энергии разорванных атомных связей и ее превращения в энергию образования вакансий. Поэтому умножая величину $\Delta H_{V(b)}^f/6$ (энергия единичной координационной связи) на число Z_{ad} атомов, окружающих вакансию, получим энергию образования поверхностной вакансии $\Delta H_{V(S)}^f$ и одновременно согласно (2.12) величину $\Delta U_S(111)$

¹ Регистрация Российской академии естественных наук, 2001 г., на основании публикации [Андреев Ю.Я. Вакансионная термодинамическая модель поверхностного слоя ГЦК-металлов // ЖФХ, 1998, т. 72, № 3]

при $T = T^* \approx T_m$, достаточно близкой к T_m . Мы утверждаем, что согласно первому началу термодинамики полученная величина $\Delta U_s^*(111)$ для $T \approx T_m$ должна быть равна, в идеале, величине $\Delta U_s(111)$ при $T = 0$ для каждого металла.

Сравнивая эти величины (табл. 1) мы видим, что наилучшее совпадение этих величин имеется для Pt и Cu в закалочных экспериментах, в которых может быть зафиксирована структура ПС, обогащенная вакансиями. Закон сохранения энергии в тепловых процессах выражается в постоянстве внутренней энергии, а влияние температуры проявляется в изменении энтропийного фактора.

Используя ур. (1.3) для моноатомного ПС, примем $\Delta V = 0$, тогда изменение энергии ПС при нагреве металла, представим

$$\Delta F_S = \Delta U_S(T=0) - T\Delta S_{V(S)}. \quad (2.13)$$

где $\Delta S_{V(S)}$ – избыточная конфигурационная энтропия (для некоторого металла) образования вакансий. Аналогично выражению (2.4) для концентрации вакансий в объеме, определим их концентрацию в ПС как:

$$N_{V(S)} = \exp\left(\frac{S_{V(S)}}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta U_S}{RT}\right). \quad (2.14)$$

Из сравнения (2.4) и (2.14) следует, что для грани (111) исходя из формулы (2.12) $\Delta U_S = 3/6$

ΔU_b и поэтому концентрация поверхностных вакансий, описываемая формулой (2.15), будет намного выше чем в объеме:

$$\Delta F_S = -RT \ln N_{V(S)}. \quad (2.15)$$

2.4. Приближение температурной зависимости поверхностной энергии металлов

Интерполяционная формула Дебая зависимости энергии твердого тела от температуры имеет общий характер и не позволяет вычислить функцию $\Delta F_S(T)$. Ранее мы использовали подход [38], основанный на экспериментальной линейной корреляции поверхностного натяжения жидких ГЦК-металлов с теплотой (энтальпией) плавления [12, 26]. Мы использовали допущение, что изменение энтропии поверхности твердого металла ΔS_S в точке плавления $T = T_m$ равно энтропии плавления $\Delta S_m = L_m$ (L_m – теплота плавления металла) так что $T_m \Delta S_S \approx T_m \Delta S_m = L_m$. Отсюда:

$$\Delta S_S = L_m / T_m. \quad (2.16)$$

Подставляя (2.16) в (2.1), получим:

$$\Delta F_S(\text{hkl}) = \Delta U_S(\text{hkl}) - L_m \left(\frac{T}{T_m} \right). \quad (2.17)$$

Таблица 1. Результаты расчета поверхностной энергии металлов $\Delta U_s^*(111)$ по ур.(2.12), в котором использованы результаты экспериментального определения энергии образования вакансий в объеме $\Delta H_{V(b)}^f$; определенные двумя методами измерения $\Delta l/l$ и $\Delta a/a$ в сравнении с данными $\Delta U_s^*(111)(T=0)$, рассчитанными из первых принципов

Me	Метод	$\Delta H_{V(b)}^*$	$\frac{\Delta H_{V(b)}^*}{6}$	$Z_{ad}^*(T \approx T_m)$	$\Delta H_{V(S)}^f = \Delta U_s^*(111)$ ($T \approx T_m$)	$\Delta U_s(111)$ ($T = 0$) [11]
		eV·atom ⁻¹			eV·atom ⁻¹	
Ag	$\Delta l/\Delta a$ [27]	1,09 ± 0,10	0,181	3	0,543	0,533
	Q [28]	1,10 ± 0,04	0,183	3	0,510	
Al	$\Delta l/\Delta a$ [29]	0,76	0,126	4	0,54	0,531
	Q [30]	0,703 ± 0,007	0,117	4	0,468	
Au	$\Delta l/\Delta a$ [31]	0,94	0,157	4	0,626	0,611
	Q [32]	0,98	0,163	4	0,652	
Cu	$\Delta l/\Delta a$ [33]	1,17 ± 0,4	0,195	4	0,780	0,707
	Q [34]	1,06 ± 0,07	0,177	4	0,708	
Pt	Q [35]	1,51 ± 0,04	0,252	4	1,008	1,004

Эта формула хорошо оправдывается для $T \approx T_m$, но для обычных температур, в частности $T = 298$ К она является приближением, с ошибкой до 3–5%, которую авторы оценивают исходя из сравнения расчетных величин с экспериментальными данными по величине перенапряжения при $T = 298$ К (ниже).

3. ПРИМЕНЕНИЕ ФОРМУЛ (УРАВНЕНИЙ) СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЧАСТИЦ ДЛЯ РАСЧЕТА АТОМНЫХ ВАКАНСИЙ В ПОВЕРХНОСТНОЙ ФАЗЕ МЕТАЛЛА-КАТАЛИЗАТОРА

3.1. Анализ уравнений Гиббса и Больцмана статистической термодинамики

В “Статистической механике” Дж.В.Гиббс [9] рассматривает системы, для которых показатель плотности вероятности P (логарифм P) распределения частиц является линейной функцией внешней энергии ε относительно энергии системы $F = U - TS$:

$$S = \ln P = \frac{U - TS - \varepsilon}{\theta} \quad \text{Форм.90 [9]}$$

Это уравнение названо Гиббсом каноническим в теории статистического равновесия, а делитель энергии θ – модулем распределения, аналогичным температурному фактору. В современных обозначениях, имея в виду избыточные величины внутренней поверхностной энергии ΔU_s и энтропии ΔS_s это уравнение можно представить как:

$$S = \ln P = \frac{\Delta U_s - T\Delta S_s - \varepsilon}{RT}. \quad (3.1)$$

Затем Гиббс определяет общее условие применения ур. (3.1), указывая, что положительная величина $\Delta F_s = \Delta U_s - T\Delta S_s$ соответствует свободной энергии, при которой плотность вероятности распределения равна $\ln P = 1$, а влияние внешней энергии ε снижает ее величину.

Открытию Гиббсом (1902) законов статистической термодинамики химических процессов [9] предшествовало установление А. Больцманом (1871) важного соотношения между вероятностью W системы и ее энтропией S :

$$S = k \ln W, \quad (3.2)$$

где k – постоянная (Больцмана), численное значение которой (см. ур. 2.8) получено позже

на основе данных об опытной величине газовой постоянной $R = 8,3144$ Дж/моль·К и числа Авогадро $N = 6,023 \cdot 10^{23}$ по формуле:

$$k = R / N, \quad (3.3)$$

а также – открытию Больцманом закона статистического распределения молекул идеального газа по энергиям, в котором отношение числа частиц n_1/n_2 в различных точках определяется разностью их потенциальной энергии ΔU :

$$n_1/n_2 = \exp(-\Delta U / kT). \quad (3.4)$$

Ур. (3.4) хорошо применимо, например, к распределению молекул газа в атмосфере Земли в поле ее тяготения (барометрическое давление). Однако решение задач статистического распределения частиц (молекулы, атомы) в твердых и жидких веществах стало возможным только после введения Гиббсом представления о связи химического потенциала μ_i i -частицы с термодинамическим потенциалом G_i в данной фазе вещества. Для моля однокомпонентного вещества, содержащего число Авогадро N частиц, эта величина выражается химическим потенциалом μ_i :

$$\mu_i = G_i / N. \quad (3.5)$$

В другой формуле, названной *большим каноническим распределением*, Гиббс существенно расширил область использования формулы (3.1): она, по его словам, предполагает, что системы, составляющие ансамбль, состоят из различных сортов частиц с потенциалом μ_i для i -сорта частиц (молекулы, атомы) и обладают термодинамическим потенциалом

$$G_i = \sum_i \mu_i n_i. \quad (3.6)$$

О возможностях практического применения статистической теории Больцмана, которую иногда необоснованно применяют для металлов, дает формула для среднего числа \bar{n}_i заполнения состояния с энергией ε_i , в которой μ – химический потенциал частицы [39]:

$$\bar{n}_i = \exp[(\mu - \varepsilon_i) / kT]. \quad (3.7)$$

Статистика Больцмана применима к разреженным газам и к плазме в газовом разряде. Для плотных газов, когда велико взаимодействие между частицами следует пользоваться распределением Гиббса.

Очевидно, что применение теории Гиббса к ЭК-процессам, в частности, ур.(3.1) для твердого тела, и тем более, для электрохимических процессов, протекающих на его поверхности, представляют собой сложную задачу, если не использовать специальные модели и приближения. Выше (см. Введение) мы изложили основную идею комплексного подхода к решению задач ЭК-процесса объединяющего ВТМ поверхностного слоя металлов, теорию и расчет их поверхностной энергии и объединяющий метод статистической термодинамики. Следуя теории РСТ [39], состояние системы, в целом, характеризуется ее замкнутостью, при которой средние значения всех физических величин в т.ч. распределения ρ частиц не зависят от времени, а только от энергии. Для совокупности двух подсистем распределения – вакансий и атомов в ПС – равно произведению функций распределения этих подсистем $\rho_{12} = \rho_1\rho_2$. Отсюда следует соотношение:

$$\ln\rho_{12} = \ln\rho_1 + \ln\rho_2, \quad (3.8)$$

которое можно сопоставить с моделью ЭК-процесса, идентифицируя $\ln\rho_1$ как распределение вакансий в ПС согласно $\ln N_{V(S)} = -\Delta F_S / RT$ (см. ур. 2.15), а $\ln\rho_2$ как ур. (3.1) – для распределения атомов (по Гиббсу). Логарифмические зависимости для обеих частиц определяют общую матрицу зависимости $N_{V(S)} = f(\Delta G_S, \epsilon)$ которая раскрывается в ходе физикохимического и математического анализа ЭК-процесса (ниже ур. (3.20a)). Далее, заменяя выражение в числителе выражением энергии Гиббса (см. п.2), получим:

$$S = \ln P = \frac{\Delta G_S - \epsilon}{RT} \quad (3.9)$$

Ур. (3.9) лишь отчасти удовлетворяет современным представлениям о статистической вероятности. Дело в том, что в ур. (3.8)–(3.9) используются большие молярные массы реагирующего вещества, что препятствует использованию ур. (3.2) Больцмана, определяющего микроскопический масштаб реагирующих частиц. Используя уравнение Больцмана, а также ур. (3.3) и ур. (3.5), приведем преобразование ур. (3.9) к виду:

$$\ln W = \frac{(\Delta G_S - \mu)N^{-1}}{kT} = \frac{\mu_{a(s)} - \epsilon'}{kT}, \quad (3.10)$$

где $\mu_{a(s)}$ – химический потенциал атома в ПС металла.

Если не учитывать малые флуктуации статистической энергии в уравнении Гиббса, то можно использовать среднюю величину статистического распределения поверхностных атомов $\bar{n}_{a(s)}$ [39]:

$$\ln W \approx \ln \bar{n}_{a(s)} = \frac{\mu_{a(s)} - \mu}{kT}. \quad (3.11)$$

Это уравнение формально совпадает с уравнением теории Больцмана, но здесь оно имеет смысл уравнения статистической термодинамики Гиббса–Больцмана, определяя среднее распределение атомов в ПС как функцию их химического потенциала $\mu_{a(s)}$ и внешней энергии ϵ . Это уравнение будет использоваться также и в другой форме:

$$\bar{n}_{a(s)} = \exp \frac{\mu_{a(s)} - \mu'}{kT}. \quad (3.11a)$$

3.2. Электрохимическая задача определения потенциалов точечных дефектов в ПС металла по шкале абсолютных поверхностных потенциалов

Электрохимическая задача распределения вакансий и адатомов в ПС металла была впервые поставлена в работе автора [13] при допущении, что энергия связи атом–атом в ПС кристалла намного больше, чем энергия связи атом–молекула H_2O на границе металл–раствор. Поэтому известные величины поверхностной энергии $\Delta G_S(hkl)$ металлов в вакууме [11], могут быть использованы как основные характеристики в электрохимических расчетах, а влияние поверхностной энергии раствора электролита, при необходимости может быть учтено специальным расчетом.

Существенным для дальнейшего развития теории оказался переход к рассмотрению *шкалы абсолютных поверхностных потенциалов* металла (рис. 3, далее – шкалы ASP [15]), на основе формулы для поверхностного потенциала частицы (вакансия и адатом):

$$\pm E_S(hkl) = \frac{\Delta G_S(hkl)}{zF}. \quad (3.12)$$

Эта формула указывает на заряджение поверхности грани металла с положительными или отрицательными потенциалом на шкале ASP металлов. Для удобства пользования этой шкалой она совмещена с водородной шкалой потенциалов. Так как известен абсолютный потенциал водородного электрода

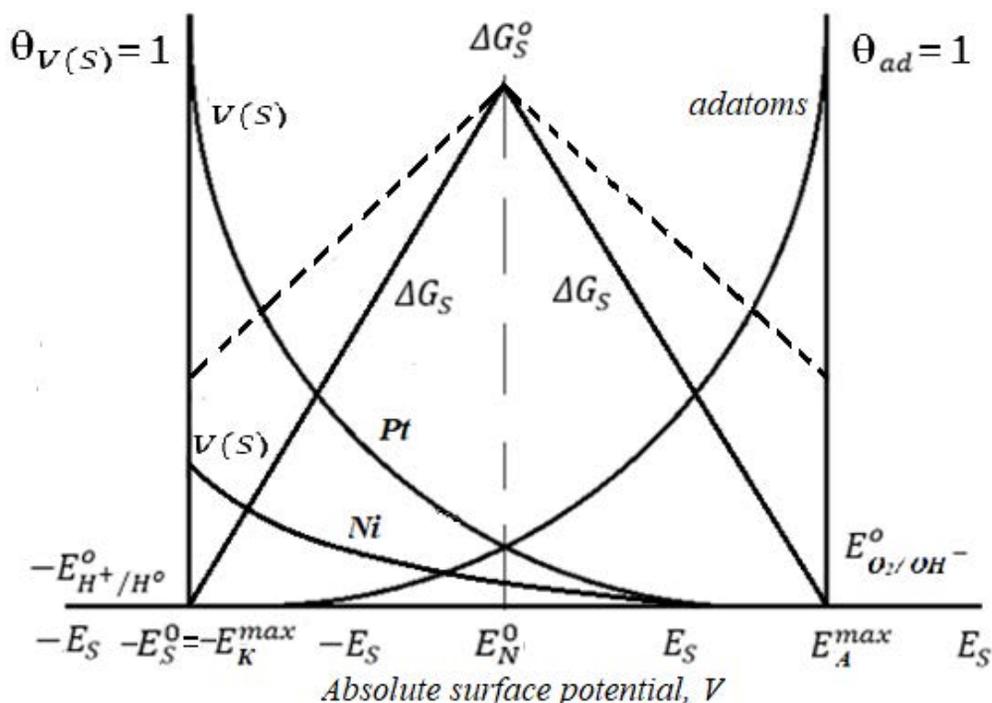


Рис. 3. Обновленный график ASP-модели [15], учитывающий изменение поверхностной энергии ΔG_S металла от ΔG_S^0 (при $E_S = E_N^0$) до $\Delta G_S = 0$ (при $E_S = E_K^{\max}$ в катодном направлении). Штриховые линии – в исходном графике $\theta_{V(S)}$ – степень заполнения поверхностного слоя вакансиями у Pt(111) и Ni(111), E_S^0 – критический потенциал полного превращения поверхностной энергии в энергию образования вакансий.

$E_{2H^+/H_2}^0 = -4.44 \text{ В}$ [15], то это открывает возможность перехода от шкалы ASP к водородной шкале. Естественным нулем $E_S = 0$ для шкалы ASP является потенциал нулевого (незаряженного) электрода ПНЗ (PZC) как $E_N = E_S = 0$ и это явилось отправным обстоятельством для создания шкалы ASP.

Ранее автор [15] исследовал свойства шкалы ASP, используя теорию электрокапиллярности Липпмана (1875) и его уравнение для поверхностного натяжения жидкого электрода $d\gamma = -q d\phi$, которое трансформируется для одного моля поверхностного слоя твердого электрода как:

$$dG_S = -zFdE \quad (3.13)$$

Интегрирование ур. (3.13) приводит к уравнению для двух энергетических состояний поверхности низкоиндексной грани металла, обладающей стандартной поверхностной энергией $\Delta G_S^0(hkl)$ в точке ПНЗ:

$$\Delta G_S(E = E_S) - \Delta G_S^0(E = E_N^0) = \pm zF |E_S - E_N^0| \quad (3.14)$$

В ур. (3.14) проявляется важное свойство шкалы ASP – возможность изменения нулевой точки отсчета. Действительно, принимая за ноль точку $E_N^0(0)$, мы можем получить уравнения двух энергетических состояний поверхности низкоиндексной грани для анодной (+) или катодной (–) поляризации, представленных в виде кривых на графике рис. 3.

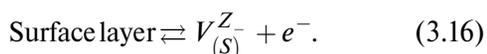
Отметим, что это свойство шкалы ASP имеет аналогию в виде *термодинамической температурной шкалы*:

$$T_K = t^\circ C + 273.15 \text{ К}. \quad (3.15)$$

Стандартная величина E_N^0 разделяет шкалу ASP на области преимущественно гипотетического образования поверхностных вакансий и адатомов (рис. 3). Однако распределение этих точечных дефектов относительно нуля $E_N^0(0)$ рассматривалось в рамках классической термодинамики, которая не позволила дать количественные оценки влияния заряженных вакансий на их распределения на шкале электродных потенциалов.

3.3. Решение электрохимической задачи распределения заряженных поверхностных вакансий (ПВ) на шкале ASP для поверхности кристалла. Вероятные максимум и минимум числа вакансий на его поверхностном слое в зависимости от электродного потенциала

Сведений об отрицательно заряженных вакансиях (ОЗВ), которые могут участвовать в процессе выделения водорода по схеме (1.5)–(1.6), немного. В работе [20] приводится расчет энергии образования ОЗВ в объеме кристалла по механизму Schottky (п.2) с участием электронов самого кристалла, переходящих в “пустые” вакансии. Используя этот подход к поверхности, равновесие между вакансиями и адатомами [12] можно дополнить участием в нем кроме электронов – внутренних (кристалл) согласно ур.(1.4) и внешнего электрона от источника тока:



Нагрев металла повышает число вакансий $V_{(S)}^{Z-}$, однако влияние температуры не столь велико (см. п. 2), как это может быть при образовании ОЗВ за счет подвода электронов от внешнего источника электрической энергии.

Подтверждение этой главной энергетической особенности образования вакансий можно найти применяя функцию уравнения Гиббса (1.3):

$$dG_S = dU_S - S_S dT + V_S dP, \quad (3.17)$$

где dG_S есть дифференциал изменения поверхностной энергии в результате сдвига поверхностного потенциала dE_S :

$$dG_S = -zF dE_S \quad (3.18)$$

При $P, T = \text{const}$ из (3.17)–(3.18) следует:

$$-zF dE_S = dU_S \quad (3.19)$$

То есть, в катодном процессе при $T = \text{const}$ может быть непосредственно использована основная часть поверхностной энергии $dG_S = -zF dE_S$ – внутренняя энергия dU_S , например, при восстановлении водорода. Однако термодинамически обоснованной альтернативой могут быть реакции с промежуточными частицами – атомными вакансиями на поверхности кристалла – как это дается в реакциях (1.5)–(1.6).

В этой связи рассмотрим гипотезу о полном или частичном превращении в ПС исходной

величины энергии ΔG_S^0 атомов в энергию образования вакансий $\Delta G_{V(S)}^f$. Здесь мы подошли непосредственно к каноническому ур.(3.1), которое Гиббс комментирует (цитируем): “разность $\Delta F_S - \epsilon$ будет равна строго определенному количеству энергии, совершенно не зависящему от выбранного начала отсчета”. Вместе с этим, Гиббс не допускает случая $\Delta F_S - \epsilon = 0$, как не имеющего физического смысла.

Однако, следуя механизму образования вакансий в монослое атомов по реакции (1.5), мы допускаем, что потеря энергии $d(\Delta G_S)$, равная разности $\Delta G_S - \epsilon$, составляет величину энергии образования вакансий $d(\Delta G_{V(S)}^f)$ в этом ПС. В дифференциальной форме этот процесс определяется потерей поверхностной энергии атомов в пользу энергии образования вакансий $d(\Delta G_S) = -d(\Delta G_{V(S)}^f)$, но если использовать формулы ASP – ур.(3.12) и ур.(3.14), то этот процесс будет определяться зависимостью этого дифференциала:

$$d(\Delta G_S) = -d(\Delta G_{V(S)}^f) = \pm zFE_S \quad (3.20)$$

от величины поверхностного потенциала $-E_S = -E$ и энергии zFE катодного процесса. Для линейной (канонической) зависимости ур.(3.1) Гиббса соотношение (3.20) позволяет получить простую зависимость энергии $\Delta G_{V(S)}^f$ от потенциала (ниже). С этой целью, определим влияние количества внешней энергии $\Delta \epsilon_S$ на величину ΔG_S через количество электрической энергии, которое поступает в ПС и вызывает изменение поверхностной энергии металла ΔG_S^0 под действием катодной поляризации:

$$\begin{aligned} \Delta G_S &= \Delta G_S^0 - zF[-E_S - E_N^0(0)] = \\ &= \Delta G_S^0 + zFE_S = -\Delta G_{V(S)}^f. \end{aligned} \quad (3.20a)$$

Правая часть этого уравнения отражает существование баланса энергий между поверхностной энергией ΔG_S^0 металла, электрической энергией $\Delta \epsilon = zFE_S$ и энергией образования вакансий $\Delta G_{V(S)}^f$, что можно считать частным случаем выражения закона сохранения и превращения энергии. Из этого уравнения (правая часть) также следует:

$$\Delta G_S^0 = -\Delta G_{V(S)}^f - zFE_S. \quad (3.20b)$$

При потенциале электрода $E_S = E_S^0$, названного критическим (ниже), достигается полное

превращение поверхностной энергии в энергию образования вакансий $\Delta G_{V(S)}^{f,0}$:

$$\Delta G_S^0 = -\Delta G_{V(S)}^{f,0}. \quad (3.21)$$

Этот важный результат нуждается в пояснении. На шкале ASP (рис. 3) различают два главных потенциала: первый – ПНЗ со стандартной величиной $E_N^0 = -\Delta G_S^0 / zF$, получен из ур.(3.14), определяя тем самым начало этой шкалы как $E_S = E_N^0$ при $\Delta G_S = \Delta G_S^0$, так что ур.(3.14) переходит в формулу ASP [15]:

$$\Delta G_S^0(hkl) = zF \left| \pm E_S^0 - E_N^0 \right|. \quad (3.21a)$$

Ее сравнение с ур.(3.21) позволяет определить второй потенциал E_S^0 как *критический катодный потенциал полного превращения поверхностной энергии металла в энергию образования вакансий* (см. вывод уравнения (3.28)).

Далее покажем, что обогащение поверхности металла-катализатора вакансиями в электрохимическом (катодном) процессе можно описать ур. (3.11) Гиббса–Больцмана. Используем (3.11a) по частям, вначале запишем число поверхностных вакансий $n_{V(S)}$ как функцию их химического потенциала $\mu_{V(S)}$:

$$n_{V(S)} = \exp \left[\frac{-\mu_{V(S)}}{kT} \right] \quad (3.22)$$

Знак “минус” соответствует квазихимическому соотношению образования вакансий за счет разрыва связей поверхностного атома со своими “соседями” как $\mu_{a(S)} = -\mu_{V(S)}$. Далее, следуя схеме механизма заряжения вакансий ур.(1.5), определяем затраты энергии на образование одной ОЗВ как:

$$\varepsilon_{V(S)} = q_e(\Delta E) = q_e(E_S - E_N^0). \quad (3.23)$$

где q_e есть заряд электрона на ОЗВ, а ΔE – изменение потенциала при переходе от потенциала незаряженного металла E_N^0 к катодному потенциалу $E_S = E$ (см. ур.(3.14)).

Далее, используя ур. Гиббса–Больцмана (3.11) в целом, запишем:

$$n_{V(S)} = \exp \frac{(-\mu_{V(S)}) - q_e(E_S - E_N^0)}{kT}. \quad (3.24)$$

Затем перейдем к статистике образования многих вакансий – средней величине $\bar{n}_{V(S)}$, произведя замену $k = R / N$ по ур.(3.8). Тогда в ур. (3.24) получим $-\Delta G_{V(S)}^f = -\mu_{V(S)}N$ и $F = q_e N$. Отсюда ур.(3.24) переходит в уравнение:

$$\bar{n}_{V(S)} = \exp \left[\frac{-\Delta G_{V(S)}^f - F(E_S - E_N^0)}{RT} \right] \quad (3.25)$$

или в другой форме как:

$$RT \ln \bar{n}_{V(S)} = -\Delta G_{V(S)}^f - F(E_S - E_N^0). \quad (3.26)$$

Определив точку отсчета $E_N^0(0)$, получим из ур.(3.26) уравнение зависимости числа вакансий (в 1 моле ПС металла) от потенциала:

$$RT \ln \bar{n}_{V(S)} = -\Delta G_{V(S)}^f - FE_S. \quad (3.27)$$

Его решение возможно при определенных граничных условиях. Полагая, что для ЭК-процесса важно получить максимум АЦ в ПС металла, используем условие полного превращения поверхностной энергии в энергию образования вакансий, выраженное ур. (3.21). Последнее позволяет при граничном условии – критическом потенциале $E_S = E_S^0$ заменить $-\Delta G_{V(S)}^f$ на $-\Delta G_{V(S)}^{f,0} = \Delta G_S^0$. Отсюда, из ур. (3.27) следуют:

$$RT \ln n_{V(S)}^{\max} = \Delta G_S^0(hkl), \quad (3.28)$$

$$n_{V(S)}^{\max} = \exp \frac{\Delta G_S^0(hkl)}{RT}, \quad (3.29)$$

а при граничном потенциале $E_S = E_N^0$:

$$n_{V(S)}^{\min} = \exp \frac{-\Delta G_S^0(hkl)}{RT} \quad (3.29a)$$

с очень низкой концентрацией вакансий в точке ПНЗ.

3.4. Вероятностное распределение вакансий и атомов в ПС грани ГЦК(111) как функция поверхностной энергии металла

Равновесие между поверхностной и объемной фазами металла определяется через химические потенциалы вакансий и атомов:

$$\mu_{a(S)} - \mu_{a(b)} = \mu_{V(S)} - \mu_{V(b)}, \quad (3.30)$$

но его можно переписать как:

$$\mu_{a(S)} - \mu_{V(S)} = \mu_{a(b)} - \mu_{V(b)} \quad (3.31)$$

и рассматривать другое равновесие – между вакансиями и атомами непосредственно в ПС кристалла. Такой подход лежит в русле РСТ для которой характерно выделение некоторой подсистемы из сложной системы для процесса

в целом. Это – подход Гиббса, который, используя метод Гамильтона, ввел в теорию процессов импульсы p и координаты q и придал величине U_s абсолютное значение (см. формулу (90) Гиббса) [9]. Эта теория позволила получить результаты расчета по ур.(3.28), которые выражаются в абсолютной величине $\bar{n}_{V(S)}^{\max}$ для числа вакансий каким-то образом распределенных в монослое атомов с исходным числом $n_{a(S)}^0$. Поэтому можно предположить, что существует баланс числа частиц в ПС:

$$n_{a(S)}^0 = n_{V(S)}^{\max} + n_{a(S)}^{\min}. \quad (3.32)$$

Число атомов $n_{a(S)}^0$ зависит от степени упаковки грани (СУГ) атомами [40]. Для ГЦК-металлов в монографии [41] приведены численные величины СУГ для граней (111), (100) и (100), выраженные в атом/см². Для выбранной грани (111) мы провели пересчет табличных данных [41] для каждого металла на молярные величины в атом/моль (см. табл. 2) и получили среднюю величину $n_{a(S)}^0 = 6,5 \cdot 10^{15}$ атом/моль, которую мы определяем как приближенные константы для ГЦК

(111) металлов с максимальной величиной СУГ (разница величин для разных металлов при использовании размерности атом/см² объясняется различием диаметров атомов, образующих монослой).

Разделив ур.(3.32) на $n_{a(S)}^0$, получим уравнение распределения атомов и вакансий:

$$1 = \frac{n_{V(S)}^{\max}}{n_{a(S)}^0} + \frac{n_{a(S)}^{\min}}{n_{a(S)}^0}, \quad (3.33)$$

из которого следует формула, определяющая предельную степень заполнения ПС грани вакансиями:

$$\theta_{V(S)}^{\max} = n_{V(S)}^{\max} / n_{a(S)}^0. \quad (3.34)$$

Численную величину $\theta_{V(S)}^{\max}$ удобно рассчитывать как:

$$\log \theta_{V(S)}^{\max} = \log n_{V(S)}^{\max} - \log n_{a(S)}^0. \quad (3.35)$$

Раздельно рассчитывали каждое слагаемое. Первое – используя ур.(3.28), второе – как:

$$\log n_{a(S)}^0 = \log 6,5 \cdot 10^{15} = 15,81. \quad (3.36)$$

Таблица 2. Исходные литературные данные и результаты термодинамических расчетов числа вакансий $n_{V(S)}^{\max}$ в ПС металла по ур. (3.29) и максимальной степени его заполнения вакансиями по ур. (3.34)

	Us(111)	T_m, K	$L_m, [42]$ кДж/моль	n_a атом/см ² $\times 10^{-15}$ [41]	$V_m^{2/3}$ см ³ /моль	$n_{a(S)}^0$ $\times 10^{-15}$	$n_{V(S)}^{\max}$	$\theta_{V(S)}^{\max}$
	Дж/моль							
	эВ/атом							
Al	51234	933	10,47	1,415	4,642	6,57	$2,50 \cdot 10^8$	$3,81 \cdot 10^{-8}$
	0,531							
Ag	53356	1234	11,43	1,387	4,734	6,57	$7,47 \cdot 10^8$	$1,14 \cdot 10^{-7}$
	0,553							
Au	58952	1336	12,81	1,394	4,703	6,56	$6,88 \cdot 10^9$	$1,05 \cdot 10^{-6}$
	0,611							
Ni	67057	1728	17,71	1,864	3,518	6,56	$1,68 \cdot 10^{11}$	$2,56 \cdot 10^{-5}$
	0,695							
Cu	68215	1356	13,02	1,712	3,694	6,32	$2,89 \cdot 10^{11}$	$4,57 \cdot 10^{-5}$
	0,707							
Pd	79504	1825	16,7	1,534	4,295	6,59	$2,92 \cdot 10^{13}$	$4,43 \cdot 10^{-3}$
	0,824							
Pt	96871	2042	19,7	1,503	4,359	6,55	$3,05 \cdot 10^{16}$	4,66
	1,004							
Rh	96678	2239	21,8	1,599	4,099	6,55	$2,79 \cdot 10^{16}$	4,26
	1,002							

При использовании ур.(3.34) из всех состояний ПС металла учитывается состояние с минимальной поверхностной энергией, в частности, стандартное состояние при $T = 298\text{K}$ в виде линейного приближения по ур.(2.17):

$$\Delta G_S^0(111) = \Delta U_S(111) - 298(L_m / T_m) \quad (3.37)$$

и далее расчетом по формуле (3.29):

$$\log n_{V(S)}^{max} = \frac{\Delta U_S(111) - 298(L_m / T_m)}{2,3J8,31J298}, \quad (3.38)$$

где $\Delta U_S(111)$, [11] L_m и T_m [42] – справочные данные для ГЦК-металлов (табл.2).

Для расчета максимальной степени заполнения поверхности грани ГЦК(111) вакансиями использовали исходные данные плотности упаковки грани (111) атомами $n_{a(S)}^0$ [41] в атом/см², пересчитав их в атом/моль в виде соотношений (3.34). Результаты расчета (табл. 2) показывают, что в ряду ГЦК(111) металлов величина $\theta_{V(S)}$ повышается от Al до Pt и PЗМ. Очевидно, основной причиной является рост $\Delta U_S(111)$ для данного металла.

Таким образом положенный в основу теории ЭК-процесса принцип определяющей роли величины поверхностной энергии позволил впервые рассчитать по ур.(3.29) число атомных вакансий в монослое атомов на 1 моль поверхности ГЦК(111) металлов (табл. 2). Степень заполнения монослоя атомов вакансиями возрастает с ростом поверхностной энергии металла. Возникает вопрос о причинах отклонения $\theta_{V(S)} > 1$ для Pt, который заслуживает особого внимания (см. п. 4).

4. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ВЕЛИЧИНЫ ТОКА ОБМЕНА И ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЯ ДЛЯ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗА ВОДОРОДА В ТЕОРИИ ВТМ, СОВМЕЩЕННОЙ С РСТ

4.1. Исходная корреляция между экспериментальными токами обмена $i_{0,H}$ на металлах и термодинамическими величинами поверхностной энергии $\Delta U_{S,Me}$ этих металлов

В электрохимии ток обмена i_0 выделения водорода на металле рассчитывают по опытной величине перенапряжения $\eta_{H/Me}$ используя формулу Тафеля:

$$\eta_{H,Me} = \frac{RT}{\alpha F} \ln \frac{i_K}{i_0}. \quad (4.1)$$

Нормируя это уравнение на величину $i_K = 1\text{j}/\text{см}^2$ и принимая коэффициент переноса $\alpha = 0,5$, получают для $T = 298\text{K}$ предполагаемый множитель $\frac{RT}{\alpha F} \cdot 2,3 = 0,118$ и расчетную формулу для перенапряжения водорода на металле:

$$\eta_{H,Me} = 0,118 \log i_{0,H}. \quad (4.2)$$

Например, в растворе 0,5М H_2SO_4 на никеле получают $\eta_{H,Ni} = -0,62\text{В}$ [16], откуда из ур.(4.2) следует, $\log i_{0,H} = -5,25$. Trasatti представил известные литературные данные для токов обмена [16] металлов с исходной поликристаллической структурой в кислом растворе ($\text{pH} = 1 \div 2$) в сравнении с известными данными рабочей функции Φ энергии выхода электронов для соответствующего металла. Идея этой корреляции, предложена Vockris [42]. Отметим также, что эта гипотеза не реализована как метод расчета термодинамических величин $\log i_{0,H}$ для металлов.

Автор [43] исходил из другой возможной корреляции при использовании тех же исходных данных Trasatti [16], предложив рассматривать корреляцию между перенапряжением $a \equiv \eta_{H,Me}$ по ур.(4.2), с одной стороны, и термодинамической величиной поверхностной внутренней энергии $\Delta U_S(111)$ для грани (111) данного ГЦК металла [11], с другой. В результате математической статистической обработки была получена корреляция (см. также рис. 4 [43]) для ГЦК металлов:

$$\eta_{H,Me} = 0,118 \log i_0 = -1,968 + \frac{\Delta U_S(111)}{\alpha F}. \quad (4.3)$$

В этой корреляции потенциал $\bar{E}_{H^+/H^0} = -1,968 \mp 0,002\text{В}$ идентифицирован как средний потенциал выделения атомарного водорода на ГЦК металлах в исходном растворе, который возникает при протекании реакции Фольмера [1] с коэффициентом переноса $\alpha = 0,5$. Величина \bar{E}_{H^+/H^0} близка к величине $E_{H^0} = 2,016\text{В}$ по данным анализа спектра атомарного водорода [5].

По результатам этого расчета можно допустить, что электроды из ГЦК металлов с поликристаллической структурой проявляют свойства поверхностей грани (111) монокристалла. Это объясняется процессом реконструкции ПС металла в направлении минимума энергии $\Delta U_S(111)$ структуры по сравнению с другими случайными структурами поликристаллической поверхности (см. п. 2).

4.2. Идентификация тока обмена и потенциала *Me*-катализатора. Энергия активации образования вакансий в ПС металла

Используя результат модельного расчета в виде ур.(4.3), мы рассматриваем электрокаталитический процесс как работу гальванического элемента, составленного из водородного электрода H^+/H^0 с потенциалом E_{H^+/H^0} и электрода металла-катализатора с потенциалом E_{Me-ct} . Э.д.с. этого элемента представим в двух вариантах:

$$E_{H/Me} = E_{H^+/H^0} - E_{Me-ct}, \quad (4.4)$$

$$-E_{H/Me}^a = -E_{H^+/H^0}^a + E_{Me-ct}^a. \quad (4.5)$$

Но в отличие от практики классической термодинамики, где используют водородную шкалу потенциалов (см. ур. (4.4)), здесь принимается новая шкала (см. ур. (4.5)), – *шкала абсолютных поверхностных потенциалов (ASP)* металлов [15], а также известная абсолютная величина электродного потенциала E_{H^+/H^0}^a водородного (атомарного) электрода (выше). Сравнивая конкурентное влияние E_{H^+/H^0}^a и E_{Me-ct}^a на величину $E_{H/Me}$ мы определяем последнюю как обратимую величину $E_{H/Me}^{rev}$ равную *перенапряжению каталитического процесса выделения водорода на металле*:

$$\eta_{H,Me} \equiv -E_{H/Me}^{rev} = -E_{H^+/H^0}^{rev} + E_{Me-ct}^{rev}. \quad (4.6)$$

(Под обратимостью процесса понимается его свойство, характерное для статистической термодинамики (выше, п.3)).

Очевидно, следуя ур.(4.6), перенапряжение $\eta_{H,Me}$ частично определяется величиной *потенциала *Me*-катализатора E_{Me-ct}* . В свою очередь, его идентификация строится на использовании формулы (3.29) как продукта применения теории ТВМ и РСТ (см. п. 3.). Эту формулу представим для некоторого металла с ΔG_S^0 ($T = 298K$) в виде:

$$RT \ln n_{V(S)}^{max} = \Delta G_{S,Me}^0. \quad (4.7)$$

Разделив обе части ур.(4.7) на число zF (валентность Me^{z+}), получим:

$$\frac{RT}{zF} \ln n_{V(S)}^{max} = \frac{\Delta G_{S,Me}^0}{zF} = E_{S,Me}^0. \quad (4.8)$$

Однако в реальных системах значительно более вероятен последовательный перенос

электронов [1], в нашем случае – с одной лимитирующей одноэлектронной стадией ур.(1.5) заряжения вакансий. И тогда потенциал поверхности металла $E_{S,Me}^0$, обусловленный катодной поляризацией, будет:

$$\frac{RT}{F} \ln n_{V(S)}^{max} = \frac{\Delta G_{S,Me}^0}{F} = E_{S,Me}^0, \quad (4.9)$$

но этот потенциал требует корректировки (ниже) в связи с идентификацией тока обмена катализатора $i_{0,ct}$. При анализе этого вопроса мы обратили внимание на значение важнейшего фактора в гетерогенном катализе – энергию активации. Этот фактор проявляется в *компенсационном эффекте* [14], – в непрерывном возрастании предэкспоненциального множителя, который компенсирует изменение экспоненциального члена в уравнении Аррениуса:

$$K_{ct} = -\exp(-W_{ct}/RT). \quad (4.10)$$

Эта проблема обсуждалась также авторами [44] как проблема скорости каталитического процесса. Они замечают, что, казалось бы, никакой связи между концентрацией S и энергией активации E_a не должно быть, так как E_a связана с энергетической природой образования АЦ, а S есть число АЦ. По их мнению, необходимо принять во внимание обе константы в уравнении Аррениуса.

Пользуясь этими подсказками, ниже предлагается решение проблемы компенсационного эффекта применительно к ЭК-процессу. Скорость (или эффективность) ЭК-процесса в рамках РСТ) представим как:

$$K_{ct} = \frac{i_{0,ct}}{i_{\kappa} = 1A / cm^2} = n_{V(S)}^{max} \cdot \exp\left(-\frac{W_{ct}}{RT}\right), \quad (4.11)$$

где число АЦ определяется вероятностью образования $n_{V(S)}^{max}$ вакансий согласно расчету (п.3) из теории Гиббса–Больцмана, а величина энергии активации W_{ct} связана с преодолением энергетического барьера за счет изменения потенциала электрохимической (ЭХ) реакции. (Ближайшей аналогией является теория замедленного разряда водорода по Фольмеру). В нашей модели этот барьер W_{ct} определяется линейной зависимостью энергии Гиббса от ΔG_S^0 до $\Delta G_S = 0$ при соответствующем изменении потенциала от E_N^0 до $E_S = E_S^0$ (рис. 3) так что:

$$W_{ct} = -(\Delta G_S^0 - FE_N^0). \quad (4.12)$$

Эта формула характерна в целом для теории Гиббса, где она дается формулой (3.1). Однако отсчет изменения ΔG_S от потенциала, по нашему мнению, следует вести от величины $E_N^0(0)$. (Здесь снова используется свойство шкалы ASP изменять точку отсчета величины E_S). В результате, энергия активации получает предельное значение, равное энергии образования вакансий $\Delta G_{V(S)}^{f,0} = -\Delta G_S^0$ (ср. с ур.(3.21)) в виде:

$$W_{ct} = -\Delta G_S^0. \quad (4.13)$$

Подставляя эту величину в ур.(4.11), а также используя формулу (3.29), получим *собственный ток обмена Me-катализатора*:

$$\bar{i}_{0,ct} = \exp\left(\frac{\Delta G_S^0}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta G_S^0}{RT}\right) = \exp\left(\frac{2\Delta G_S^0}{RT}\right), \quad (4.14)$$

который соответствует максимальному генерированию вакансий в металле с удвоенной энергией $\Delta G_S^0(hkl)$ при $T = 298K$.

Логарифмирование ур.(4.14) приводит к соотношению для тока обмена катализатора

$$RT \ln \bar{i}_{0,ct} = 2\Delta G_S^0. \quad (4.15)$$

Чтобы объединить параметры ЭХ-реакции образования ОЗВ по ур.(1.5), снова используем ее одноэлектронный механизм, представив ур.(4.9) в исправленном виде с учетом удвоения энергии активации ЭХ-реакции как:

$$\frac{2RT}{F} \ln \bar{i}_{0,ct} = \frac{2\Delta G_S^0}{F} = E^0_{Me-ct} \quad (4.16)$$

Действительно, ур.(4.16) можно получить, преобразуя ур.(4.9)

$$\begin{aligned} \frac{2RT}{F} \ln n_{V(S)}^{max} &= \frac{2\Delta G_S^0}{F} = \\ &= 2E^0_{S,Me} = E^0_{Me-ct}. \end{aligned} \quad (4.17)$$

Назовем ур.(4.16) формулой двух главных параметров для любого Me-катализатора – собственного предельного тока обмена $\bar{i}_{0,ct}$ и потенциала E^0_{Me-ct} – определяемых одной величиной $\Delta G_S^0(hkl)$ для данного металла при $T = 298K$. Их применение позволяет разделить влияние энергии внешней среды и Me-катализатора на ЭК-процесс в целом.

4.3. Расчет перенапряжения и тока обмена выделения водорода на ГЦК-металлах. Особенности расчета для Pt и PЗМ

Используя совместно ур.(4.6) и ур.(4.16), получим формулу для расчета перенапряжений выделения атомарного водорода на металле в водном растворе при данном рН:

$$\eta_{H,Me} = -E_{H^+/H}^{rev} + \frac{2\Delta G_{S,Me}^0}{F}, \quad (4.18)$$

$$\eta_{H,Me} = -E_{H^+/H}^{rev} + E^0_{Me-ct}. \quad (4.18a)$$

Взяв в качестве исходной величины $E_{H^0} = -2,096B$ (выше), определим влияние рН раствора H_2SO_4 как:

$$E^a_{H^+/H^0} = -2,096 + 0,029pK. \quad (4.19)$$

В расчетах использованы отобранные Trassatti результаты ряда измерений при $pH = 1 \div 2$ [16]. Отсюда, наш расчет по ур.(4.19) дает $E^a_{H^+/H^0} = -1,978B$, что близко к результату экспериментальной корреляции ур.(4.3); т.е. $E^a_{H^+/H^0} = 1,968B$. Например, в расчете $\eta_{H^0/Me}$ для никеля используем приведенную для Ni(111) при $T = 298K$ величину $\Delta G_{S,Ni}^0 = 64004B$ в вакууме (см. пп. 2), далее по ур.(4.16) получим величину потенциала катализатора $E^0_{Ni-ct} = 2J0,663 = 1,326B$ в вакууме, а по ур.(4.18a) перенапряжение $\eta_{H^0/Ni} = -0,64B$ в водном растворе (сравн. с экспериментом в табл. 3).

Величину тока обмена в водном растворе $i_{0,H/Me}$ рассчитывали, объединяя термодинамические формулы – ур.(4.15) и ур.(4.18a) в формулу:

$$\frac{2RT}{F} \ln i_{0,H/Me} = -E_{H^0/H}^{rev} + E^0_{Me-ct}. \quad (4.20)$$

тогда при $T = 298K$,

$$0,118 \log i_{0,H/Ni} = -1,968 + E^0_{Me-ct} \quad (4.20a)$$

и в случае Ni(111)

$$\begin{aligned} \ln i_{0,H/Ni} &= \frac{-1,968 + 1,326}{0,118} = \\ &= -\frac{0,642}{0,118} = -5,44 A/cm^2 \end{aligned} \quad (4.20b)$$

Анализ результата расчета перенапряжения и токов обмена выделения водорода

Таблица 3. Результаты расчета стандартного потенциала металла-катализатора E_{Me-ct}, перенапряжения выделения водорода на металлах $-\eta_{H,Me}$, ток обмена металлов в растворе элеткролита $log i_0$ в сравнении с данными Trasatti и значениями a уравнения Тафеля по данным Кричмара

Me	$\Delta Us(111)$	Из ур. (4.16) E_{Me-ct}^0	Из ур. (4.18)	Согл. Trasatti [16]	Из ур. (4.20)	Согл. Trasatti [16]	Согл. Кричмару [2]
	Дж/моль		$\eta_{H,Me}, B$		$log i_0, A / cm^2$		$-a, B$
	эВ/атом						
Al	51234	0,993	-0,975	-0,94	-8,26	-8,0	-
	0,531						
Ag	53356	1,049	-0,919	-0,93	-7,79	-(7,7 ÷ 7,8)	0,95
	0,553						
Au	58952	1,163	-0,805	-0,77	-6,82	-(5,9 ÷ 6,3)	0,65-0,71
	0,611						
Ni	67057	1,327	-0,641	-0,62	-5,44	-(5,15 ÷ 5,5)	0,55-0,72
	0,695						
Cu	68215	1,355	-0,613	-0,79	-5,19	-(7,7 ÷ 7,9)	0,77-0,82
	0,707						
Pd	79504	1,591	-0,377	-0,37	-3,19	-(2,8 ÷ 3,3)	-
	0,824						
Pt	96871	1,948	-0,337	-0,35	-0,17	-(2,9 ÷ 3,5)	0,25-0,35
	1,004						
Rh	96678	1,944	-0,315	-0,413	-0,20	-(3,2 ÷ 3,6)	-
	1,002						

на ГЦК-металлах (табл. 3) показывает повышение эффективности ЭК-процесса в ряду от Ag до Pt и PЗМ, которая выражается в снижении $\eta_{H/Me}$ и повышении $i_{0,H/Me}$. Используя формулы (4.18) или (4.18а), полезно определить условие идеальной эффективности ЭК-процесса при $\eta_{H^0/Me} = 0$:

$$-E_H^{rev} = E_{Me-ct}^0 \quad (4.21)$$

Из сравнения $E_{Pt-ct}^0 = 1,948B$ и $E_{H^0}^0 = -1,968B$ следует, что это условие практически выполняется для Pt и, тем более, для PЗМ. Однако имеется существенное ограничение, связанное с несовпадением числа $n_{V(S)}^{max}$ и $n_{a(S)}^0$, касающиеся Pt и PЗМ (см. табл. 2). Численно оно выражается величиной $\theta^{max} = n_{V(S)}^{max} / n_{a(S)}^0 > 1$. Используя переход от $\log n_{V(S)}^{max} = 16,48$ к его числу, получим $n_{V(S)}^{max} = 3,05 \cdot 10^{16}$ в 1 моле ПС, тогда как число атомов в том же ПС согласно [40] одинаковое для низкоиндексной грани (hkl) ГЦК, ОЦК и ГПУ и равно $6,5 \cdot 10^{15}$. Отсюда,

фактор $\theta^{max} = 4,68$ для Pt(111) связан с реконструкцией грани при высоких температурах от (111) к (100) [26] и определяет снижение каталитического влияния вакансий на ЭК-процесс, по сравнению с $\theta < 1$ например для Ag, а также для Pt(111) на I-й стадии ЭК-процесса, когда полностью используется $\Delta G_{S,Pt}^0$ и удовлетворяется условия ур.(4.21). На II-й стадии начиная от $E_{Pt} = 0$ проявляется влияние фактора неравенства $n_{V(S)}^{max} > n_{a(S)}^0$ при предельном катодном потенциале $E_K^{lim} = \frac{2RT}{F} \ln n_{V(S)}^{max}$, характерном для Pt:

$$\eta_K = \frac{2RT}{F} \ln n_{V(S)}^{max} - \frac{RT}{F} \ln n_{a(S)}^0 = 0,118 \log n_{V(S)}^{max} - 0,059 \log n_{a(S)}^0 \quad (4.22)$$

Относительно $E_{S,Pt} = 0$ возникает сдвиг потенциала.

$$\Delta E_{dif} = E_{S,Pt} - (16,48 - 15,81) \frac{0,059}{0,118} = -0,337B$$

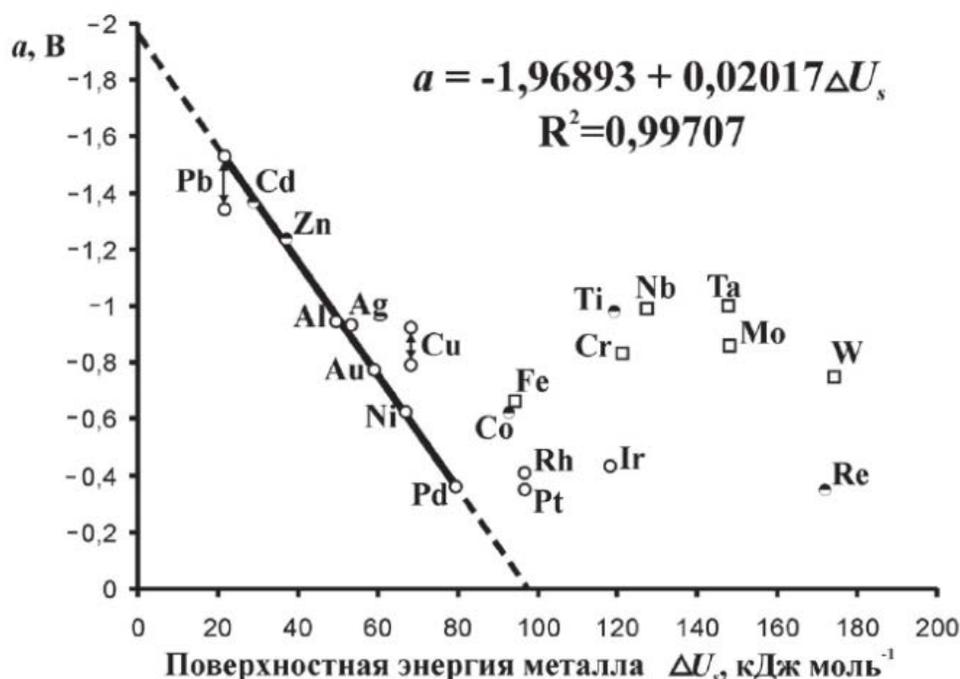


Рис. 4. Величина перенапряжения водорода $a = \log i_{o,H}$ по данным Trasatti [16] относительно минимальной поверхностной энергии металла ΔU_s с кристаллической структурой ГЦК по Vitos [11].

Эта величина практически совпадает с данными Trasatti [16] $\eta = -0,35$

В свете этого расчета становится понятной причина высокой поляризации, наблюдаемой в экспериментах по выделению водорода не только на Rh, но и на ОЦК-металлах с высокими величинами $\Delta G_{S,Me}^0$ (рис. 4); здесь наблюдается снижение $\eta_{H/Me}$ в ряду Nb, Ta, Mo, W с ростом $\Delta G_{S,Me}^0$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе на примере процесса электрокатализа выделения водорода была решена электрохимическая задача установления связи основных параметров ЭК-процесса (ток обмена, перенапряжение) с поверхностной энергией металла, привлекая представление об атомных вакансиях (АВ) в поверхностном слое (ПС) металла. Существование АВ в объеме Ме-кристалла давно признается в рамках модели Schottky. Физическое существование доказано в высокотемпературных экспериментах Simmons и Valluffi (см. п. 2). Используя формулу (2.12) ВТМ, величина энергии объемной вакансии в опытах S.-В. пересчитана в энергию образования поверхностных вакансий $\Delta H_{V(S)}^f$ (ПВ) для ряда

ГЦК-металлов. Она оказалась близкой по величине поверхностной энергии грани ΔU_s (111) рассчитанной из первых принципов [11], что подтверждает формулы ВТМ. Более того, результаты расчетов по измерению электросопротивления образцов в близком по физическому смыслу методе закалки металлов показали совершенное (для Cu и Pt) равенство величин энергии $K_{V(S)}$ при $T \approx T_m$ и U_s ($T = 0$), что удовлетворяет первому началу термодинамики. Этот вывод является надежным аргументом для доказательства существования ПВ в металлах. Однако, имея в виду, что тепловая энергия их образования определяется величиной $T\Delta S_S$, где $\Delta S_S \approx L_m$ является небольшой величиной (см. табл. 1), концентрация тепловых ПВ невелика.

Анализ ур.(3.1) Гиббса показывает, что это уравнение является не универсальным, поскольку необходимо было использовать уравнение Больцмана, чтобы учесть микронеоднородность (атомы, вакансии) поверхности металла. Внешняя энергия или соответствующий электродный потенциал E_K регулирует распределение частиц (атомы, вакансии), образующихся в результате дезинтеграции поверхности твердого тела на частицы для дальнейшего участия в гетерогенном процессе.

В этом смысле, снова используя формулу ВТМ (2.12), разрушение межатомных связей в ПС кристалла сопровождается образованием ПВ, количество которых увеличивается по мере того, как потенциал смещается по шкале АСР от ПНЗ к критическому значению, при котором достигается максимальная степень покрытия кристалла. В 1 моле одноатомного слоя ГЦК металла содержится определенное число атомных вакансий $n_{V(S)}^{max}$ (табл. 2). Исходя из формулы (3.29) $\Delta G_S(111) = RT \ln n_{V(S)}^{max}$. В 1 моле одноатомного ПС ГЦК металлов содержится одинаковое число атомов $n_a^0 \approx 6.5 \cdot 10^{15}$, число атомных вакансий очень сильно возрастает с ростом внутренней поверхностной энергии грани (111), с ростом $\Delta U_{S,Me}$ число заполнения ПС вакансиями возрастает почти до $\theta_{V(S)} \approx 1$ для Pt, но для остальных ГЦК металлов $\theta_{V(S)} \ll 1$, т.е. склонность к образованию вакансий в ПС металла сильно возрастает в ряду Al, Ag ... Pd, Pt. В теории перенапряжения водорода Жук указывает [3] на то, что перенапряжение определяется рядом каталитической активности. Действительно, ряд ГЦК-металлов по величине ΔU_S^0 строго соответствует значению $n_{V(S)}^{max}$ для данного металла и, соответственно, ряду обменных токов и перенапряжений с выделением водорода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. М.: Химия, КолосС, 2006. С. 672.
2. Корыта И., Дворжак И., Богачкова В. Электрохимия. М.: Мир, 1977. С. 472.
3. Жук Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов. М.: Металлургия, 1976. С. 472.
4. Реми Г. Курс неорганической химии. Т. 1. М.: Изд-во иностр. литер., 1972. С. 919.
5. Фрумкин А.Н. Электродные процессы: Избр. тр. / Отв. ред. Никольский Б.П. М.: Наука, 1987.
6. Burch R., Hollins P. // Catalysis Today. 1992. V. 12. P. 107–111.
7. Garlyyev B., Fichtner J., Piqué O. et al. // Chem. Sci. 2019. V. 10. P. 8060–8075.
8. H.S. Taylor // Proc. R. Soc. London, Ser. A. 1925. V. 108. P. 105–111.
9. Гиббс Дж. В. Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982. С. 584.
10. Somorjai G.A., Li Y. Intr. to Surface Chem. and Catal. / John Wiley & Sons, 2010. С. 800.
11. Vitos L., Ruban A.V., Skriver H.L. et al. // Surface Science. 1998. V. 411. № 1–2. P. 186–202.
12. Андреев Ю.Я. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 3. С. 529.
13. Andreev Yu. Ya. // Electrochimica Acta. 1998. Т. 43. № 18. P. 2627–2631.
14. Томас Дж., Томас У. Гетерогенный катализ. М.: Мир, 1969. С. 450.
15. Андреев Ю.Я. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2018. Т. 54. № 6. С. 523–536.
16. Trassatti S. // J. Electroanal. Chem. 1972. V. 39. P. 163.
17. Новиков И.И. Дефекты кристаллического строения металлов. М.: Металлургия, 1983. С. 232.
18. Бокштейн Б.С., Ярославцев А.Б. Диффузия атомов и ионов в твердых телах. М.: МИСИС, 2005. С. 362.
19. Schottky W. // Z. Physik. Chem. 1935. V. 29. P. 335.
20. Шьюмон П. Диффузия в твердых телах. М.: Металлургия, 1966. С. 195.
21. Kraftmakher Y. // Materials Science. 1998. V. 299. №2/3. P. 79–188.
22. Френкель Я.И. Введение в теорию металлов. М.: Гос. изд-во физ.-матем. лит., 1958. С. 368.
23. Дамаск А., Динс Дж. Точечные дефекты в металлах. Пер. с англ. М.: Мир, 1966. С. 291.
24. Свеллин Р.А. Термодинамика твердого состояния. Пер. с англ. М.: Металлургия, 1968. С. 314.
25. Андреев Ю.Я., Кутырев // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 4. С. 689–694.
26. Андреев Ю.Я. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2012. Т. 48. № 1. С. 29.
27. Simmons R.O., Balluffi R.W. // Phys. Rev. 1960. V. 117. P. 52.
28. Doyama M., Koehler J.S. // Phys. Rev. 1962. V. 127. P. 21.
29. Simmons R.O., Balluffi R.W. // Phys. Rev. 1960. V. 119.
30. Takamura J., Furukawa K., Kuwabara N. et al. // Phys. Soc. of Japan Meeting. 1972. 11a-U-12.
31. Simmons R.O., Balluffi R.W. // Phys. Rev. 1962. V. 125. P. 862.
32. Bauerle J.E., Koehler J.S. // Phys. Rev. 1957. V. 107. P. 1493.
33. Simmons R.O., Balluffi R.W. // Phys. Rev. 1963. V. 129. P. 1533.
34. Hashiguti R.R., Nakao Y. and Kimura H. // Journal phys. Soc. Japan. 1965. V. 20. P. 553.
35. Cotterill R.M. J., Doyama M., Jackson J.J. et al. Lattice Defects in Quenched metals. Academic Press. NY. 1965. P. 800.
36. Doyama M. Koehler J.S. // Acta Metall. 1976. V. 24. P. 871–879.
37. Кан Р.У., Хаазен П.Т. Физическое металловедение. Т. 2. Фазовые превращения в металлах и сплавах и сплавы с особыми физическими свойствами. Пер. с англ. М.: Металлургия, 1987 г. 624 с.

38. *Андреев Ю.Я., Терентьев А.В.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55. № 4. С. 339–345.
39. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теоретическая физика. Т. 4. Статистическая физика. М.; Л.: Гос. изд-во техн.-теорет. лит., 1951. С. 480.
40. *Робертс М., Макки Ч.* Химия поверхности раздела металл-газ. Перев. с англ. М.: Мир, 1981. С. 544.
41. *Смитлз К. Дж.* Металлы. Справ. изд. Пер. с англ. М.: Metallurgia, 1980. С. 448.
42. *Вокрис О.М.* // Trans. Faraday Soc. 1947. V. 43. P. 417.
43. *Андреев Ю.Я.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2012. Т. 48. С. 242.
44. *Герасимов Я.И.* Курс физической химии Т. 2. / 2-е изд., испр. М.: Химия, 1973. С. 623.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ
НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 541.12+536.77

ПОВЕРХНОСТНОЕ И МЕЖФАЗНОЕ НАТЯЖЕНИЯ
ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ ДВУХФАЗНЫХ РАССЛАИВАЮЩИХСЯ
СИСТЕМ КУБИЧЕСКОЙ ФОРМЫ

© 2024 г. Е. С. Зайцева^а, Ю. К. Товбин^{а, *}

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: tovbinuk@mail.ru

Поступила в редакцию 04.12.2022 г.

После доработки 05.12.2023 г.

Принята к публикации 23.11.2024 г.

Проведен численный анализ термодинамического определения поверхностного натяжения (ПН) между флюидом и твердым телом бинарной смеси и межфазного натяжения (МН) между двумя плотными фазами как избыточной величины свободной энергии ΔF двухфазной системы с учетом и без учета наличия границы раздела фаз. Расслаивание рассматривается для конденсатов кубической формы, которые ранее обсуждались в термодинамических подходах. Дан микроскопический анализ обобщения термодинамического подхода Гиббса, вводящего поверхностное натяжение на математической поверхности раздела фаз, на случай сложной формы границы с введением локальных поверхностных натяжений для граней, ребер и вершин граней. В зависимости от типа усреднения локальных неоднородных областей построены две формы слоевых разделяющих поверхностей: с прямыми и сложенными углами. Расчет проведен в простейшем варианте модели решеточного газа (МРГ) при учете взаимодействия ближайших соседей в квазихимическом приближении на жесткой решетке. Каждый узел двухкомпонентной смеси в МРГ системы может быть занят компонентами смеси А + В и вакансией V. Сопоставлены два основных способа расчета ПН и МН, которые выражаются через разные парциальные вклады M_i^j в избыточную свободную энергию ΔF (здесь $i = A, B, V$ – вакансии, $1 \leq j \leq t$, t – число типов узлов разного типа, зависящее от положения узла внутри угловых областей куба). Получена неоднозначность значений ПН и МН в зависимости от вида функций M_i^j при расчете зависимости ПН и МН от размера домена при фиксированной температуре. Обсуждается роль вакансий как основной механической характеристики двухкомпонентной смеси в МРГ при условии строгого фазового равновесия по трем частным равновесиям (механического, теплового и химического). Показано, что если проводить расчеты МН для двух плотных расслаивающихся фаз в пренебрежении учета вакансий, то это искажает реальную величину МН.

Ключевые слова: двухкомпонентные двухфазные системы, поверхностное натяжение, межфазное натяжение, система твердое – флюид, модель решеточного газа, квазихимическое приближение, малые системы

DOI: 10.31857/S0044185624050025, EDN: MUI CSC

ВВЕДЕНИЕ

В твердых фазах несферическая форма конденсата реализуется в многих разнообразных ситуациях. Эта форма существенно усложняет

описание конденсатов, которое традиционно базируется на аналогии с каплей в паровой фазе или пузырьком в жидкости [1, 2] (причем для указанных мобильных фаз несферическая форма конденсата ассоциируется с его неравновесным

состояние). Однако домены в виде прямоугольных параллелепипедов являются характерными представителями многих твердофазных систем, которые отличаются по своим физическим свойствам. Это многокомпонентные твердые растворы [3–5], сегнетоэлектрики типа смещения и порядок – беспорядок [6–9], антиферромагнетики [10–12]. Общим свойством этих систем является наличие упорядоченного расположения атомов с формированием некоторого узора, периодически повторяемого в пространстве [13–15]. В указанных монографиях речь преимущественно идет о доменах макроскопических размеров. В последние десятилетия экспериментальные возможности позволили выйти на анализ доменов меньшего размера (см. например для сегнетоэлектриков обзоры [16, 17]), поэтому для них начинаются обсуждения размерных эффектов.

Другим примером прямоугольных параллелепипедов являются системы с малыми монокристаллами, которые неоднократно обсуждали в рамках термодинамического описания [13, 18, 19]. Такие кристаллы служат предельной формой многогранных кристаллов для оценок по теореме Вульфа состояний поверхностей с разными поверхностными натяжениями (ПН) для разных граней монокристаллов [19, 20]. Физическими примерами такого рода систем являются ферромагнетики [10, 12], объемные свойства которых традиционно описываются в модели Изинга [15, 21]. Уменьшение размера твердого кристалла приводит к исчезновению его спонтанной намагниченности [12]. Для них также обсуждаются разные размерные зависимости для разных форм образцов. Этот факт имеет значение для реализации каталитических процессов: в работах [22–25] было показано влияние химического состава реакционной смеси на изменения величины намагниченности на образцах разного размера и на характер распределения частиц разного размера по намагниченности. В данной ситуации имеет место взаимно-однозначное соответствие между фазовым поведением жидких расслаивающихся систем и спонтанной намагниченностью магнитных материалов, имеющих спин $1/2$ [26–29]. Спин – спиновые взаимодействия реализуются при фиксированном распределении атомов внутри твердых частиц. Они зависят от размера и формы атомной подсистемы, включая зависимость от свойства границы малой частицы. Число атомов в частице должно быть достаточно большим, чтобы обеспечить существование спонтанной намагниченности спиновой подсистемы. В качестве примера,

укажем на экспериментальные работы [12, 30], см. также [31], где обсуждается аналогия между петлей гистерезиса для спонтанной намагниченности при наложении внешнего магнитного поля и адсорбционным гистерезисом. Поэтому изучение условий расслаивания несферических конденсатов позволяет исследовать термодинамические свойства твердофазных систем.

В этих случаях классические представления Гиббса о разделяющей поверхности, как о математической поверхности с единой величиной ПН, для малых твердых кристаллов были расширены понятиями о локальных ПН для граней, ребер и вершин граней [13, 19]. (Впервые такие представления о локальных поверхностных свойствах кристаллов, видимо, появились в работах [32–34].) В перечисленных твердофазных системах возникает ряд вопросов относительно методов описания свойств ограниченных по размеру доменов. В их числе находятся расчеты температуры фазового перехода расслаивания и упорядочения, а также ПН и межфазных натяжений (МН). Размерные эффекты для критической температуры при фазовых переходах расслаивания и упорядочения были наиболее успешно описаны в рамках модели решеточного газа (МРГ) [35–38].

В данной работе все внимание уделяется способам расчета ПН/МН также с помощью МРГ. Принципы расчетов ПН/МН в обоих рассматриваемых фазовых переходах (упорядочения и расслаивания) близки [37, 39]. Целесообразность детализации вопроса, как рассчитывать ПН/МН в расслаивающихся системах обусловлена: во-первых, системы с расслаиванием при формировании двухфазных систем исследованы более детально – на примере сферических капель было показано в МРГ [40], что размерные эффекты ПН/МН могут быть описаны в широком диапазоне радиусов капель; во-вторых, в бинарных смесях была выявлена связь механической природы ПН с вкладами компонентов смеси; в-третьих, для такого типа систем были введены локальные ПН [13, 18, 19], что позволяет связать микроскопические подходы с термодинамическими, и, что особенно важно, проанализировать понятие о средней величине ПН. Следует выделить экспериментальные системы с произвольной неравновесной формой атомарной подсистемы твердого тела, на которой равновесно распределяются компоненты мобильной подсистемы (спины, диполи, внедренные атомы), и для которых обсуждаются процессы расслаивания.

В работе используется простейший вариант МРГ при учете взаимодействия ближайших соседей в квазихимическом приближении (КХП). Каждый узел двухкомпонентной смеси в МРГ системы может быть занят компонентами смеси $A + B$ и вакансией V . Сопоставлены два основных способа расчета ПН, которые выражаются через разные парциальные вклады M_f^i в избыточную свободную энергию ΔF (здесь $i = A, B, V$ – вакансия (которая не является термодинамической переменной), $1 \leq f \leq t$, t – число типов узлов разного типа, зависящее от положения узла внутри угловых областей куба), а также расчеты ПН сопоставлены с расчетами МН как избыточной величины свободной энергии ΔF для МРГ без присутствия вакансий.

Напомним, что ПН/МН по Гиббсу определяется как избыточная свободная энергия двухфазной системы $\Delta F = F_2 - F_1$, где F_2 – свободная энергия с учетом и F_1 – свободная энергия без учета наличия границы раздела фаз [39]. Учитывая, что для объемной фазы свободная энергия может быть представлена как $F = \sum_{i=1}^s M_i(k)\theta_i$, где

$M_i(k)$ – парциальный вклад в свободную энергию компонента решеточной системы из s компонентов, θ_i – мольная доля компонента i , символ k отражает правила расчета функции $M_i(k)$, то для получения корректных величин ПН/МН следует учитывать природу решеточной системы [40, 41]. В данной работе величина $k = 1$ и 2 , где $k = 1$ – отвечает выражению, полученному перегруппировкой слагаемых выражения для F с парным потенциалом взаимодействия [42], $k = 2$ – относится к производной от свободной энергии по числу вакансий или переменному числу узлов типа q [43]. Два значения k соответствуют минимальному числу неоднозначного определения ПН/МН. Другие варианты вкладов k из [41] для двухкомпонентной системы не обсуждаются, так как они также не отвечают физическому смыслу ПН.

В работе анализируются две формы слоевых разделяющих поверхностей: с прямыми и сглаженными углами, отличающиеся тремя способами усреднений неоднородных локальных плотностей. Техническая часть работы является продолжением работы [44], основу которой составляют описание усреднений распределений частиц по неоднородным монослоям переходных областей. Рассмотрены температурные зависимости для плоской границы и размерные зависимости ПН и МН от размера домена при фиксированной температуре. Обсуждается роль вакансий в МРГ как основной механической

характеристики системы в МРГ при условии строгого фазового равновесия по трем частным равновесиям (механического, энергетического и химического).

ОПИСАНИЕ СТРУКТУРНОЙ МОДЕЛИ ПЕРЕХОДНОЙ ОБЛАСТИ ЖИДКОСТЬ – ПАР

В расчетах используется простейший вариант МРГ с учетом взаимодействия ближайших соседей в КХП на жесткой решеточной структуре с числом соседей $z = 6$. Рассматривается система, состоящую из “капли” кубической формы со стороной L с границей раздела пар – жидкость и окружающим паром как аналог равновесной двухфазной системы при данной температуре T . Переходная область разделяется на ячейки со стороной λ (λ – среднее расстояние между молекулами в жидкой фазе). Ячейки, согласно выбранной модели, разбиваются на типы f (всего t типов: $1 \leq f \leq t$). Также в переходной области между фазами выделяются кубические монослои. Эти монослои нумеруются индексом q , где q – номер узла, относящийся к рассматриваемому монослою, $1 \leq q \leq k$, здесь k – ширина переходной области плюс по одному монослою от объемных фаз ($q = 1$ отвечает жидкости и $q = k$ отвечает пару).

Для сравнения рассмотрим

а) классическую модель сферической капли [39, 45], в которой каждый тип узла f в переходной области соответствует номеру сферического монослоя q ; и три модели кубической капли с разными типами усреднения:

б) монослойное усреднение: переходная область представляет собой вложенные в друг друга однородные по плотности монослои;

в) выделение у куба областей граней, ребер и углов шириной r_s : переходная область представляет собой вложенные в друг друга монослои, которые делятся на области граней, ребер и углов;

г) распределение узлов в ребрах и углах куба в зависимости от удаленности от трех ближайших стенок куба (таким образом, в вершинах куба находятся полностью распределенные области) [36–38].

На рис. 1 показаны примеры разбиения переходной области капли с $k = 6$ на типы на плоскости: а) на круге (показано сечение сферы через ее центр) и б)–г) для квадрата (показано сечение куба по центру его четырех граней): б) угол кубической части системы из прямых

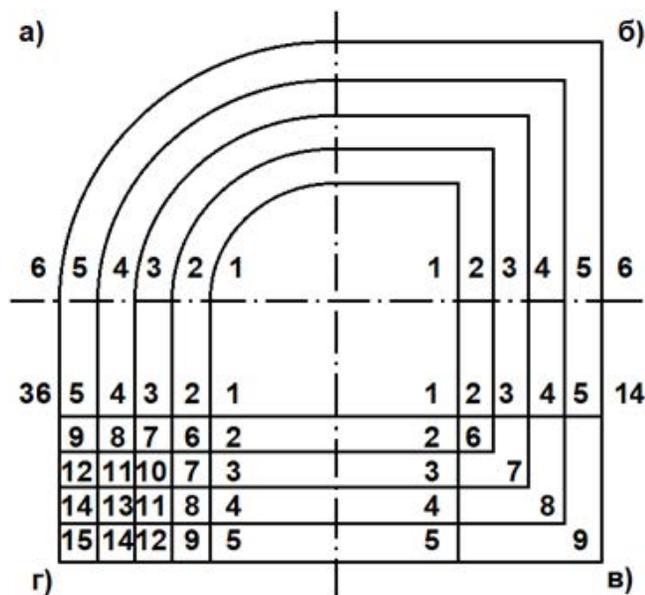


Рис. 1. Схема разбиения узлов переходной области на типы на плоскости: (а) на круге и (б)–(г) для квадрата: (б) угол кубической части системы из прямых монослоев, в) выделение вершин в углах всех монослоев, (г) распределенное множество узлов в узлах).

монослоев, в) выделение вершин в углах всех монослоев, г) распределенное множество узлов в узлах), соответственно. Области, в которых располагаются узлы одного типа, отделены друг от друга сплошными линиями. (Следует также учесть схематический характер двумерного рисунка для объемных угловых областей.)

В моделях а) и б) номер типа узла f совпадает с номером монослоя q , а общее число типов t равно ширине переходной области k , т.е. числу монослоев, отсчитывая от крайнего монослоя жидкости, $q = 1$, до крайнего монослоя пара, $q = k = 6$, включительно. В переходной области каждый сферический и кубический монослой q , $1 < q < k$, в моделях а) и б) соответственно будет проходить через все области куба: через грани, ребра и вершины. Всего число узлов N_f заданного типа f равно числу узлов, входящих в соответствующий монослой $q(f)$: $N_f = 4\pi(R + q(f) - 1)^2$, где R – радиус сферической фазы, и $N_f = 6(L + 2(q(f) - 1) - 1)^2$, где L – сторона кубической фазы, для моделей а) и б) соответственно. Вес узла заданного типа f равен $F_f = N_f / N$, где $N = \sum_f N_f$.

В модели в) узлы одного типа f образуют множество узлов, равноудаленных от одной из ближайших стенок куба, в пределах ширины $(k - 1)$. В итоге, тип узла f зависит от количества

стенок куба n_s , которые находятся в пределах его $(k - 1)$ к.с. и от удаленности узла от одной из ближайших стенок. Число типов узлов внутри переходной области равно $2(k - 2)$. Вместе с типами узлов жидкости и пара всего типов узлов будет $2(k - 1)$. Учитывая, что на рис. 1 показано центральное сечение куба, то на нем мы видим разбиение узлов по типам только для областей граней и ребер (в поперечном сечении): узлы 2–5 относятся к области граней, узлы 6–9 – к области ребер. В области вершин мы имеем узлы типа 10–13, не показанные на рис. 1. Всего число узлов N_f заданного типа f из области граней равно $N_f = 6L^2$, из области ребер – $N_f = 12L(2q(f) - 3)$, из области вершин – $N_f = 8[3(q(f) - 1)(q(f) - 2) + 1]$. Вес узла заданного типа f равен $F_f = N_f / N$.

В модели г) узлы одного типа образуют множество узлов, равноудаленных от трех ближайших стенок куба, в пределах ширины $(k - 1)$, т.е. узлы в пределах ширины $(k - 1)$ от одной грани куба относятся к разным типам f , а за пределами данной ширины все узлы с заданными расстояниями от остальных стенок куба объединяются в один тип f . В итоге, тип узла f зависит от удаленности от трех ближайших стенок куба в пределах $(k - 1)$ к.с. Все стенки считаются подобными, поэтому в модели г) число типов узлов внутри куба (т.е. без типа узлов, относящихся к паре) равно числу сочетаний целочисленных значений расстояний r от стенки куба, $1 \leq r \leq (k - 1)$, с повторениями: $C_{k-1}^3 = C_{3+k-1}^3 = C_{k+1}^3$. Вместе с типом узлов, относящимся к паре, всего в модели г) будет $C_{k+1}^3 + 1$ число типов узлов. На рис. 1 мы видим в центральном сечении куба разбиение узлов по типам для областей граней и ребер: узлы 2–5 относятся к области граней, узлы 6–15 – к области ребер. В области вершин мы имеем узлы типа 16–35, не показанные на рис. 1. Всего число узлов N_f заданного типа f из области граней равно $N_f = 6L^2$, из области ребер – $N_f = 24L / (1 + \Delta_{xy})$, где $\Delta_{xy} = 1$, если узел лежит на диагонали к ребру, т.е. два расстояния от стенок куба x и y совпадают, иначе $\Delta_{xy} = 0$, из области вершин – $N_f = 48 / (1 + \Delta_{xy}) / (1 + \Delta_{xyz})$, где $\Delta_{xyz} = 1$, если узел лежит на главной диагонали куба, т.е. три расстояния от стенок куба x , y и z совпадают, иначе $\Delta_{xyz} = 0$. Вес узла заданного типа f равен $F_f = N_f / N$.

Размеры областей граней, ребер и вершин куба при фиксированном L : $N_{\text{facet}} = 6L^2(k - 2)$, $N_{\text{edge}} = 12L(k - 2)^2$ и $N_{\text{vertex}} = 8(k - 2)^3$, а размер всей переходной области составляет $N_{\text{transition}} = N_{\text{facet}} + N_{\text{edge}} + N_{\text{vertex}} = (L + k - 2)^3 - L^3$.

Как следует из описания выше, в модели б) отсутствует разбиение узлов на области граней, ребер и узлов. Это разбиение появляется, начиная с модели в), в которой однако отсутствует разбиение узлов внутри каждой области, кроме как по кубическим монослоям. В итоге, в моделях б) и в) мы можем получить распределение локальных свойств только по кубическим монослоям без выделения областей граней, ребер и вершин и с их выделением соответственно. Из этого следует, что разделяющая граница в переходной области в моделях б)–в) может иметь только строго кубическую форму, подобно красной линии на схеме переходной области куба на рис. 2а. Модель г) помимо разбиения переходной области на области граней, ребер и вершин также имеет разбиение узлов по типам внутри каждой области, учитывая удаленность узла не только от одной из ближайших стенок (что дает кубические монослои в моделях б)–в)), но от всех трех стенок в пределах $(\kappa - 1)$ числа монослоев. Это позволяет уточнить форму разделяющей поверхности в областях ребер и вершин, что приводит к сглаженной форме, подобно красной линии на рис. 2б.

Каждый узел системы f имеет всего z число связей с окружающими узлами, т.е. имеет z число ближайших соседей. Число связей одного узла типа f с узлами типа g обозначим как z_{fg} . Выполняется: $\sum_g z_{fg} = z$.

В модели а) числа связей узла f из сферического монослоя q с радиусом кривизны R_q с узлами из того же монослоя $p = q$ и из соседних монослоев $p = q \pm 1$ рассчитываются через выражения:

$$\begin{aligned} z_{qq-1}(R_q) &= z_{qq\pm 1}^0(1 - 1/R_q), \quad z_{qq+1}(R_q) = \\ &= z_{qq\pm 1}^0(1 + 1/R_q), \quad z_{qq}(R_q) = \\ &= z - z_{qq-1}(R_q) - z_{qq+1}(R_q), \end{aligned} \quad (1)$$

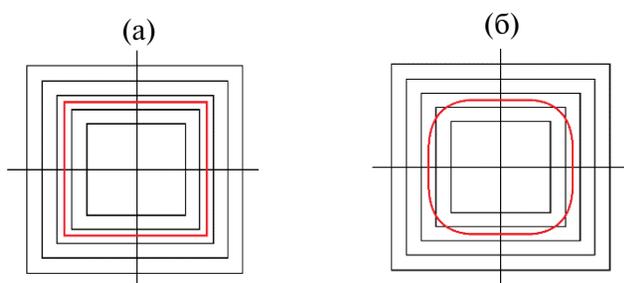


Рис. 2. Схема формы разделяющей поверхности в сечении переходной области фазы кубической формы: (а) строго кубической формы и (б) сглаженной формы.

где z_{qp}^0 — числа пар на макроскопической плоской границе раздела фаз: $z_{qq}^0 = 4$ и $z_{qq-1}^0 = 1$ при $z = 6$.

В модели б)–г) числа связей z_{fg} одного узла типа f с узлами типа g рассчитываются путем взвешивания общего числа пар N_{fg} , образуемых всеми узлами типа f , на число узлов N_f типа f : $z_{fg} = N_{fg} / N_f$. Выполняется баланс $N_f z_{fg} = N_g z_{gf}$.

В результате, в модели б) происходит усреднение числа связей z_{fg} для узла f по всему соответствующему кубическому монослою q .

В модели в) происходит усреднение числа связей z_{fg} для узлов f на грани куба по всем узлам грани с соответствующим расстоянием от одной из стенок куба, усреднение числа связей z_{fg} для узлов f на ребре куба по всем узлам ребра с соответствующими расстояниями от одной ближайшей из двух стенок куба, и усреднение числа связей z_{fg} для узлов f в углу куба по всем узлам угла с соответствующим расстоянием от одной ближайшей из трех стенок куба.

В модели г) происходит усреднение числа связей z_{fg} для узлов f на грани куба по всем узлам грани с соответствующим расстоянием от одной из стенок куба, усреднение числа связей z_{fg} для узлов f на ребре куба по всем узлам ребра с соответствующими расстояниями от двух стенок куба, а описание узлов f в угловых областях в пределах ширины $(\kappa - 1)$ остается без усреднения, так как все узлы, равноудаленные от трех стенок куба, имеют общее окружение z_{fg} .

СИСТЕМА УРАВНЕНИЙ НА КОНЦЕНТРАЦИОННЫЙ ПРОФИЛЬ КОМПОНЕНТОВ СМЕСИ

Плотность θ_f^i компонента смеси i в узлах типа f границы раздела фаз описывается в КХП следующей системой уравнений [46–48]

$$\begin{aligned} a_f^i P^i &= \theta_f^i \Lambda_f^i / \theta_f^s, \quad \Lambda_f^i = \\ &= \prod_g \left[\prod_{j=1}^s t_{fg}^{ij} \exp[(\beta(\epsilon^{sj} - \epsilon^{ij}))] \right]^{z_{fg}(R)}. \end{aligned} \quad (2)$$

Величины $a_f^i P^i$ фиксируют значения химических потенциалов компонентов i в разных узлах заданного типа f . Для объемной фазы величина a_f^i (представляющая собой постоянную удерживания решеточной системой или аналог коэффициента Генри в адсорбции), определяется как отношение $a_f^i = Q_f^i / Q_i^0$ статумм молекулы в решеточной структуре (Q_f^i) и в объемной фазе (Q_i^0).

Здесь Λ_f^i – функция неидеальности в КХП, зависящая от размера капли R ; $\beta = (R_B T)^{-1}$; R_B – газовая постоянная; P^i – давление компонента i ; t_{fg}^{ij} – условная вероятность нахождения молекулы сорта j в узле типа g рядом с частицей i в узле типа f ; ϵ^{ij} – энергия взаимодействия частиц сорта i и j , описываемая потенциальной функцией Леннарда-Джонса: $\epsilon^{ij} = 4\epsilon_{ij}^0 \{ (\sigma_{ij} / r_{qp})^{12} - (\sigma_{ij} / r_{qp})^6 \}$, где σ_{ij} и ϵ_{ij}^0 – Леннарда-Джонсовские параметры, характеризующие расстояние между твердыми несжимаемыми сферами молекул сорта i и j и глубину потенциальной ямы соответственно. Символ s относится к вакансиям; взаимодействия с вакансиями равны нулю $\epsilon^{sj} = \epsilon^{is} = 0$.

Решение системы (2) предполагает использование нормировочных связей на унарные ($\sum_{i=1}^s \theta_f^i = 1$) и парные $\sum_{j=1}^s \theta_{fg}^{ij} = \theta_f^i$ функции.

Система уравнений (2) строится из условия равенства химического потенциала μ_f^i частиц $i = A$ и B во всех узлах f .

По концентрационному профилю (2) рассчитывается ПН согласно одному из следующих определений [40, 41]:

$$A\sigma = \frac{1}{F_\rho} \sum_{i=1}^s \sum_f F_f (M_f^i(1) - M_{(\text{bulk})}^i(1)) \theta_f^i, \quad (3)$$

$$A\sigma = \frac{1}{F_\rho} \sum_f F_f (M_f^i(2) - M_{(\text{bulk})}^i(2)), \quad (4)$$

здесь слева A – площадь поверхности ячейки решеточного газа; F_f и F_ρ – доля узлов типа f и узлов, лежащих на разделяющей поверхности, соответственно от всех узлов переходной области; функции $M_f^i(k)$, $k = 1, 2$, определяются как:

$$M_f^i(1) = v_f^i + kT \ln \theta_f^i + \frac{kT}{2} \sum_g z_{fg} \ln \frac{\theta_{fg}^{ii} \theta_{fg}^{ik}}{(\theta_f^i)^2 \theta_{fg}^{ki}},$$

$$\theta_{fg}^{ij} = \theta_{fg}^{ij} \exp(-\beta \epsilon_{ij}) \quad (5)$$

$$M_f^V(2) = kT \ln \theta_f^i + \frac{kT}{2} \sum_g z_{fg} \ln \frac{\theta_{fg}^{ij}}{\theta_f^i \theta_g^i}. \quad (6)$$

Во втором определении (4) расчет ПН проводится для выбранного опорного компонента i (в нем отсутствует суммирование по сортам частиц как в выражении (3)). Будем ниже обозначать такие величины ПН по формулам (4) как 2- i ($i = A, B, V$), а величины ПН по формулам (3) как 1-е определение.

В качестве разделяющей поверхности в моделях а)–в) используем эквимолекулярную поверхность, лежащую в монослое q^* , в котором

проходит разделяющая поверхность и который определяется для двухкомпонентной системы как

$$\sum_{i=A,B} \mu_i \left[\sum_{f: q(f) \leq q^*} F_f (\theta_f^i - \theta_1^i) + \sum_{f: q(f) > q^*} F_f (\theta_f^i - \theta_\kappa^i) \right] = 0. \quad (7)$$

где выражение для химпотенциала определяется как $\mu_i = \ln(a_0^i P_i) = M^i(1) - M^V(1)$. При $q(f) \leq q^*$ находятся узлы f с повышенной плотностью, при $q(f) > q^*$ – узлы f с пониженной плотностью.

Для модели г) рассмотрим два типа разделяющей поверхности. Для первого типа разделяющая поверхность имеет строго кубическую форму, как в моделях б)–в) и проходит через монослой q^* , определяемый через использование условия (7) к профилю плотности на плоских гранях куба.

Для второго типа разделяющая поверхность имеет кубическую форму со сферическими сегментами в вершинах и цилиндрическими сегментами на ребрах, каждая точка на которых определяется через использование условия (7) к профилю плотности на узлах, лежащих на заданной нормали к поверхности раздела фаз.

Разделяющая поверхность определяется как поверхность, относительно каждой точки которой выполняется равенство (7) для множества узлов, лежащих на оси, представляющей из себя нормаль к поверхности в данной точке. Поиск ее формы проводится по нижеуказанному алгоритму, т.к. заранее неизвестно какие узлы лежат на ней в областях ребер и вершин. 1) Берем крайнюю угловую точку кубической фазы и проводим ось от нее к любому узлу из внешнего монослоя $q = \kappa - 1$ переходной области в заданной области ребер или вершин. 2) Для всех узлов (точнее ячеек, так как они имеют объем), которые попадают на данную ось, по условию (7) определяем, который из узлов является реперным. 3) Найденный реперный узел вносим в множество узлов на разделяющей поверхности. 4) Выбираем следующий узел из внешнего монослоя $q = \kappa - 1$ переходной области и проводим к нему ось от крайней угловой точки кубической фазы. 5) Аналогично п. 2 находим на данной оси реперный узел. 6) Если найденный реперный узел еще не был включен во множество узлов на разделяющей поверхности при обработке предыдущих осей, то включаем его в данное множество. 7) Данным образом проходим по всем узлам из внешнего монослоя $q = \kappa - 1$ переходной области и получаем общее

количество узлов на разделяющей поверхности $N_{\rho(\text{field})}$ в данной области. 8) Сумма числа узлов на разделяющей поверхности в вершинах $N_{\rho(\text{vertex})}$, на ребрах $N_{\rho(\text{edge})}$ и на гранях $N_{\rho(\text{facet})}$ дает нам общее число узлов на разделяющей поверхности N_{ρ} . 8) Деление N_{ρ} на общее количество узлов в переходной области N дает весовую функцию F_{ρ} из уравнений (3) и (4).

Полученные значения $N_{\rho(\text{vertex})}$ и $N_{\rho(\text{edge})}$ для разделяющей поверхности со сглаженными углами с высокой точностью совпадают с площадью сегментов сферы и цилиндра с центром на соответствующих крайних точках фаз, вписанных в разделяющую поверхность кубической формы: $N_{\rho(\text{vertex|sphere})} = 4\pi(q^* - 1.5)^2$ и $N_{\rho(\text{edge|cylinder})} = 6\pi L(q^* - 1.5)$, где q^* – номер монослоя, в котором лежит разделяющая поверхность в области граней. В случае строго кубической формы разделяющей поверхности эти же вклады составляют $N_{\rho(\text{vertex|cube})} = 8[3(q^* - 1)(q^* - 2) + 1]$ и $N_{\rho(\text{edge|cube})} = 12L(2q^* - 3)$. Для обеих версий форм разделяющей поверхности на гранях имеем $N_{\rho(\text{facet})} = 6L^2$. Т.е. разделяющая поверхность со сглаженными углами всегда будет иметь вес F_{ρ} меньше, чем строго кубическая разделяющая поверхность, так как выполняются неравенства $N_{\rho(\text{vertex|sphere})} < N_{\rho(\text{vertex|cube})}$ и $N_{\rho(\text{edge|cylinder})} < N_{\rho(\text{edge|cube})}$.

АНАЛИЗ РАСЧЕТ СРЕДНЕГО ПН НА НЕОДНОРОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА ФАЗ

Уравнения (3)–(4) являются выражениями на расчет ПН на отрезке поверхности с однородными свойствами вдоль нее. Например, сферическая капля по модели а), где вдоль сферического монослоя, в котором лежит разделяющая поверхность, все свойства однородны (т.е. однороден сам монослой). К модели б) также применимы уравнения (3)–(4), так как там также вводятся однородные монослои (но кубические в этом случае), через один из которых проходит разделяющая поверхность кубической формы. В моделях а) и б) функция F_{ρ} в знаменателе в (3)–(4) является характеристикой всей поверхности, окружающей сферическую и кубическую фазу соответственно.

В модели в) появляется деление переходной области на области граней, ребер и вершин, а значит, поверхность раздела фаз перестает быть однородной и мы должны в каждой из данных областей отдельно рассчитать локальные ПН, а затем их взвесить, чтобы получить среднее ПН по всей переходной области.

Рассмотрим выражения для среднего ПН на неоднородной поверхности на примере модели б) по определению 2-V:

$$A\sigma = A_{\text{fac}}\sigma_{\text{fac}} + A_{\text{ed}}\sigma_{\text{ed}} + A_{\text{ver}}\sigma_{\text{ver}}, \quad (8)$$

где σ_{fac} , σ_{ed} и σ_{ver} – локальные ПН в области граней, ребер и вершин соответственно, A_{fac} , A_{ed} и A_{ver} – площади поверхности раздела фаз в областях и граней, ребер и вершин соответственно (речь идет о числах узлов в каждой из областей);

$$A_{\text{fac}}\sigma_{\text{fac}} = \sum_{f(\text{fac})} \frac{F_f(\text{fac})}{F_{\rho(\text{fac})}} (M_{f(\text{fac})}^V - M_{(\text{bulk})}^V), \quad (9a)$$

$$A_{\text{ed}}\sigma_{\text{ed}} = \sum_{f(\text{ed})} \frac{F_f(\text{ed})}{F_{\rho(\text{ed})}} (M_{f(\text{ed})}^V - M_{(\text{bulk})}^V), \quad (9б)$$

$$A_{\text{ver}}\sigma_{\text{ver}} = \sum_{f(\text{ver})} \frac{F_f(\text{ver})}{F_{\rho(\text{ver})}} (M_{f(\text{ver})}^V - M_{(\text{bulk})}^V), \quad (9в)$$

где перебор узлов f идет в пределах рассматриваемых областей граней, ребер и вершин в (9а), (9б) и (9в) соответственно; $F_{\rho(\text{field})}$ и $F_f(\text{field})$ – доля узлов типа f и узлов, лежащих на разделяющей поверхности, соответственно от всех узлов в заданной области (field).

Таким образом, взвешивание локальных ПН (9) при расчете среднего ПН в (8) было произведено по площади локальных однородных участков поверхности раздела фаз на площадь всей разделяющей поверхности в переходной области. Выражения (9а–в) являются полными аналогами выражения (4), но только для выделенных областей граней, ребер и вершин, а не для всей переходной области.

Условия расчета

В расчетах используется простейший вариант МРГ с учетом взаимодействия ближайших соседей в КХП на жесткой решеточной структуре с числом соседей $z = 6$. Для простоты расчетов принято $a_q^i = 1$, означающее отсутствие внешнего потенциала.

Ширина границы раздела фаз k и длина стороны куба L измеряется в единицах параметра решеточной структуры λ или в числах монослоев, где $\lambda = 2^{1/6}\rho$ – среднее расстояние в плотной фазе, на котором лежит потенциальный минимум (в метрах), ρ – расстояние между соседними центрами частиц. Т.е. k и L являются безразмерными величинами.

Рассчитанные величины ПН представлены в единицах σ_A [кал/моль].

Перевод к общепринятым единицам [мН/м] выглядит следующим образом: [кал/моль] = $4.187[\text{мК}/\text{м}] / (\lambda^2 N_A)$, где коэффициент 4.187 относится к переводу калорий в Джоули, $N_A = 6 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹ – число Авогадро.

Сравнения величин ПН было проведено на границах расслаивания для двух паро-жидкостных систем: 1) однокомпонентного Ar (при $\epsilon^{AA} = 238$ кал/моль), $s = 2$; 2) двухкомпонентной смеси Ar и N₂ (при $\epsilon^{BB} = 190$ кал/моль и перекрестном параметре $\epsilon^{AB} = 213$ кал/моль), $s = 3$. Значения энергетических параметров соответствуют рекомендациям [49] (на их основе в работе [50] было получено описание экспериментальных данных по ПН). Здесь эти величины выбраны для анализа физического смысла определений ПН, как избытка свободной энергии, а не для количественного моделирования поверхностных свойств паро-жидкостных систем. В работе [50] также даны пояснения по технике проведения расчетов в двухкомпонентных системах, связанных с понижением размерности системы КХП уравнений, которые здесь не повторяются (см. также [46]).

Аналогичным образом, для анализа величин МН на границе двух плотных кубических фаз

α и β , в которых преобладают компоненты А и В соответственно, использовались модельные значения параметров двух плотных расслаивающихся фаз. Сравнение величин МН проводилось: без учета наличия вакансий ($s = 2$) и в присутствии вакансий ($s = 3$) по определениям 1, 2-А, 2-В и 2-У. Для наглядности, чтобы все величины находились в одном масштабе величин условно принято, что две плотные фазы имеют собственные параметры аналогичные параметрам Ar (при $\epsilon^{AA} = 238$ кал/моль) и N₂ (при $\epsilon^{BB} = 190$ кал/моль) при перекрестном параметре $\epsilon^{AB} = 107$ кал/моль (что примерно в два раза меньше, чем оценка для реальных компонентов Ar и N₂).

Все расчеты проведены для приведенной температуры $\tau = T/T_{cr} = 0.85$, где T_{cr} – критическая температура паро-жидкостного расслаивания или расслаивания двух плотных фаз в рассматриваемой системе.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Ниже на рис. 3 и 4 сравниваются концентрационные профили паро-жидкостного расслаивания куба со стороной $L = 40$ с собственным паром.

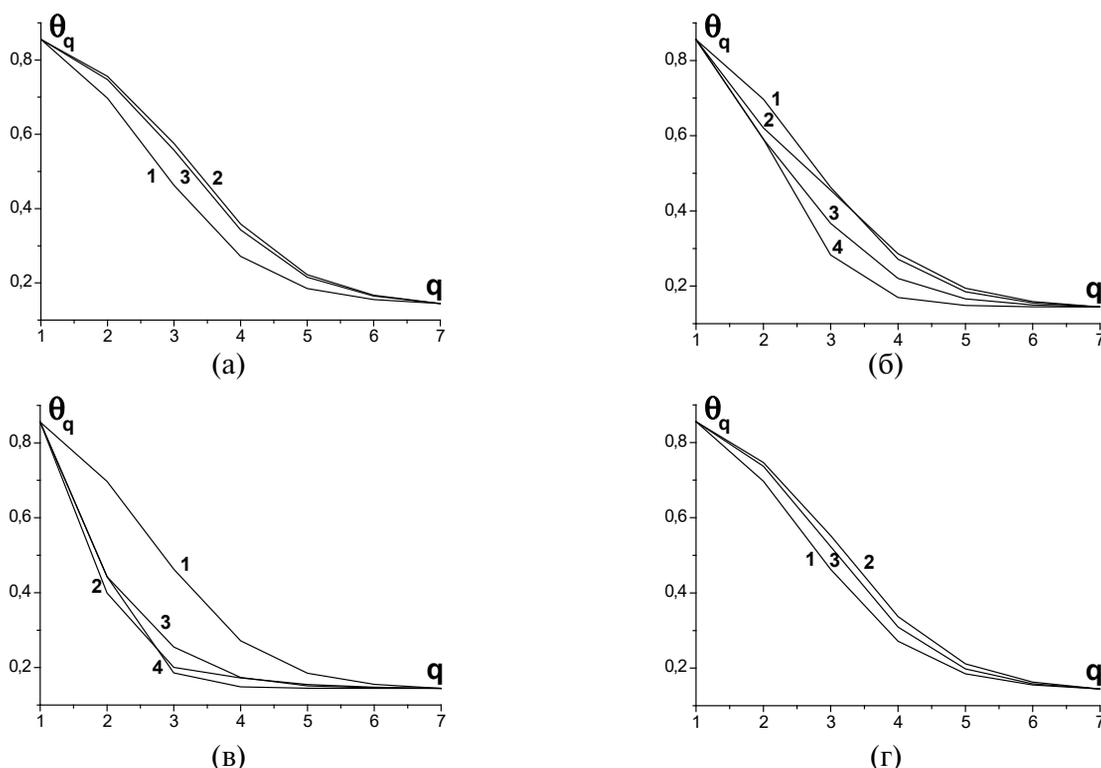


Рис. 3. Сравнение концентрационных профилей в моделях куба (б) (кривая 1), (в) (2) и (г) (кривые 3 и 4) отдельно для граней куба (поле а), его ребер (поле б), вершин (поле в) и усредненные по всем областям (поле г).

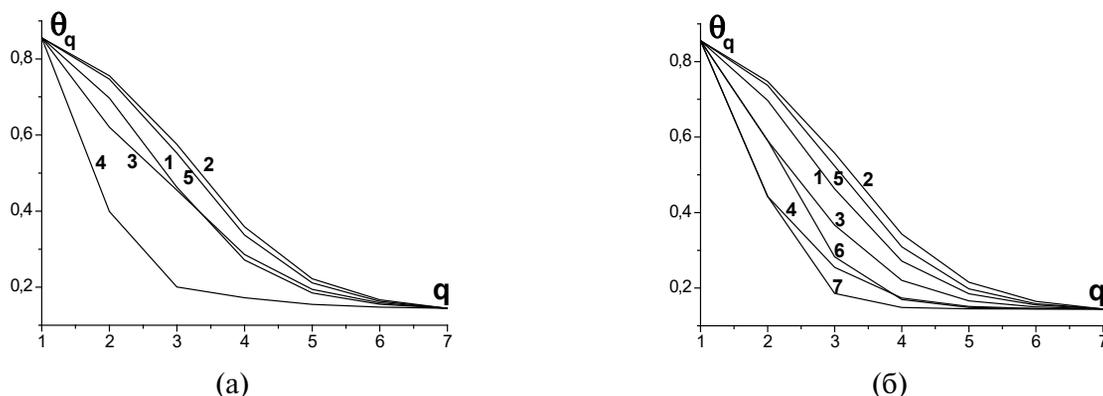


Рис. 4. Сравнение концентрационных профилей усредненных по всем областям (1, 5), на гранях куба (2), усредненные по ребру (3), усредненные по вершине (4), локальные по диагонали ребра (6) и локальные по диагонали вершины (7 – только на поле б) в модели куба б) (кривая 1 на полях а и б), в) (кривые 2–5 на поле а) и г) (кривые 2–7 на поле б).

Для однокомпонентной системы на рис. 3 сравниваются концентрационные профили в моделях куба б) (кривая 1), в) (2) и г) (кривые 3 и 4 для усредненных профилей по заданной области и локальных профилей вдоль диагонали заданной области соответственно) отдельно для граней куба (рис. 3а), его ребер (рис. 3б), вершин (рис. 3в) и усредненные по всем областям (рис. 3г).

Сравнение модели б) (1) с моделями в) (2) и г) (3–4) показывает следующее. Модель б) дает единственную кривую (1), которая лежит между кривыми для граней (2 и 3 на рис. 3а) и кривыми для ребер (2 и 3 на рис. 3б) и вершин (2 и 3 на рис. 3в) из моделей в) и г) (соответственно), так как модель б) является усреднением моделей в) и г) на уровне решетки и дает плотности средние между различными областями моделей в) и г).

В модели б) примененное усреднение по кубическим монослоям фактически исключает влияние формы фазы, заменяя его на влияние результирующего искривления границы раздела фаз. Таким образом, в модели б) не учтено влияние фактора формы на молекулярные распределения, и модель б) дает концентрационные профили для куба, практически совпадающие с концентрационными профилями для сферы соответствующего радиуса (кривая не приводится).

Только начиная с модели в) появляется учет формы фазы на уровне всей переходной области через введение областей граней, ребер и вершин. Однако на уровне каждой отдельной области в следствие используемого в модели в) усреднения свойств внутри областей ребер

и вершин по кубическим монослоям (в отличие от модели г)) также исключается прямое влияние фактора формы на молекулярные распределения в различных областях. Но в модели в) присутствует косвенный учет влияния формы через учет парного взаимодействия частиц между различными областями куба.

В итоге, положение локальных профилей плотности в модели в) определяется действием двух факторов: исключения прямого влияния фактора формы в каждой отдельно взятой области и косвенный учет влияния формы через учет парного взаимодействия частиц между различными областями куба. В результате получено, что модель в) на гранях (2 на рис. 3а) дает завышенные плотности по сравнению с моделью г) (3 на рис. 3а), а на вершинах преимущественно наоборот заниженные (2 и 3 на рис. 3в для моделей в) и г) соответственно), что указывает на решающую роль первого фактора для граней и вершин. На ребрах модель в) (2 на рис. 3б) дает завышенные плотности по сравнению с моделью г) (3 на рис. 3б), что указывает на решающую роль второго фактора для ребер. Так как вклад от граней наибольший, то в среднем по кубу модель б) (2 на рис. 3г) дает профиль плотности, сдвинутый к большим плотностям от соответствующего профиля модели г) (3 на рис. 3г), в то время, как профиль плотности модели б) (1 на рис. 3г) сдвинут наоборот к меньшим плотностям.

В модели г) не применяется усреднение по кубическим монослоям, поэтому она дает наиболее детальное структурное описание и позволяет напрямую учесть влияние фактора формы, благодаря чему мы можем сравнить между

собой локальные профили плотности не только усредненные в различных областях куба, но и в отдельно взятой области по различным выбранным направлениям. Сравнение локальных профилей (4 на рис. 3б и в) с усредненными в пределах заданной области (3 на рис. 3б и в) показывает, что вдоль диагоналей ребер и вершин (4 на рис. 3б и в) наблюдается более резкое снижение плотности от жидкости к пару по сравнению с соответствующими усредненными профилями (3 на рис. 3б и в).

На рис. 4 представлен тот же набор кривых, что и на рис. 3, но на полях сравниваются между собой различные области куба, а не модели: сравниваются концентрационные профили усредненные по всем областям куба (1, 5), на гранях куба (2), усредненные по ребру (3), усредненные по вершине (4), локальные по диагонали ребра (6) и локальные по диагонали вершины (7 – только на рис. 4б) в модели куба б) (кривая 1 на рис. 4а и 4б), в) (кривые 2–5 на рис. 4а) и г) (кривые 2–7 на рис. 4б).

Сравнение различных областей в моделях в) (2–5 на рис. 4а) и г) (2–7 на рис. 4б) показывает, что концентрационные профили на ребрах (3, 6) лежат ниже профилей на гранях (2) и выше профилей в вершинах (4, 7).

Таким образом, чем к большему числу стенок куба прилегает область, тем выше градиент плотности у плотной фазы. Другими словами, чем сильнее окружение узлов в переходной области отличается от окружения в объеме фазы, тем быстрее снижается плотность от жидкости к пару, что обеспечивает сокращение площади поверхности раздела фаз. Следовательно, наблюдается стремление к минимизации площади поверхности раздела фаз.

Профили компонентов А и В при расслаивании жидкость – жидкость совпадают в системах с вакансиями (s3) и без (s2). Это связано с малой плотностью вакансий в обеих фазах при расслаивании двух жидкостей. Эти же профили компонентов А и В при расслаивании жидкость – жидкость совпадают с профилем суммарной плотности А и В и профилем вакансий V соответственно при паро-жидкостном расслаивании. (Для всех трех систем получено подобие профилей плотности при общем значении параметра взаимообмена $\omega_{AB} = \epsilon^{AA} + \epsilon^{BB} - 2\epsilon^{AB}$.)

На рис. 5 в модели куба г) со стороной $L = 40$ показаны профили усредненной по всем областям куба плотности вакансий, θ_q^V , $1 \leq q \leq k$, в системе расслаивания двух жидкостей при учете наличия вакансий (s3).

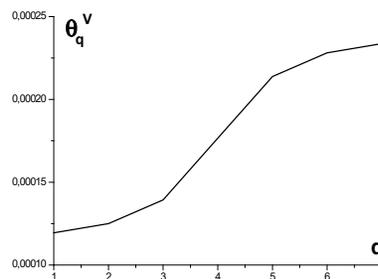


Рис. 5. Профили плотности вакансий в переходной области между двумя плотными фазами в модели куба г) со стороной $L = 40$.

Кривые показывают, что содержание вакансий в расслаивающейся системе двух жидкостей мало и плотность вакансий больше в той фазе, в которой преобладает компонент с меньшей энергией взаимодействия (здесь это компонент В).

Таким образом, профили плотности компонентов во всех трех рассмотренных системах сопоставимы: в системах расслаивания двух жидкостей с вакансиями и без профили компонентов А и В совпадают с высокой точностью; в системе паро-жидкостного расслаивания профиль суммарной плотности А и В и профиль плотности вакансий V с высокой точностью совпадают с профилями плотности А и В соответственно в системе расслаивания жидкость-жидкость.

Ниже на рис. 6–8 сравниваются размерные зависимости ПН куба со стороной L , сосуществующего с собственным паром. На рис. 6а для однокомпонентной s2 (4–6) и двухкомпонентной s3 (1–3) системы приведены размерные зависимости ПН по определению 1 куба со стороной L при паро-жидкостном расслаивании в модели куба г) на грани куба (1, 4), локальное в центре ребра (2, 5), локальное в центре вершины (3, 6).

На рис. 6б–г для той же однокомпонентной s2 (4–5) и двухкомпонентной s3 (1–3) системы сравниваются размерные зависимости ПН по определению 2 с опорным сортом V (1, 4), А (2, 5) и В (3) в модели куба г) на грани куба (рис. 6б), локальное в центре ребра (рис. 6в), локальное в центре вершины (рис. 6г).

Согласно рис. 6а определение 1 дает отрицательные ПН во всех областях куба: ПН по модулю растет с уменьшением размера куба L , следовательно, знак ПН(1) и характер его

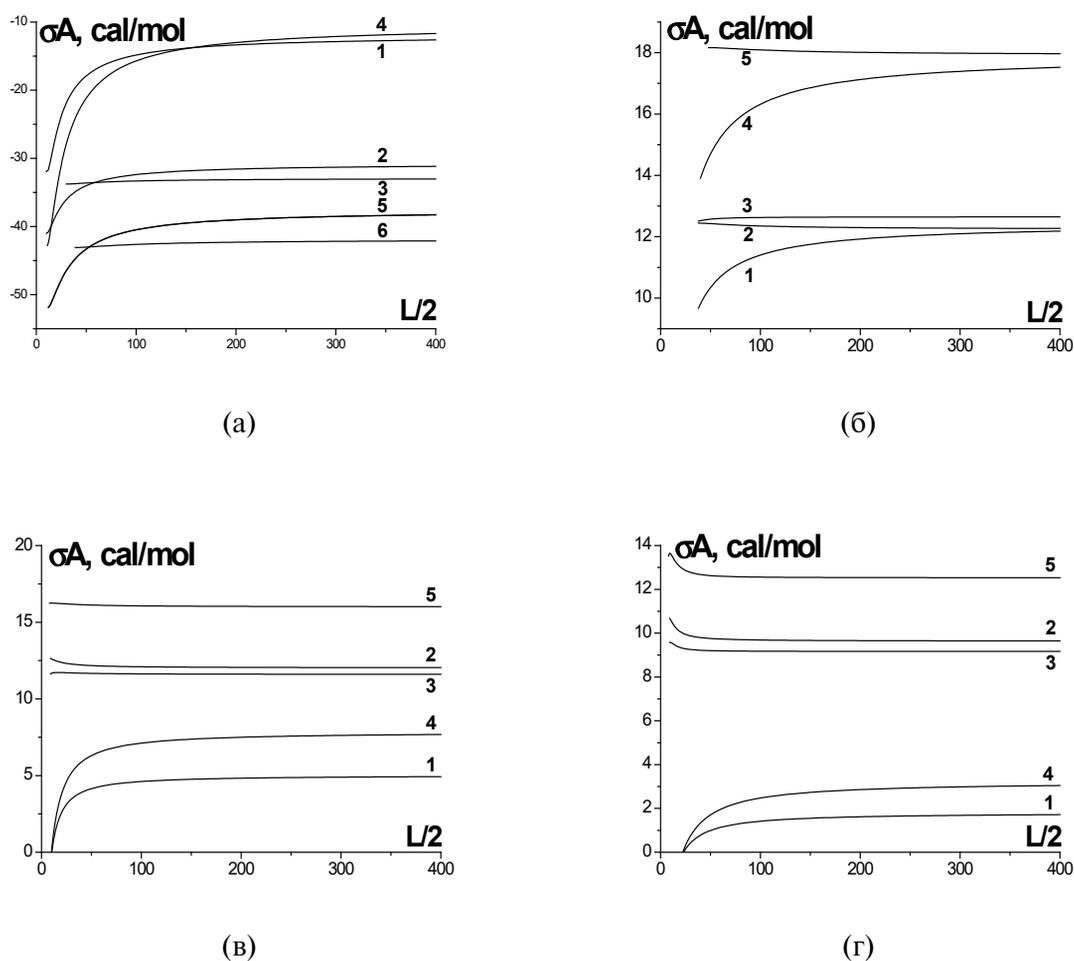


Рис. 6. Размерные зависимости ПН: (поле а) для двухкомпонентной s_3 (1–3) и однокомпонентной s_2 (4–6) систем в модели куба г) на грани куба (1, 4), локальное в центре ребра (2, 5), локальное в центре вершины (3, 6); (поле б–г) для той же двухкомпонентной s_3 (1–3) и однокомпонентной s_2 (4–5) систем по определению 2 с опорным сортом V (1, 4), A (2, 5) и B (3) в модели куба г) на грани куба (рис. 6б), локальное в центре ребра (рис. 6в), локальное в центре вершины (рис. 6г).

размерных зависимостей противоречит физической природе ПН.

Определение 2-А в однокомпонентной и 2-А и 2-В в двухкомпонентной системах на рис. 6б–г дают нефизический рост ПН с убыванием L . Профили компонентов А и В в s_3 ведут себя в переходной области схожим образом: концентрация А и В убывает от плотной фазы к пару. Это объясняет схожее поведение ПН(2-А) и ПН(2-В) с уменьшением размера домена L . Для ПН на гранях (рис. 6б) по определению 2 с опорным компонентом А (2 для двухкомпонентной системы и 5 для однокомпонентной системы) получаем рост ПН с уменьшением размера куба L . Определение 2 с опорными компонентами А и

В дает правильный знак ПН, но характер размерных зависимостей все еще противоречит физической природе ПН.

Определение 2 с опорным компонентом V на рис. 6б–г дает положительное локальное ПН в рассмотренных областях, которое убывает с уменьшением L до нуля при некотором L_0 . При этом в однокомпонентной системе ПН(2-V) (4) меньше соответствующих ПН(2-V) (1) в двухкомпонентной системе.

Таким образом, единственно верно отражает физическую природу ПН только определение 2-V как в s_2 , так и в s_3 . Определение 1 дает отрицательные значения ПН. А определения 2- i , где i – сорт одного из компонентов помимо вакансий,

дают рост ПН с уменьшением размера куба. Сравнение различных областей на рис. 6 в моделях в) и г) показывает, что ПН(2-V) на ребрах меньше, чем на гранях, и выше, чем в вершинах. Таким образом, чем к большему числу стенок куба прилегает область, тем ниже ПН(2-V). Другими словами, чем сильнее окружение узлов в переходной области отличается от окружения в объеме фазы, тем сильнее система стремится к минимизации ПН.

Для однокомпонентной системы на рис. 7а сравниваются размерные зависимости ПН куба по определению 2-V со стороной L при паро-жидкостного расслаивании в моделях куба б) (кривая 1), в) (2–4) и г) (5–9) на грани куба (2, 5), среднее по ребру (3, 6), среднее по вершине (4, 7), локальное по диагонали ребра (8) и локальное по диагонали вершины (9). На рис. 7б для той же системы сравниваются размерные зависимости ПН, усредненного по всем областям куба, в моделях куба б) (кривая 1), в) (2) и г) (3).

Сравнение различных областей в моделях в) (2–5 на рис. 7а) и г) (6–11 на рис. 7а) показывает, что ПН(2-V) на ребрах (3, 6) меньше, чем на гранях (2, 5), и выше, чем в вершинах (4, 7). Таким образом, чем к большему числу стенок куба прилегает область, тем ниже ПН(2-V). Другими словами, чем сильнее окружение узлов в переходной области отличается от окружения в объеме фазы, тем сильнее система стремится к минимизации ПН.

Согласно рис. 7а, получено, что средние значения ПН по ребру (3, 6) и вершине (4, 7) в моделях в) (3, 4) и г) (6, 7) могут принимать отрицательные значения, начиная от макроскопических размеров куба. Это связано с некорректным подсчетом среднего ПН, при котором избыточная свободная энергия на поверхности раздела была подсчитана сразу вдоль всей неоднородной поверхности раздела, а не получена путем расчета средневзвешенного по локальным ПН для каждого малого однородного участка поверхности раздела. Более корректными по физическому смыслу являются локальные ПН в распределенных моделях, что доступно только в модели г) (8, 9 на рис. 7а): для локальных ПН (8, 9 на рис. 7а) получены положительные значения, которые убывают с уменьшением размера куба.

Согласно рис. 7б основные результаты показывают уменьшение ПН(L) с уменьшением размера L , т.е. производная от ПН по размеру домена положительна. Это показывает, что термодинамический анализ [19] является недостаточно корректным. В работе [19] оговаривается, то причиной этого может быть допущение о неизменности локальных величин ПН от размера домена. Микроскопический анализ показывает, что существует ряд причин для отрицательных производных $d\sigma(L)/dL$: 1) случай неравновесия – отсутствие учёта механических характеристик системы при определении ПН; 2) некорректный подсчет среднего ПН (у нас это

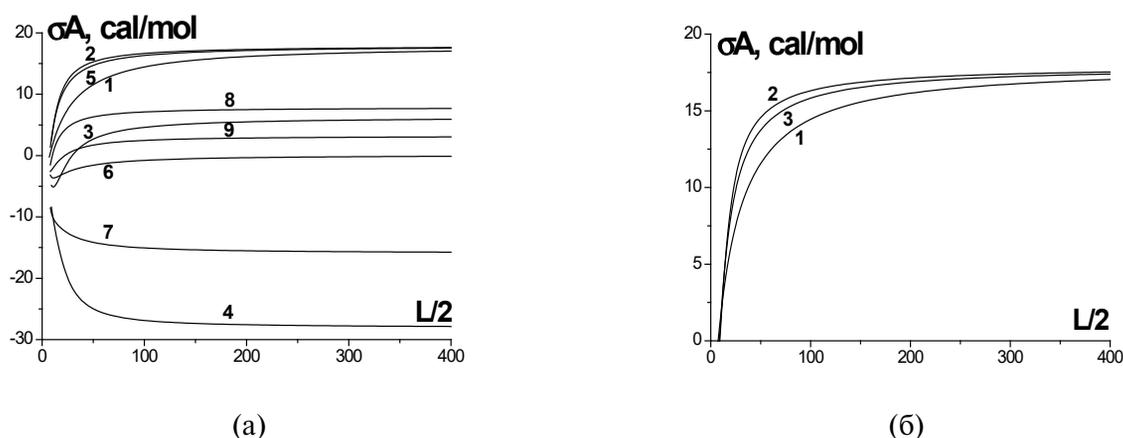


Рис. 7. ПН по определению 2-V: (поле а) по определению 2-V со стороной L в моделях куба б) (кривая 1), в) (2–4) и г) (5–9) на грани куба (2, 5), среднее по ребру (3, 6), среднее по вершине (4, 7), локальное по диагонали ребра (8) и локальное по диагонали вершины (9); (поле б) для той же системы сравниваются размерные зависимости ПН, усредненного по всем областям куба, в моделях куба б) (кривая 1), в) (2) и г) (3).

на примере среднего ПН по области вершины или ребра в модели г)); 3) неточное определение положения разделяющей поверхности с варьированием размера фазы. МРГ дает такие величины для локальных ПН, но не для средних ПН по всей переходной области. С уменьшением размера кубического домена возрастает доля участком поверхности с искривлением, а на поверхности, которая сжимается вокруг плотной фазы, ПН ниже там, где меньше радиус кривизны, т.е. соблюдаются неравенства: ПН(вершина) < ПН(ребро) < ПН(грань). В итоге, даже если по тем или иным причинам где-то локально ПН будет расти с уменьшением размера, то взвешивание по всем областям должно дать убывание среднего ПН с уменьшением размера фазы. Ошибка также может состоять, в том числе, и в неправильном определении локальных ПН, так что нарушаются неравенства ПН(вершина) < ПН(ребро) < ПН(грань). Но преобладающим всегда является вклад от граней (а не вершин и ребер), так как именно от граней идёт основной вклад в ПН.

На примере рис. 8 рассмотрим влияние формы разделяющей поверхности на значения ПН. Для однокомпонентной системы на рис. 8 сравниваются размерные зависимости ПН куба по определению 2-V со стороной L при паро-жидкостного расслаивании в модели куба г) среднее по ребру (1, 4), среднее по вершине (2, 5) и усредненное по всем областям куба (3, 6). Кривые 1–3 построены для 2-й формы разделяющей

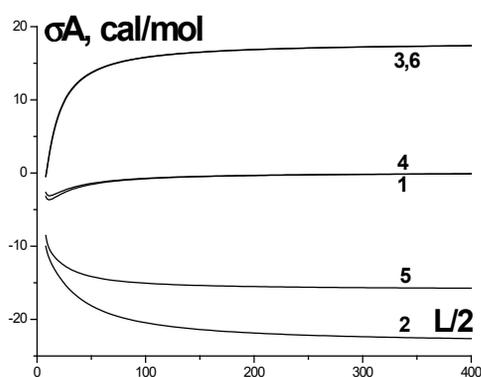


Рис. 8. ПН по определению 2-V в модели г) среднее по ребру (1, 4), среднее по вершине (2, 5) и усредненное по всем областям куба (3, 6). Сравнение форм разделяющей поверхности: форма куба со сглаженными сегментами сферы (кривые 1–3) и строгая форма куба (кривые 4–6).

поверхности: форма куба со сглаженными сегментами сферы в вершинах и сегментами цилиндра на ребрах. Кривые 4–6 построены для 1-й формы разделяющей поверхности: строгая форма куба.

Форма разделяющей поверхности играет роль только при определении средних величин ПН, но не локальных. Поэтому на рис. 8 рассмотрены только средние величины.

Согласно рис. 8 форма разделяющей поверхности слабо влияет на среднее ПН на ребрах (1, 4) и имеет существенное влияние на среднее ПН в вершинах (2, 5). Среднее по всему кубу ПН практически совпадает для сглажено-кубической (3) и кубической форм (6). При разделяющей поверхности строго в форме куба (4–6) значения ПН по модулю меньше, чем при сглаженной кубической разделяющей поверхности (1–3), так как площадь сглаженной поверхности меньше. Таким образом, строгое определение формы разделяющей поверхности через использование условия на эквимолекулярную поверхность к профилю плотности на каждом узле, лежащем на заданной нормали к поверхности раздела фаз, позволяет минимизировать величину ПН.

ОБСУЖДЕНИЕ ВОПРОСА О ПН В МОДЕЛЯХ Б)–Г)

Для модели б) имеем однородную поверхность раздела фаз по всей переходной области, поэтому применимы выражения (3)–(4) в обычно виде. В модели в) переходная область разбивается на области граней, ребер и вершин, каждая из которых содержит однородный участок разделяющей поверхности. Поэтому при подсчете локального ПН в областях граней, ребер и вершин используются выражения (9) или (4) (что одно и то же), и при подсчете среднего ПН по всей переходной области – выражение (8). В модели г) существует единственная однородная область – это грани – к которой применимо (4) или (9а) для подсчета локального ПН. Области ребер и вершин в модели г) не являются однородными – в данной работе отсутствует описание строгого подхода для расчета локальных ПН на каждой единице поверхности раздела фаз в области ребер и вершин и расчета среднего ПН по ним в заданных областях – вместо этого в качестве упрощения использовались выражения (9б) и (9в) для подсчета среднего ПН в области ребер и вершин соответственно, а примеры локальных ПН в области ребер и вершин были подсчитаны по выражению (4) с весами узлов, как для плоской границы раздела фаз.

Формула (8) построена по аналогии с термодинамическим определением работы [19], использующем локальные ПН. Следует разделить построение локального ПН относительно узла f на разделяющей поверхности по отношению к свойствам общего числа узлов в объеме кристалла и по отношению к свойствам узлов предыдущего типа. Т.е. ПН ребер определяется по отношению к свойствам узлов граней, а не по отношению к узлам объемной фазы внутри кристалла. То же самое для узлов вершин по отношению к свойствам узлов ребер, а не узлов граней и не внутри объема. Этот аспект связан с определением в (XI.38) [19] величины A как суммы по всем наружным узлам кристалла без выделения ребер и вершин. В этом случае вводятся следующие выражения:

$$A_{ed}\sigma_{ed|fac} = \sum_{f(ed)} \frac{F_{f(ed)}}{F_{p(ed)}} (M_{f(ed)}^V - M_{q(f)(fac)}^V), \quad (10б)$$

$$A_{ver}\sigma_{ver|ed} = \sum_{f(ver)} \frac{F_{f(ver)}}{F_{p(ver)}} (M_{f(ver)}^V - M_{q(f)(ed)}^V), \quad (10в)$$

где отличие от (9б) и (9в) только в замене слабого $M_{(bulk)}^V$ на $M_{q(f)(fac)}^V$ и $M_{q(f)(ed)}^V$ соответственно; $M_{q(f)(fac)}^V$ — функция M в области грани в кубическом монослое $q(f)$, в котором лежит узел f в области ребра; $M_{q(f)(ed)}^V$ — функция M в области ребра в кубическом монослое $q(f)$, в котором лежит узел f в области вершины.

На рис. 9 ниже на примере модели в) показаны размерные зависимости величин $A_{ed}\sigma_{ed|fac}$ и $A_{ver}\sigma_{ver|ed}$, рассчитанных по выражениям (10б) и (10в), кривыми 1 и 2 соответственно.

Обе кривые лежат в области отрицательных значений, что связано с тем, что избыток

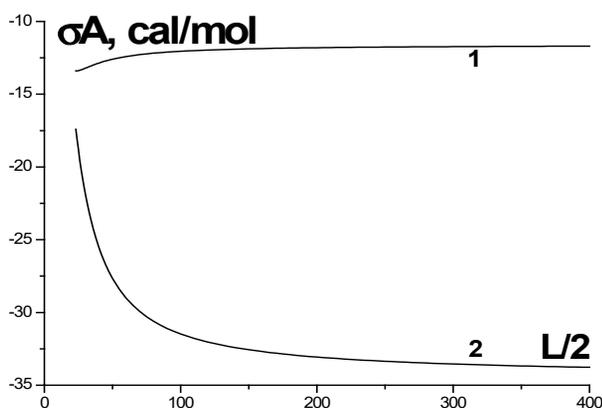


Рис. 9. Анализ локального ПН $A_{ed}\sigma_{ed|fac}$ (1) и $A_{ver}\sigma_{ver|ed}$ (2).

химпотенциала в данной области сравнивается с химпотенциалом в области с меньшим искривлением границы раздела фаз, где величина ПН больше.

ПН на ребре, чей избыток отнесен к грани, (1) убывает с уменьшением стороны куба. ПН в вершине, чей избыток отнесен к ребру, (2) увеличивается с уменьшением стороны куба. Два разных поведения кривых связано с наличием двух факторов, влияющих на ход кривых. Первый фактор связан со сближением ПН в различных областях с уменьшением размера L (см. рис. 7), т.е. разница ПН между разными областями убывает. Второй фактор связан с тем, что в выражениях (10б–в) вклады химпотенциалов от разных областей взвешиваются на одни и те же весовые функции только от одной из областей: в (10б) — это весовые функции области ребра, а в (10в) — области вершин. Таким образом, второй фактор может нарушать результат первого фактора. В областях ребер и вершин весовые функции меняются подобным образом в переходной области, поэтому второй фактор не искажает результата первого фактора и кривая 2 дает уменьшение рассматриваемой функции по модулю с уменьшением L . В области граней же характер весовых функций отличается: все монослои переходной области имеют равные веса. И в результате того, что химпотенциалы в области граней в (10б) взвешиваются на веса ребер, мы имеем отличный результат для кривой 1: рассматриваемая функция увеличивается по модулю с уменьшением L .

Размерные зависимости МН

На рис. 10 представлены размерные зависимости усредненного по всем областям куба МН на границе двух плотных кубических фаз (в модели куба г)). На рис. 10а даны кривые по 1-му определению, и на рис. 10б — по 2-му определению. На рис. 10 показаны зависимости МН без учета наличия вакансий (крива 1) и в присутствии вакансий (2). Для них получено, что величины МН с учетом вакансий (2) больше, чем без их учета (1).

На рис. 10б показаны зависимости МН капель по 2-му определению без учета наличия вакансий по 2-А и 2-В определениям (кривые 1, 2 соответственно) и в присутствии вакансий по 2-А, 2-В и 2-В определениям (кривые 3–5 соответственно). При этом значения МН с высокой точностью совпадают для кривых с учетом вакансий (3, 4) и без их учета (1, 2) по соответствующему опорному компоненту 2-А и 2-В.

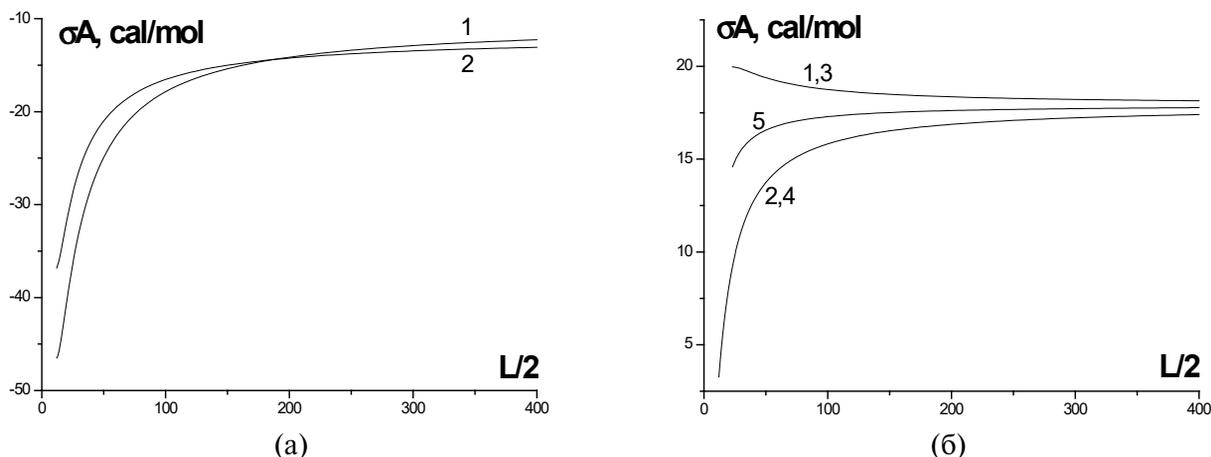


Рис. 10. Размерная зависимость МН по 2-му определению без учета наличия вакансий по 2-А (кривая 1) и 2-В определениям (кривая 2) и в присутствии вакансий по 2-А, 2-В и 2-В определениям (кривые 3–5 соответственно).

Определение 2-А (1, 3 на рис. 10б) дает рост МН с убыванием L , что указывает на некорректность данного определения. В тоже время определение 2-В (2, 4 на рис. 10б) дает убыванием МН (в отличие от ПН на рис. 6) с убыванием L подобно определению 2-В (5). Это связано с тем, что компонент В (в данном случае N_2) обладает меньшим потенциальным минимумом по сравнению с компонентом А (в данном случае Ag) и поэтому в системе расслаивания двух жидкостей поведение его концентрационного профиля в переходной области подобно поведению концентрационного профиля вакансий V, т.е. концентрация В возрастает одновременно с концентрацией V.

В тоже время при парожидкостном расслаивании концентрация В возрастает одновременно с концентрацией А от пара к жидкости, поэтому определение ПН 2-В на рис. 6 дает рост ПН с уменьшением L , также как и 2-А.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрен микроскопический подход для расчета ПН и МН на случай несферического конденсата. Данный подход обсуждается с позиции разных вариантов границы в рамках МРГ, которые с разной точностью описывают распределения плотностей (вероятности заполнения узлов) в угловых областях кубического домена. Сформулирован метод введения ПН/МН для несферических приповерхностных областей, содержащих локальные поверхностные натяжения для граней, ребер и вершин граней. Он сопоставлен

с термодинамическими способами введения локальных ПН. Показано, что определение ПН по избыточной свободной энергии на границе фаз корректно только на локальных участках, характеризующихся внутри себя однородными свойствами вдоль поверхности раздела фаз, а неоднородные поверхности, которые появляются в случае несферических форм фаз, описываются средними значениями ПН, получаемыми через процедуру взвешивания локальных ПН по отвечающим им площадям поверхностей раздела. Получено, что микроскопический подход связывает процедуру усреднений по локальным областям неоднородных плотностей с видом слоевых разделяющих поверхностей: с прямыми и сглаженными углами. Получено, что строгий расчет среднего ПН по всей переходной области между фазами дает положительную производную ПН от размера фазы во всем диапазоне значений L . Определение формы разделяющей поверхности как эквимолекулярной поверхности к профилю плотности на каждом узле (т.е. на единице разделяющей поверхности), лежащем на заданной нормали к поверхности раздела фаз, позволяет минимизировать величину ПН.

Для кубических доменов твердофазных систем рассмотрены размерные зависимости ПН и МН от размера домена при фиксированной температуре. Расчеты проведены для двухкомпонентных (компоненты А и В) двухфазных систем при наличии и без учета вакансий. Фазовое равновесие выполняется при наличии трех частных равновесий (механического, энергетического и химического). Расчет ПН/МН через

избыточную свободную энергию ΔF соответствует корректной его трактовке как механической характеристике только в том случае, если в МРГ учитывается присутствие вакансий. По мере уменьшения размера домена величины ПН/МН уменьшаются до некоторой характерной величины, отвечающей величине минимального размера фазы. Если в системе нет учета вакансий, то МРГ дает искаженные значения МН – это требует анализа эффекта маскировки для МН за счет низко-летучего компонента вместо вакансий.

Сопоставление с существующей термодинамической трактовкой [19] размерной зависимости ПН кубического конденсата показывает ее недостаточную корректность в связи с получаемыми отрицательными величинами производной $d\sigma(L)/dL$. Микроскопический анализ показал причины возможных отрицательных значений этой производной, а также показал, что взвешивание локальных вкладов σ по всем областям в итоге дает убывание среднего ПН с уменьшением размера фазы L (т.е. приводит к положительному значению указанной производной).

Проведенная работа, совместно с работой [44], позволяют говорить о разработке общего подхода к моделированию обоих типов фазовых переходов в конденсатах кубической формы. Подход может быть естественным образом обобщен на более общие случаи конденсатов несферической формы, которые появляются в экспериментальных системах как неравновесная форма атомарной подсистемы твердого тела, на которой равновесно распределяются компоненты мобильной подсистемы (спины, диполи, внедренные атомы). Разработанная методика расчета ПН/МН и их размерных зависимостей могут применены для интерпретации экспериментов с ферромагнетиками, антиферромагнетиками, сегнетоэлектриками и со сложными фазами сплавов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований (№ 44.2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. Изд. АН СССР. 1945. с.
2. Скрипов В.П., Файзуллин М.З. Фазовые переходы кристалл–жидкость–пар и термодинамическое подобие. М.: Физматлит. 2003. 210 с.
3. Хачатурян А.Г. Теория фазовых переходов и структура твердых тел. М.: Наука. 1974. 384 с.
4. Кацнельсон А.А., Олемской А.И. Микроскопическая теория неоднородных структур. М.: Изд-во МГУ. 1987. 333 с.
5. Штремель М.А. Прочность сплавов. Часть 1. Дефекты решетки. М.: МИСИС. 1999. 384 с.
6. Иона Ф., Ширане Д. Сегнетоэлектрические кристаллы. М.: Мир. 1965. 556 с.
7. Струков Б.А., Леванюк А.П. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. М.: Наука, 1983. 240 с.
8. Вакс В.Г. Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков. М.: Наука. 1973. 327 с.
9. Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. М.: Мир. 1981.
10. Хуберт А. Теория доменных стенок в упорядоченных средах. М.: Мир. 1977. 308 с.
11. Сидоркин А.С. Доменная структура в сегнетоэлектриках и родственных материалах. М.: Физматлит. 2000. 240 с.
12. Петров Ю.И. Физика малых частиц. М.: Наука, 1982. 359 с.
13. Чернов Ф.Ф., Гиваргизов Е.И., Багдасаров Х.С., Демьянец Л.Н., Кузнецов В.А., Лобачев А.Н. Современная кристаллография. Т. 3. 1980. 408 с.
14. Сиротин Ю.И., Шаскольская М.П. Основы кристаллофизики. М.: Наука. 1979. 640 с.
15. Займан Дж. Модели беспорядка. М.: Мир. 1972. 592 с.
16. Физика сегнетоэлектриков. Современный взгляд / Под редакцией К.М. Рабе, Ч.Г. Ана, Ж. -М. Трискона. Москва. БИНОМ. Лаборатория знаний. 2015. 442 с.
17. Фридкин В.М., Дюшарм С. // УФН. 2014. Т. 184. № 6. С. 646.
18. Hill T.L. Thermodynamics of Small Systems. Part 1. New York; Amsterdam: W.A. Benjamin. Inc. Publ. 1963.
19. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия. 1967. 388 с.
20. Базаров И.П. // Термодинамика. М.: Высшая школа. 1991. 376 с.
21. Ising E. // Zeits. f. Physik. 1925. V. 31. С. 253.
22. Чернавский П.А. // Рос. Хим. Журн. 2002. Т.46. № 3. С. 19.
23. Chernavskii P.A., Khodakov A.Y., Pankina G.V., Girardon J.-S., Quinet E. // Applied Catalysis A: 2006. V. 306. P. 108.
24. Чернавский П.А., Панкина Г.В., Лунин В.В. // Успехи химии. 2011. Т. 80. С. 605.
25. Чернавский П.А., Панкина Г.В. // ЖФХ. 2022. Т. 96. № 2. С. 271.

26. Хилл Т. Статистическая механика. М.: Изд-во иностр. лит. 1960. (Hill T.L. Statistical Mechanics. Principles and Selected Applications. N.Y.: McGraw–Hill Book Comp.Inc., 1956.)
27. Стенли Г. Фазовые переходы и критические явления. М.: Мир. 1973. 400 с.
28. Паташинский А.З., Покровский В.П. Флуктуационная теория фазовых переходов. М.: Наука. 1975. 256 с.
29. Ма Ш. Современная теория критических явлений. М.: Мир. 1980. 260 с.
30. Zeng H., Skomski R., Menon L., Liu Y., Bandyopadhyay S., Sellmyer D.J. // Phys. Rev. B. 2002. V. 65. P. 134426.
31. Товбин Ю.К. // ЖФХ. 2010. Т. 84. № 9. С. 1795.
32. Stranski I.N., Kiashev R. // Ann. Physik. 1925. Bd. 23. С. 330.
33. Stranski I.N. // Z. Physic. Chem. 1938. Bd. 38. С. 451.
34. Фольмер М. Кинетика образования новой фазы. М.: Наука. 1986. (M. Volmer, Kinetik der Phasenbildung. Drezden – Leipzig. 1939).
35. Товбин Ю.К. // ЖФХ. 2018. V. 92. №. 1. С. 36.
36. Товбин Ю.К., Зайцева Е.С. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53. № 5. С. 451.
37. Зайцева Е.С., Товбин Ю.К. // ЖФХ. 2020. Т. 94. № 6. С. 951.
38. Зайцева Е.С., Михайлова Т.Ю., Долин С.П., Товбин Ю.К. // Неорганические материалы. 2022. Т. 58. № 6. С. 484.
39. Товбин Ю.К. Малые системы и основы термодинамики. М.: Физматлит. 2018. 408 с. (Tovbin Yu.K., Small systems and fundamentals of thermodynamics. CRC Press. Boca Raton. Fl. 2019).
40. Зайцева Е.С., Товбин Ю.К. // ЖФХ. 2022. Т. 96. № 10. С. 1411.
41. Товбин Ю.К. // ЖФХ. 2022. Т. 96. № 11. С. 1547.
42. Товбин Ю.К. // ЖФХ. 1992. Т. 66. № 5. С. 1395.
43. Товбин Ю.К. // ЖФХ. 2016. Т. 90. № 7. С. 1059.
44. Зайцева Е.С., Товбин Ю.К. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2023. Т. 59. № 3. С. 244.
45. Товбин Ю.К., Рабинович А.Б. // Изв.Академии наук. Сер. химическая, 2009, № 11 С. 2127.
46. Товбин Ю.К. Теория физико–химических процессов на границе газ – твердое тело. М.: Наука. 1990. (Tovbin Yu.K. Theory of physical chemistry processes at a gas–solid surface processes. Boca Raton. Fl.: CRC Press. 1991.)
47. Товбин Ю.К. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2020. Т. 56. № 4. С. 339.
48. Зайцева Е.С., Товбин Ю.К. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2020. Т. 56. № 5. С. 451.
49. Гиршфельдер Дж., Кертис Ч. Берд Р., Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: Изд-во иностр. лит. 1961. 929 с. (Hirschfelder J.O., Curtiss C.F., Bird R.V. Molecular Theory of Gases and Liquids. N.Y.: Wiley. 1954.)
50. Товбин Ю.К., Зайцева Е.С., Рабинович А.Б. // ЖФХ. 2017. Т. 91. № 10. С. 1730.

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ
НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ**

УДК 620.197

**ПОСТРОЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ОЦЕНКИ ЭФФЕКТА
РЕБИНДЕРА ПРИ ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ АДСОРБЦИИ НА ТВЕРДОЙ
ПОВЕРХНОСТИ С УЧЕТОМ ЕЕ ДЕФОРМАЦИИ И ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО
ЗАРЯДА НА НЕЙ**

© 2024 г. Э. М. Подгаецкий*

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт прикладной механики РАН,
Ленинградский просп., 7, стр. 1, Москва, 119991 Россия
e-mail: podgaetsky@mail.ru

Поступила в редакцию 13.12.2023 г.

После доработки 27.01.2024 г.

Принята к публикации 22.11.2024 г.

В рамках термодинамической теории равновесной двухкомпонентной адсорбции из жидкости на плоской твердой поверхности с учетом ее деформации и наличия на ней электрического заряда при малых деформациях твердой фазы выводится аналитически для модели поверхностного слоя Фрумкина выражение приращения поверхностного натяжения межфазного слоя как функции четырех параметров состояния равновесной системы: двух плотностей адсорбции обоих компонентов, электрического потенциала и деформации твердой поверхности.

Ключевые слова: адсорбционный слой, твердая поверхность, двухкомпонентная адсорбция, деформация поверхности, плотность поверхностного заряда

DOI: 10.31857/S0044185624050037, EDN: MUBLDK

ВВЕДЕНИЕ

Открытый П.А. Ребиндером еще в начале XX века [1] эффект действия различных поверхностно активных веществ (ПАВ) в жидкости, омывающей твердую поверхность (от простых электролитов до очень химически сложных с невыясненной химической формулой) на характеристики разнообразных технических процессов (например, при бурении геологических пород [2] – скорость бурения, и другие их физические и механические свойства [3], а также деформационные характеристики металлов [4]) привел с одной стороны к многочисленным и разнообразным исследованиям этого воздействия [5]. Но с другой стороны затянулось отсутствие убедительных теорий этого эффекта, получившего название эффекта Ребиндера. Что вынудило технологов промышленных процессов

ограничиваться экспериментальным их тестированием, весьма обременительным из-за большого числа и разнообразия актуальных физических факторов, и привело к монополии “эмпиризма” [6]. Последствия такого дефицита побуждают некоторых “пессимистов” даже отрицать практическую применимость эффекта Ребиндера [7].

Построенная ранее [8–9] термодинамическая теория однокомпонентной адсорбции из жидкого раствора на твердой поверхности позволила выразить аналитически приращение $\Delta\sigma_r \equiv \sigma_r(\phi, \Gamma, \vartheta) - \sigma_r(\phi, 0, \vartheta)$ безразмерного поверхностного натяжения σ_r тонкого межфазного слоя границы раствор/твердая поверхность, содержащего добавку ПАВ с его безразмерной объемной концентрацией в жидкости c и с учетом деформации твердой поверхности ϑ и безразмерной поверхностной плотности электрического заряда q . Вошедшая в эту зависимость

функция, эквивалентная уравнению изотермы адсорбции ПАВ на недеформированной и не заряженной поверхности, вносит ясность в вопрос о том, на чем базируется определение величины $\Delta\sigma_r$, как функции от c . Знак величины $\Delta\sigma_r$ является согласно Ребиндеру критерием качества эффекта: при $\Delta\sigma_r < 0$ должно происходить разупрочнение твердой поверхности либо облегчение ее деформации при тех же силовых нагрузках, а при $\Delta\sigma_r > 0$ должно быть упрочнение твердой поверхности или затруднение ее деформации при тех же силовых нагрузках.

Выражение величины $\bar{\Delta}\sigma_r \equiv -\Delta\sigma_r$ для однокомпонентной адсорбции в случае линейной зависимости заряда q от безразмерной плотности Γ адсорбата, т.е. по модели Фрумкина [10], впервые получено в [11] при малых ϑ . Без ограничения малых ϑ , т.е. для конечных ϑ , в [12] выведено эквивалентное выражение

$$\begin{aligned} \bar{\Delta}\sigma &\equiv \sigma_r(\phi, 0, \vartheta) - \sigma_r(\phi, \Gamma, \vartheta) = \\ &= \int_0^\Gamma \Gamma \frac{\partial \ln A}{\partial \Gamma} d\Gamma - z\Gamma \end{aligned} \quad (1)$$

где функция $A(\Gamma)$ строится по изотерме адсорбции актуального адсорбата на не заряженной и не деформированной твердой поверхности, ϕ - безразмерное значение электрического потенциала твердой фазы, параметр z введен в последующих работах

$$z \equiv -(1 + \vartheta)[g(\phi) + k_0] \quad (1a)$$

и связан линейно (1a) с параметрами $g(\phi)$ и k_0 интегрирования дифференциальных уравнений по теории [12], а функция $\gamma_\vartheta \equiv \frac{\partial \Gamma(\phi, c, \vartheta)}{\partial \vartheta}$, одна из определяемых уравнениями совместности в [12], при конечных ϑ предполагается от ϑ не зависящей,

$$\gamma_\vartheta \equiv \frac{\partial \Gamma(\phi, c, \vartheta)}{\partial \vartheta} \cong \gamma_\vartheta(\Gamma, \phi) \quad (1b)$$

что приводит к равенству [12]

$$\begin{aligned} \gamma_\vartheta &= \frac{A(g + k_0)}{A'} \\ A' &\equiv \frac{\partial A}{\partial \Gamma} \end{aligned} \quad (1c)$$

Как следует из примера (1) величина $\Delta\sigma_r$ может зависеть не только от функции $A(\Gamma)$, т.е. от величины адсорбции в точке Γ , но также и от интегрального оператора $I(\Gamma)$ по функции $A(\Gamma)$, как, например, в (1)

$$I = \int_0^\Gamma \Gamma \frac{\partial \ln A}{\partial \Gamma} d\Gamma \quad (2)$$

что делает зависимость приращения $\Delta\sigma_r$ от функции $A(\Gamma)$ более сложной

Вывод далее функции $\bar{\Delta}\sigma_r$ с учетом наличия в растворе и на поверхности второго ПАВ приведет к дополнительным интегральным операторам, усложняющим анализ функции $\bar{\Delta}\sigma_r$. Но при этом появляющиеся дополнительные параметры могут облегчить задачу оптимизации, трудно решаемую при однокомпонентной адсорбции.

ИСХОДНЫЕ УРАВНЕНИЯ

Для поставленной задачи вывода функции $\bar{\Delta}\sigma_r$ выпишем систему уравнений совместности, выведенных из равновесных уравнений термодинамики в [13] для случая двухкомпонентной адсорбции

$$\frac{\partial^2 q}{\partial \Gamma_1^2} = \frac{\partial R^a}{\partial \phi}, \quad (3a)$$

$$\frac{\partial^2 q}{\partial \Gamma_2 \partial \Gamma_1} = \frac{\partial f}{\partial \phi}, \quad (4a)$$

$$\frac{\partial^2 q}{\partial \Gamma_1 \partial \vartheta} = -\frac{\partial Y^a}{\partial \phi}, \quad (5a)$$

$$\frac{\partial R^a}{\partial \Gamma_2} = \frac{\partial f}{\partial \Gamma_1}, \quad (6a)$$

$$\frac{\partial R^a}{\partial \vartheta} = -\frac{\partial Y^a}{\partial \Gamma_1}, \quad (7a)$$

$$\frac{\partial Y^a}{\partial \Gamma_2} = -\frac{\partial f}{\partial \vartheta}, \quad (8a)$$

$$\frac{\partial^2 q}{\partial \Gamma_2^2} = \frac{\partial R^b}{\partial \phi}, \quad (3b)$$

$$\frac{\partial^2 q}{\partial \Gamma_1 \partial \Gamma_2} = \frac{\partial f}{\partial \phi}, \quad (4b)$$

$$\frac{\partial^2 q}{\partial \Gamma_2 \partial \vartheta} = -\frac{\partial Y^b}{\partial \phi}, \quad (5b)$$

$$\frac{\partial R^b}{\partial \Gamma_1} = \frac{\partial f}{\partial \Gamma_2}, \quad (6b)$$

$$\frac{\partial R^b}{\partial \vartheta} = -\frac{\partial Y^b}{\partial \Gamma_2}, \quad (7b)$$

$$\frac{\partial Y^b}{\partial \Gamma_1} = -\frac{\partial f}{\partial \vartheta}. \quad (8в)$$

где величины R^a, R^b, Y^a, Y^b

$$R^a \equiv D_1^{-1} \left(\frac{\partial \sigma_r}{\partial \Gamma_1} - D_2 f \right), \quad (9а)$$

$$R^b \equiv D_2^{-1} \left(\frac{\partial \sigma_r}{\partial \Gamma_2} - D_1 f \right), \quad (9б)$$

$$Y^a \equiv \gamma^a R^a + \gamma^b f, \quad (10а)$$

$$Y^b \equiv \gamma^b R^b + \gamma^a f, \quad (10б)$$

$$D_1 \equiv \Gamma_1 + (1 + \vartheta) \gamma^a, \quad (11а)$$

$$D_2 \equiv \Gamma_2 + (1 + \vartheta) \gamma^b. \quad (11б)$$

а уравнения изотерм адсорбции для компонент “а” и “в” строятся в форме

$$c_1 = \exp(-w_1), \quad (12а)$$

$$c_2 = \exp(-w_2) \quad (12б)$$

и функция f в уравнениях (3а)–(8в) определяется равенствами

$$f = \frac{\partial w_1}{\partial \Gamma_2} = \frac{\partial w_2}{\partial \Gamma_1}, \quad (13)$$

которые используют условие

$$d \equiv \frac{\partial W_1}{\partial \Gamma_1} \frac{\partial W_2}{\partial \Gamma_2} - \frac{\partial W_2}{\partial \Gamma_1} \frac{\partial W_1}{\partial \Gamma_2} \neq 0 \quad (13а)$$

Краевым условием при решении уравнений совместности (3а)–(8в) служат уравнения изотерм адсорбции для каждой компоненты “а” и “в”, в которые входят функции $A_1(\Gamma_1, \Gamma_2)$, $A_2(\Gamma_1, \Gamma_2)$, задаваемые либо экспериментально либо феноменологически для незаряженной и не деформированной твердой поверхности

$$B_1 c_1 \Big|_{\substack{\vartheta=0 \\ \varphi=\varphi_0}} = A_1(\Gamma_1, \Gamma_2), \quad (14а)$$

$$B_2 c_2 \Big|_{\substack{\vartheta=0 \\ \varphi=\varphi_0}} = A_2(\Gamma_1, \Gamma_2), \quad (14б)$$

где φ_0 – заданное значение электрического потенциала, при котором выполнены условия отсутствия заряда на твердой поверхности и ее деформации.

Для замкнутости уравнений совместности, т.е. для существования их решения, необходимо ввести уравнение поверхностного слоя – выражение функции $q(\varphi, \Gamma_1, \Gamma_2, \vartheta)$ – , которое здесь будем рассматривать в модели Фрумкина [10], с обобщением зависимости q от ϑ [13]

$$q = \varepsilon_0(\varphi, \vartheta) + \varepsilon_1^a(\varphi) \Gamma_1 + \varepsilon_1^b(\varphi) \Gamma_2 + (\Gamma_1 g_1' + \Gamma_2 g_2') \vartheta, \quad (15)$$

$$g_1' \equiv \frac{dg_1}{d\varphi}, g_2' \equiv \frac{dg_2}{d\varphi}$$

Равенство (15) соответствует модели Фрумкина [10] и ситуации, когда в твердой поверхности имеется имманентный механизм образования при ее деформации новых центров адсорбции [14].

ВЫВОД ВЕЛИЧИНЫ $\bar{\Delta}\sigma_r$ ПРИ МАЛЫХ ϑ ИЗ УРАВНЕНИЙ СОВМЕСТНОСТИ

Из уравнения (15) прежде всего следуют равенства

$$\frac{\partial^2 q}{\partial \Gamma_1 \partial \Gamma_2} = \frac{\partial^2 q}{\partial \Gamma_2 \partial \Gamma_1} = 0. \quad (16)$$

Из (3а), (3в), (4а), (4в), (5а), (5в), (16) имеем

$$\frac{\partial f}{\partial \varphi} = 0, \quad (17)$$

$$\frac{\partial R^a}{\partial \varphi} = 0, \quad (18)$$

$$\frac{\partial R^b}{\partial \varphi} = 0, \quad (19)$$

$$\frac{\partial Y^a}{\partial \varphi} = -g_1', \quad (20)$$

$$\frac{\partial Y^b}{\partial \varphi} = -g_2'. \quad (21)$$

Далее будем полагать

$$\vartheta \ll 1 \quad (22)$$

и для всех функций от ϑ ограничиваться с учетом (22) нулевым порядком точности, т.е. полагать $\vartheta = 0$. Из (17) тогда имеем

$$f \cong f|_{\vartheta=0} \equiv f_0(\Gamma_1, \Gamma_2). \quad (23)$$

Из определения функции f в (13) и равенства (23) получим

$$f_0 = -\frac{\partial \ln A_1}{\partial \Gamma_2} = -\frac{\partial \ln A_2}{\partial \Gamma_1}. \quad (24)$$

Выразим теперь производные

$$\left. \frac{\partial \sigma_r}{\partial \Gamma_1} \right|_{\vartheta=0} \text{ и } \left. \frac{\partial \sigma_r}{\partial \Gamma_2} \right|_{\vartheta=0}$$

из равенств (9а) и (9в) через функции R^a , R^b при $\vartheta = 0$,

$$\left. \frac{\partial \sigma_r}{\partial \Gamma_1} \right|_{\vartheta=0} = (\Gamma_1 + \gamma_0^a)R_0^a + (\Gamma_2 + \gamma_0^b)f_0, \quad (25a)$$

$$\left. \frac{\partial \sigma_r}{\partial \Gamma_2} \right|_{\vartheta=0} = (\Gamma_2 + \gamma_0^b)R_0^b + (\Gamma_1 + \gamma_0^a)f_0, \quad (25b)$$

где

$$\gamma_0^a \equiv \gamma^a|_{\vartheta=0}, \quad \gamma_0^b \equiv \gamma^b|_{\vartheta=0}, \quad (26)$$

$$R_0^a \equiv R^a|_{\vartheta=0}, \quad R_0^b \equiv R^b|_{\vartheta=0}.$$

Проинтегрируем теперь равенство (25а) по Γ_1 от 0 до Γ_1 , а равенство (25в) по Γ_2 от 0 до Γ_2

$$\int_0^{\Gamma_1} \left. \frac{\partial \sigma_r}{\partial \Gamma_1} \right|_{\vartheta=0} d\Gamma_1 = \sigma_r(\varphi, \Gamma_1, \Gamma_2, 0) - \sigma_r(\varphi, 0, \Gamma_2, 0) = \\ = \int_0^{\Gamma_1} (\Gamma_1 + \gamma_0^a)R_0^a d\Gamma_1 + \int_0^{\Gamma_1} (\Gamma_2 + \gamma_0^b)f_0 d\Gamma_1, \quad (27a)$$

$$\int_0^{\Gamma_2} \left. \frac{\partial \sigma_r}{\partial \Gamma_2} \right|_{\vartheta=0} d\Gamma_2 = \sigma_r(\varphi, \Gamma_1, \Gamma_2, 0) - \sigma_r(\varphi, \Gamma_1, 0, 0) = \\ = \int_0^{\Gamma_2} (\Gamma_2 + \gamma_0^b)R_0^b d\Gamma_2 + \int_0^{\Gamma_2} (\Gamma_1 + \gamma_0^a)f_0 d\Gamma_2. \quad (27b)$$

Выразим теперь два представления функции $\sigma_r(\varphi, \Gamma_1, \Gamma_2, 0)$, получаемые из (27а) и из (27в)

$$\sigma_r(\varphi, \Gamma_1, \Gamma_2, 0) = \sigma_r(\varphi, 0, \Gamma_2, 0) + \\ + \int_0^{\Gamma_1} (\Gamma_1 + \gamma_0^a)R_0^a d\Gamma_1 + \int_0^{\Gamma_1} (\Gamma_2 + \gamma_0^b)f_0 d\Gamma_1, \quad (28a)$$

$$\sigma_r(\varphi, \Gamma_1, \Gamma_2, 0) = \sigma_r(\varphi, \Gamma_1, 0, 0) +$$

$$\int_0^{\Gamma_2} (\Gamma_2 + \gamma_0^b)R_0^b d\Gamma_2 + \int_0^{\Gamma_2} (\Gamma_1 + \gamma_0^a)f_0 d\Gamma_2. \quad (28b)$$

Приравнявая (28а) и (28в), получим связь величин $\sigma_r(\varphi, 0, \Gamma_2, 0)$ и $\sigma_r(\varphi, \Gamma_1, 0, 0)$

$$\sigma_r(\varphi, 0, \Gamma_2, 0) = \sigma_r(\varphi, \Gamma_1, 0, 0) - \\ - \int_0^{\Gamma_1} (\Gamma_1 + \gamma_0^a)R_0^a d\Gamma_1 - \int_0^{\Gamma_1} (\Gamma_2 + \gamma_0^b)f_0 d\Gamma_1 \\ + \int_0^{\Gamma_2} (\Gamma_2 + \gamma_0^b)R_0^b d\Gamma_2 + \int_0^{\Gamma_2} (\Gamma_1 + \gamma_0^a)f_0 d\Gamma_2. \quad (29)$$

Подставляя $\sigma_r(\varphi, 0, \Gamma_2, 0)$ из (29) в (28а), найдем

$$\sigma_r(\varphi, \Gamma_1, \Gamma_2, 0) = \sigma_r(\varphi, \Gamma_1, 0, 0) + \\ + \int_0^{\Gamma_2} (\Gamma_2 + \gamma_0^b)R_0^b d\Gamma_2 + \int_0^{\Gamma_2} (\Gamma_1 + \gamma_0^a)f_0 d\Gamma_2. \quad (30)$$

Чтобы вывести приращение $\Delta\sigma_r \equiv \sigma_r(\varphi, \Gamma_1, \Gamma_2, 0) - \sigma_r(\varphi, 0, 0, 0)$ далее представим его в виде

$$\Delta\sigma_r = \Delta_1 + \Delta_2. \quad (31)$$

где с учетом (30)

$$\Delta_1 \equiv \sigma_r(\varphi, \Gamma_1, \Gamma_2, 0) - \sigma_r(\varphi, \Gamma_1, 0, 0) = \\ = \int_0^{\Gamma_2} (\Gamma_2 + \gamma_0^b)R_0^b d\Gamma_2 + \int_0^{\Gamma_2} (\Gamma_1 + \gamma_0^a)f_0 d\Gamma_2, \quad (32)$$

$$\Delta_2 \equiv \sigma_r(\varphi, \Gamma_1, 0, 0) - \sigma_r(\varphi, 0, 0, 0). \quad (33)$$

Приращение величины Δ_2 в (33) по аргументу Γ_1 выполняется при $\Gamma_2 = 0$, т.е. в отсутствие адсорбции частиц “в”, что сильно облегчает вывод величины Δ_2 для частных моделей адсорбционного слоя. Для вывода Δ_2 далее примем условие (1в) при однокомпонентной адсорбции частиц “а”, т.е. при $\Gamma_2 = 0$. Это условие позволяет воспользоваться представлением величины Δ_2 при $\vartheta = 0$ согласно [12] в виде

$$\Delta_2|_{\vartheta=0} \equiv \sigma_r(\varphi, \Gamma_1, 0, 0) - \sigma_r(\varphi, 0, 0, 0) = \\ = -\int_0^{\Gamma_1} \Gamma_1 \frac{\partial \ln A_1(\Gamma_1, 0)}{\partial \Gamma_1} d\Gamma_1 + z_a \Gamma_1, \quad (34)$$

где z_a – функция-параметр, соответствующий случаю $\Gamma_2=0$ по теории [12] и при $\vartheta = 0$ равен выражению (1а), а функция A_1 в (34) задается в (14а) и может быть определена экспериментально по изотерме индивидуальной адсорбции частиц “а” на недеформированной и электронной твердой поверхности. Либо построена феноменологически.

Для семантического удобства в [16] был введен критерий эффекта Ребиндера в виде

$$\bar{\Delta}\sigma \equiv -\Delta\sigma_r, \quad (35)$$

который имеет положительное ($\bar{\Delta}\sigma > 0$) значение, если вследствие адсорбции происходит разупрочнение твердой поверхности или облегчение ее деформации при тех же силовых нагрузках. А при $\bar{\Delta}\sigma < 0$ имеет место, наоборот, упрочнение твердой поверхности разрушаемого тела после адсорбции, что может приводить к повышению износа инструментов разрушения твердой поверхности.

Используя обозначение $\bar{\Delta}\sigma$ (35) из (31)–(33) найдем

$$\begin{aligned} \bar{\Delta}\sigma \Big|_{\vartheta=0} &\equiv -\Delta_1 \Big|_{\vartheta=0} - \Delta_2 \Big|_{\vartheta=0} = \sigma_r(\varphi, \Gamma_1, 0, 0) - \\ &- \sigma_r(\varphi, \Gamma_1, \Gamma_2, 0) + \sigma_r(\varphi, 0, 0, 0) - \\ &- \sigma_r(\varphi, \Gamma_1, 0, 0) = -\int_0^{\Gamma_2} (\Gamma_2 + \gamma_0^b) R_0^b d\Gamma_2 - \int_0^{\Gamma_1} (\Gamma_1 + \\ &+ \gamma_0^a) f_0 d\Gamma_1 + \int_0^{\Gamma_1} \Gamma_1 \frac{\partial \ln A_1(\Gamma_1, 0)}{\partial \Gamma_1} d\Gamma_1 - z_a \Gamma_1. \quad (36) \end{aligned}$$

Формула величины $\bar{\Delta}\sigma$ в (36) может быть уточнена, применяя в ней равенство для функции R_0^a , выведенное в принятых условиях в [13],

$$R_0^a = -\frac{\partial \ln A_1(\Gamma_1, \Gamma_2)}{\partial \Gamma_1}, \quad (37)$$

а для функции f_0 формулу (24), параметр z_a при этом определяется в (1а)

Чтобы реализовать в (31) предельный переход к случаю однокомпонентной адсорбции, например, компонента “а”, достаточно положить в (31) $\Gamma_2 = 0$. Тогда первые два интегральные операторы очевидно обратятся в нуль, а третий от Γ_2 не зависит по определению

С учетом (36), (32), (33) из (31) найдем

$$\bar{\Delta}\sigma \Big|_{\substack{\Gamma_2=0 \\ \vartheta=0}} \equiv \int_0^{\Gamma_1} \Gamma_1 \frac{\partial \ln(\Gamma_1, 0)}{\partial \Gamma_1} d\Gamma_1 - z_a \Gamma_1, \quad (38)$$

что совпадает со значением величины $\bar{\Delta}\sigma_{\vartheta=0}$ при однокомпонентной адсорбции частиц “а”, получаемой из (1) и впервые выведенной в [12] также при условии (1в) и при конечных ϑ .

Построение функции $\bar{\Delta}\sigma_{\vartheta=0}$ в зависимости от c_1 или c_2 неизбежно будет использовать уравнения изотерм компонент “а” и “в” [3]

$$B_1 c_1 \exp\left\{ \int_{\varphi_0}^{\varphi} \varepsilon_1^a d\varphi \right\} = A_1(\Gamma_1, \Gamma_2), \quad (39)$$

$$B_2 c_2 \exp\left\{ \int_{\varphi_0}^{\varphi} \varepsilon_1^b d\varphi \right\} = A_2(\Gamma_1, \Gamma_2).$$

Из (39) следует, что наиболее эффективными, т.е. влияющими, являются параметры $B_1, B_2, \varepsilon_1^a, \varepsilon_1^b$.

Наличие у функции (36) дополнительных параметров, прибавляемых изотермой адсорбции частиц “b” (14b), позволяет ставить в будущем вопрос о поиске условий, при которых оценка $\bar{\Delta}\sigma \Big|_{\vartheta=0}$ (36) может значительно прирасти даже для малых значений Γ_2 . Что позволит подвинуть по оси концентрации c_1 точку максимального или экстремального значения области избирательности эффекта Ребиндера малыми добавками второго компонента адсорбции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованием уравнений совместности при термодинамическом описании двухкомпонентной равновесной адсорбции из жидкости на твердой поверхности в случае модели Фрумкина поверхностного слоя выведено аналитически выражение термодинамической оценки приращения поверхностного натяжения межфазного слоя как функции четырех параметров равновесного состояния: двух поверхностных плотностей адсорбций обоих компонентов (частиц “а” и частиц “в”), потенциала электрического поля в тонком межфазном слое твердая поверхность/жидкость, и малая величина деформации этой поверхности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ребиндер П.А. Сборник докладов на VI съезде физиков. М.: ОГИЗ. 1928 г. С. 29.
2. Ребиндер П.А., Шрейнер Л.А., Жигач К.Д. Понижители твердости в бурении. М., Л.: АН СССР. 1944. 199 с.
3. Попов С.М. // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. 2015. № 8. С. 49.
4. Ребиндер П.А., Шукин Е.Д. // Успехи физических наук. 1972. Т. 108. Вып. 1. С. 3.
5. Михайлов Н.Н., Попов С.Н. // Вестник ЦКР Роснедра. 2015. № 3. С. 17.
6. Латышев О.Г. Разрушение горных пород. М.: Теплотехника. 2007. 672 с.
7. Евсеев В.Д. // Бурение и нефть. 2010. № 9. С. 16.

8. *Подгаецкий Э.М.* // Электрохимия. 1999. Т. 35. С. 528.
9. *Подгаецкий Э.М.* // Электрохимия. 2005. Т. 41. С. 20.
10. *Фрумкин А.Н.* // Тр. хим. ин-та им. Л. Я. Карпова. Т. 4. С. 56. Т. 5. С. 3.
11. *Подгаецкий Э.М.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2013. Т. 49. С. 155.
12. *Подгаецкий Э.М.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2014. Т. 50. № 4. С. 339.
13. *Подгаецкий Э. М.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2023. Т. 59. С. 353.
14. *Подгаецкий Э.М.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2016. Т. 52. С. 237.
15. *Боярская Ю.С., Грабко Д.З., Кац М.С.* Физика процессов микроиндентирования. Кишинев. 1986. Изд. Штиница, 293 с.
16. *Подгаецкий Э.М.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53. С. 572.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 539.61, 539.4.011.1

АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА МАЛОЙ КАПЛИ НА ЧАСТИЧНО СМАЧИВАЕМОЙ ПОВЕРХНОСТИ

© 2024 г. С. Ш. Рехвиашвили^{a,*}, А. А. Сокуров^a, З. В. Мурга^b

^a Институт прикладной математики и автоматизации
КБНЦ РАН, Нальчик, 360000, Россия

^b Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина, Москва, 119071, Россия,
*e-mail: rsergo@mail.ru

Поступила в редакцию 02.04.2023 г.

После доработки 07.01.2024 г.

Принята к публикации 20.11.2024 г.

В рамках новой теоретической модели проанализированы адгезионные свойства малой капли, лежащей на частично смачиваемой поверхности твердого тела (краевой угол смачивания $\theta < \pi/2$). Применены парный межатомный потенциал Леннарда–Джонса и континуальное приближение для взаимодействующих атомов. Выведены формулы для потенциальной энергии взаимодействия капли с подложкой и удельной работы адгезии, а также сформулировано условие механической устойчивости капли. Численные расчеты, выполненные для системы Pb (малая капля) – Fe (подложка), качественно согласуются с результатами молекулярно-динамического моделирования.

Ключевые слова: малая капля, островковые пленки, удельная работа адгезии, механическая устойчивость, континуальное приближение, парное межатомное взаимодействие

DOI: 10.31857/S0044185624050044, EDN: MTYZUE

ВВЕДЕНИЕ

Малые капли и атомные кластеры уже давно стали традиционными объектами для изучения размерных явлений методами молекулярно-динамического моделирования, Монте-Карло [1, 2] и классической термодинамики [3–9]. Практический интерес к этим объектам связан, в частности, с актуальными вопросами создания таких нанодисперсных систем, как островковые металлические и полупроводниковые пленки [10]. Как известно, островковые пленки могут возникать по механизму Вольмера–Вебера при достаточно слабых силах связи (в основном за счет сил Ван-дер-Ваальса) между подложкой и пленкой, а также при низкой поверхностной энергии материала подложки и высокой поверхностной энергии материала пленки. Для островковых пленок важную

роль играют температурные, барические и размерные зависимости поверхностных явлений и фазовых переходов [11]. Отдельное внимание в исследованиях всегда уделяется смачиванию и растеканию. Эти процессы рассматриваются как результат взаимодействия твердой и жидкой фаз; они охватывают обширную совокупность как фундаментальных, так и технологических процессов. В определенной степени близкими по тематике являются аэрозольное нанесение лакокрасочных материалов и холодное газодинамическое напыление металлов. В обоих случаях формированию сплошного покрытия предшествуют отдельные малые капли и частицы на поверхности подложки.

В настоящей статье предлагается новая теоретическая модель малоразмерной капли на частично смачиваемой гладкой поверхности. Проводится расчет удельной работы

адгезии капли с учетом параметров межатомного взаимодействия и формулируется условие перехода от частичного смачивания к полному смачиванию поверхности. В качестве основы используется аддитивное континуальное приближение для взаимодействующих атомов [12, с. 48]. В рамках данного приближения предполагается, что атомы капли и подложки равномерно распределены по своим объемам. Кроме того, считается, что в системе не происходит процесс взаимного растворения материалов. В континуальном приближении вычисляются как силы притяжения, так и силы отталкивания. Это допускается по следующим причинам [13]. Во-первых, для сил отталкивания получаются быстросходящиеся интегралы. С точки зрения физики это учитывает тот факт, что силы отталкивания действуют в очень малой области пространства. Во-вторых, в континуальном приближении имеется возможность учесть “мягкость” сил отталкивания. Аналогичные подходы используются при расчетах упругих характеристик нанобъектов [14].

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Рассмотрим каплю неполярной жидкости в форме сферического сегмента на плоской и атомарно гладкой поверхности твердого тела. Краевой угол смачивания $\theta < \pi/2$. Парный потенциал взаимодействия между атомами капли и подложки зададим в форме Леннарда–Джонса

$$\varphi(r) = D \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right], \quad (1)$$

где D – глубина потенциальной ямы, r_0 – равновесное расстояние между атомами. Энергия взаимодействия внешнего атома с полубесконечной подложкой равна

$$u_A(z) = n_1 \int \varphi dV = 2\pi n_1 \int_z^\infty \varphi(r) (r^2 - rz) dr, \quad (2)$$

где n_1 – объемная концентрация атомов подложки (м^{-3}), z – расстояние от атома до поверхности подложки. Подставляя (1) в (2) и выполняя интегрирование, находим

$$u_A(z) = \frac{u_0}{2} \left[\left(\frac{z_0}{z} \right)^9 - 3 \left(\frac{z_0}{z} \right)^3 \right],$$

$$u_0 = \frac{10}{9} \pi n_1 D z_0^3, \quad z_0 = \frac{r_0}{\sqrt[6]{5}}. \quad (3)$$

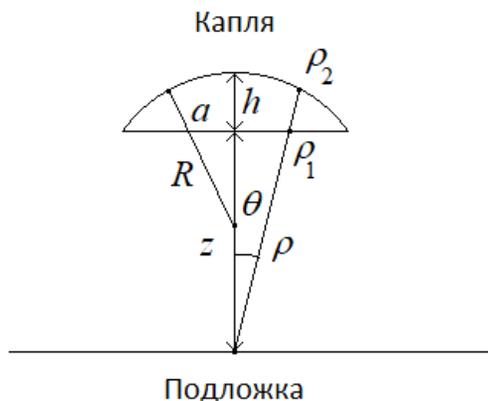


Рис. 1. Капля над подложкой.

Потенциал взаимодействия сферического сегмента с подложкой (рис. 1) записывается в виде

$$u(z) = n_2 \int u_A dV = 2\pi n_2 \int_0^{\arctg(a/z)} \sin(\theta) d\theta \int_{\rho_1(z,\theta)}^{\rho_2(z,\theta)} u_A(r \cos(\theta)) r^2 dr, \quad (4)$$

$$\rho_1(z, \theta) = \frac{z}{\cos(\theta)},$$

$$\rho_2(z, \theta) = (h + z - R) \cos(\theta) + \sqrt{R^2 - (h + z - R)^2 \sin^2(\theta)},$$

где n_2 – объемная концентрация атомов капли (м^{-3}), z – расстояние между каплей и подложкой, a и h – радиус основания и высота капли, которые связаны между собой соотношением: $a = \sqrt{h(2R - h)}$. Чтобы проинтегрировать (4), сделаем замену $x = \cos(\theta)$. Далее запишем

$$dx = d(\cos(\theta)) = -\sin(\theta) d\theta,$$

$$\rho_1(z, x) = \frac{z}{x},$$

$$\rho_2(z, x) = (h + z - R)x + \sqrt{R^2 - (h + z - R)^2 (1 - x^2)}.$$

С учетом этого из (4) находим

$$u(z) = 2\pi n_2 \int_{\frac{z}{\sqrt{z^2+a^2}}}^1 \frac{z}{x} dx \int_{\rho_1(z,x)}^{\rho_2(z,x)} u_A(xr) r^2 dr. \quad (5)$$

Внутренний интеграл в (5) вычисляется элементарно. В итоге получается следующая формула

$$u(z) = \frac{10}{3} \pi^2 n_1 n_2 D z_0^6 \int_0^1 \frac{z}{\sqrt{z^2 + a^2}} f(z, x) dx, \quad (6)$$

$$f(z, x) = \frac{1}{18x^9} \left[\left(\frac{z_0}{\rho_1(z, x)} \right)^6 - \left(\frac{z_0}{\rho_2(z, x)} \right)^6 \right] + \frac{1}{x^3} \ln \left(\frac{\rho_1(z, x)}{\rho_2(z, x)} \right).$$

Интеграл в (6) не выражается через элементарные функции, но достаточно просто рассчитывается численными методами, например методом Ромберга, который сочетает в себе высокую точность с простотой метода трапеций [15].

Теперь требуется отыскать равновесную конфигурацию системы. Равновесное расстояние z_d , на котором капля “зависает” над подложкой, и удельная работа адгезии капли W с подложкой определяются из уравнений

$$\left(\frac{\partial u(z)}{\partial z} \right)_{z=z_d} = 0, \quad (7)$$

$$W = - \frac{u(z_d)}{\pi h (2R - h)}. \quad (8)$$

Уравнение (7) решается численно методом касательных. Заметим, что с другой стороны имеет место хорошо известное уравнение Дюпре

$$W = \sigma_s + \sigma_l - \sigma_{sl}, \quad (9)$$

где σ_s и σ_l – поверхностные энергии подложки и капли, σ_{sl} – межфазная энергия на границе раздела “твердое тело – жидкость”. Уравнения (7), (9) могут быть использованы для теоретического определения σ_{sl} .

Предлагаемую модель можно применить для предсказания полного смачивания поверхности подложки. В отсутствие растворения естественно предположить, что полное смачивание происходит, когда давление в капле, создаваемое силами межатомного притяжения со стороны подложки, будет равно или превысит лапласовское давление. В этом случае капля гарантировано утратит свою сферическую форму и, как следствие, растечется по поверхности подложки. Соответствующее условие записывается в виде

$$\frac{2\sigma_l}{R} \leq \frac{F_{att}(z_d)}{\pi h (2R - h)}, \quad (10)$$

где $F_{att}(z_d)$ – сила притяжения капли к подложке при $z = z_d$, рассчитываемая из (6) путем дифференцирования дисперсионной составляющей по переменной z . Правая часть неравенства (10) в некотором смысле аналогична расклинивающему давлению, которое подробно анализировал в своих работах Б.В. Дерягин (см., например, [16, с. 30–35]). Сходство заключается в том, что рассматриваемое давление возникает из-за сил межатомного взаимодействия и является избыточным по отношению к внешнему атмосферному давлению. Решая неравенство (10), определяем область допустимых значений высоты капли. При заданном R из (10) вычисляется предельное значение h , меньше которого для капли быть не может.

Таким образом, формулы (6)–(8) и (10) представляют собой математическую модель капли. Численные расчеты в ее рамках проводились для металлической системы Pb (малая капля) – Fe (подложка), которая часто рассматривается в связи с теплофизическими процессами в ядерных реакторах [17]. Параметры парного потенциала рассчитывались согласно правилу комбинирования Лоренца-Бертло [1, с.29] по данным работы [18]: $D / k_B = 4065$ К и $r_0 = 0.3091$ нм. Объемная концентрация атомов железа $n_1 = 8.49 \cdot 10^{26}$ м⁻³; поверхностное натяжение и объемная концентрация атомов свинца при температуре плавления $\sigma = 0.445$ Н/м и $n_2 = 3.1 \cdot 10^{26}$ м⁻³ [19,20].

Результаты расчетов представлены на рис. 2,3. При частичном смачивании с уменьшением размеров капель их адгезионные свойства должны усиливаться. Это объясняется увеличением вклада дисперсионных сил притяжения, действующих между каплей и подложкой. Расчеты показывают, что малые свинцовые капли высотой менее 1 нм на железной подложке перестают быть устойчивыми и должны растекаться по поверхности. Капли или частицы такого размера, по-видимому, не могут быть основой металлической пленки с отчетливой островковой структурой. Данные выводы качественно согласуются с результатами работы [17], в которой методом молекулярной динамики исследовались устойчивые малые капли, высота которых в несколько раз превышала найденное здесь предельное значение. Вместе с этим следует отметить, что при малых значениях высоты капли возможно образование метастабильных кластерных структур [1, с. 117].

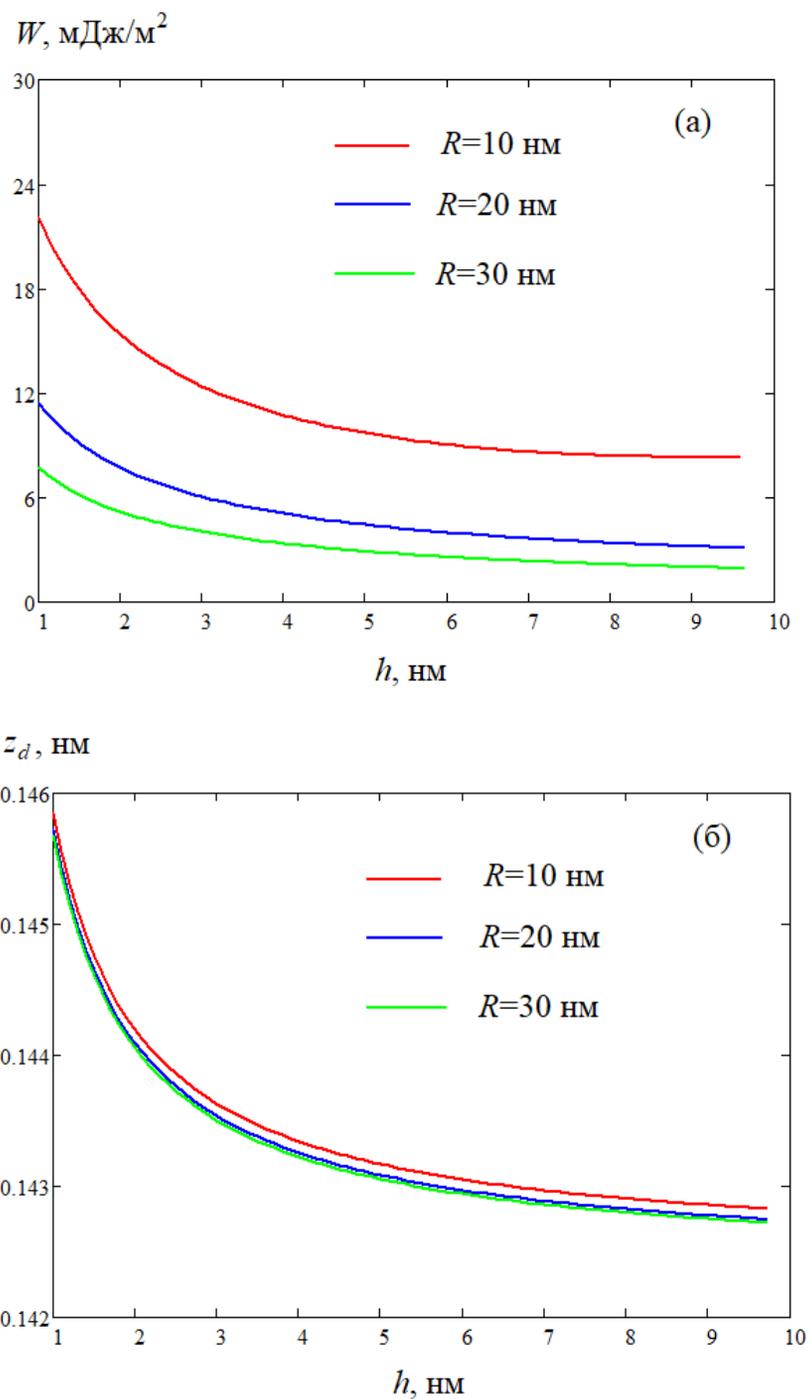


Рис. 2. Зависимость удельной работы адгезии (а) и равновесного расстояния (б) для свинцовой капли на железной подложке от высоты капли при различных значениях радиуса.

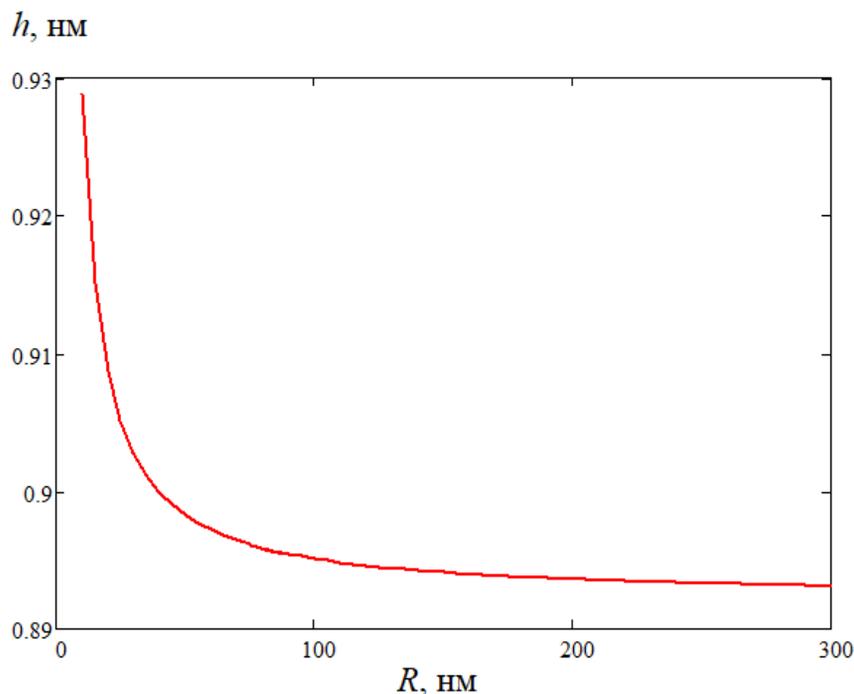


Рис. 3. Зависимость предельной высоты свинцовой капли на железной подложке от ее радиуса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования межфазных свойств, смачивания и растекания малых капель на поверхностях твердых тел чрезвычайно важны как для развития фундаментальных основ физики и химии поверхностных явлений, так и для различных практических приложений. При этом одним из ключевых моментов является моделирование и расчет размерных зависимостей термодинамических параметров, в частности химического потенциала, поверхностной энергии, температуры и теплоты фазовых переходов. В данной работе предложена и реализована новая теоретическая модель малой капли, лежащей на частично смачиваемой плоской поверхности твердого тела. В рамках этой модели удается в аналитическом виде воспроизвести размерные зависимости для равновесной удельной работы адгезии капли и равновесного расстояния “капля–подложка”, а также определить условия механической устойчивости капли и, соответственно, перехода растекания. Показано, что с уменьшением размера капли на неполностью смачиваемой поверхности ее адгезионные свойства и способность к растеканию усиливаются, что согласуется с имеющимися в настоящее время представлениями

[11]. В части расчета удельной работы адгезии модель применима не только для малой капли, но и для эквивалентной по форме твердой частицы на поверхности твердого тела.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают искреннюю признательность профессору Сяоминь Ву (Xiaomin Wu) за ценный комментарий по вопросу о смачивании железной подложки малой свинцовой каплей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pum. M.* Наноконструирование в науке и технике. Введение в мир нанорасчета. Ижевск: Регулярная и хаотическая динамика, 2005. 160 с.
2. *Neimark A.V., Vishnyakov A.* Monte Carlo simulation study of droplet nucleation // *J. Chem. Phys.* 2005. V. 122. № 17. P. 174508. <https://doi.org/10.1063/1.1888389>
3. *Татьяненко Д.В., Щекин А.К.* Малые капли при нуклеации на частично смачиваемой подложке: линейное натяжение и адсорбция // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов.* 2009. № 1. С. 116–129.

4. *Татьяненко Д.В., Шекин А.К.* Зависимость линейного натяжения и краевого угла сидячей капли от размера капли // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2010. № 2. С. 149–164.
5. *Матюхин С.И., Фроленков К.Ю.* Форма капель жидкости, помещенных на твердую горизонтальную поверхность // Конденсированные среды и межфазные границы. 2013. Т. 15. № 3. С. 292–304.
6. *Рехвиашвил С.Ш., Киштикova Е.В.* Поверхностное натяжение, линейное натяжение и краевой угол смачивания малой капли в изотермических условиях // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2014. Т. 50. № 1. С. 3–7. <https://doi.org/10.7868/S0044185614010112> [пер. *Rekhviashvili S. Sh., Kishtikova E. V.* The surface and the linear tension and the contact angle of a small drop under isothermal conditions // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2014. V. 50. № 1. P. 1–4. <https://doi.org/10.1134/S2070205114010110>]
7. *Rekhviashvili S. Sh., Sokurov A.A.* Modeling of sessile droplet with the curvature dependence of surface tension // Turkish Journal of Physics. 2018. V. 42. № 6. P. 699–705. <https://doi.org/10.3906/fiz-1807-26>
8. *Татьяненко Д.В., Шекин А.К.* Термодинамический анализ вкладов адсорбции и линейного натяжения в краевой угол малых сидячих капель // Коллоидный журнал. 2019. Т. 81. № 4. С. 517–531. <https://doi.org/10.1134/S0023291219030157> [пер. *Tatyanenko D.V., Shchekin A.K.* Thermodynamic analysis of adsorption and line-tension contributions to contact angles of small sessile droplets // Colloid Journal. 2019. V. 81. № 4. P. 455–468. <https://doi.org/10.1134/S1061933X19030153>]
9. *Русанов А.И.* Температурная зависимость краевого угла жидкости на деформируемой твердой поверхности // Коллоидный журнал. 2020. Т. 82. № 5. С. 611–617. [пер. *Rusanov A.I.* Temperature dependence of liquid contact angle at a deformable solid surface // Colloid Journal. 2020. V. 82. № 5. P. 567–572. <https://doi.org/10.1134/S1061933X20050142>]
10. *Сидорова С., Колесник Л.* Моделирование процесса формирования островковых тонких пленок // Наноиндустрия. 2016. № 3. С. 65–70.
11. *Dukarov S., Kryshstal A., Sukhov V.* Surface energy and wetting in island films. In book: Wetting and Wettability. Chapter 7. Ed. M. Aliofkhaezai. Rijeka: Intech. 2015. P. 169–206. <https://doi.org/10.5772/60900>
12. *Барааш Ю.С.* Силы Ван-дер-Ваальса. М.: Наука. 1988. 334 с.
13. *Рехвиашвили С.Ш., Бухурова М.М.* Устойчивость углеродной нанолуковицы в контакте с графитовой подложкой // Письма в ЖТФ. 2019. Т. 45. № 12. С. 9–11. <https://doi.org/10.21883/PJTF.2019.12.47909.17794> [пер. *Rekhviashvili S. Sh., Bukhurova M.M.* Stability of a carbon nano-onion in contact with a graphite substrate // Technical Physics Letters. 2019. V. 45. № 6. P. 591–593. <https://doi.org/10.1134/S1063785019060294>]
14. *Фомин В.М., Филиппов А.А.* Методы исследования упругих характеристик нанообъектов (обзор) // Физическая мезомеханика. 2020. Т. 23. № 5. С. 5–19. <https://doi.org/10.24411/1683-805X-2020-15001> [пер. *Fomin V.M., Filippov A.A.* A Review of Methods for Studying the Elastic Characteristics of Nanoobjects // Physical Mesomechanics. 2021. V. 24. № 2. P. 117–130. <https://doi.org/10.1134/S1029959921020016>]
15. *Мысовских И.П.* Лекции по методам вычислений. С.-П.: Санкт-Петербургский государственный университет, 1998. 463 с.
16. *Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М.* Поверхностные силы. М.: Наука. 1985. 398 с.
17. *Zhao C., Lin Y., Wu X.* Molecular dynamics study on wetting characteristics of lead droplet on iron surface at high temperatures // Materials Today Communications. 2022. V. 32. P. 103968. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.103968>
18. *Zhen S., Davies G.J.* Calculation of the Lennard-Jones n–m potential energy parameters for metals // Physica Status Solidi (a). 1983. V. 78. №. 2. P. 595–605. <https://doi.org/10.1002/pssa.2210780226>
19. *White D.W. G.* The surface tensions of Pb, Sn, and Pb–Sn alloys // Metall. Mater. Trans. B. 1971. V. 2. P. 3067–3071. <https://doi.org/10.1007/BF02814956>
20. *Passerone A., Sangiorgi R., Caracciolo G.* The surface tension of liquid lead // J. Chem. Thermodynamics. 1983. V. 15. №. 10. P. 971–983. [https://doi.org/10.1016/0021-9614\(83\)90131-3](https://doi.org/10.1016/0021-9614(83)90131-3)

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ
НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 544.543

ИЗОТЕРМЫ АДсорбЦИИ ЭНАНТИОМЕРОВ ЛИМОНЕНА
НА ПОВЕРХНОСТИ ХИРАЛЬНЫХ КРИСТАЛЛОВ
ТРИГЛИЦИНСУЛЬФАТА

© 2024 г. А. С. Швыркова^а, Р. У. Садыков^а, В. Ю. Гуськов^{а,*}

^аФедеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

Уфимский университет науки и технологий

ул. Заки-Валиди, 32, г. Уфа, 450076 Россия

* e-mail: guscov@mail.ru

Поступила в редакцию 09.03.2023 г.

После доработки 07.01.2024 г.

Принята к публикации 20.11.2024 г.

Изучена адсорбция энантиомеров лимонена на хиральных кристаллах сегнетоэлектрика триглицинсульфата. Гомохиральные кристаллы были получены в условиях созревания Виедмы. Получены изотермы адсорбции при температуре ниже точки Кюри (при 45°C), выше точки Кюри (100°C), а также ниже точки Кюри после прогрева при 100°C. Построены кривые ван-Деемтера для энантиомеров лимонена на изучаемом образце. Различия в величинах равновесной адсорбции проходили валидацию с помощью t-критерия. Было установлено, что ниже точки Кюри наблюдается различие изотерм адсорбции лимоненов в области нелинейной изотермы адсорбции. При 100°C различий в изотермах не наблюдается. Далее температура колонки опускалась снова до 45°C. Различий также не было. Можно сделать вывод, что кристаллы триглицинсульфата не обладают хиральной памятью, и переход в парафазу приводит к необратимой потере гомохиральности.

Ключевые слова: изотермы адсорбции, ТГС, газовая хроматография, созревание Виедмы, хиральное распознавание

DOI: 10.31857/S0044185624050051, EDN: MTXJAI

ВВЕДЕНИЕ

Объект или серия объектов в n-мерном пространстве называются хиральными, если они не могут быть совмещены с их зеркальным отражением любыми движениями в этом пространстве [1]. Проявления хиральности встречаются в любых естественных науках, от ленты Мебиуса и поляризованного света до спиралей ДНК, растений и даже галактик [2]. Наибольший интерес представляет супрамолекулярная хиральность, как источник возникновения жизни на Земле [3–8]. Одним из проявлений супрамолекулярной хиральности являются хиральные (или энантиоморфные) кристаллы. Такие кристаллы

обычно образуются при кристаллизации хиральных молекул. Однако в некоторых случаях и для ахиральных молекул возможна кристаллизация с хиральной пространственной группой симметрии.

Одним из подобных кристаллов является триглицинсульфат (ТГС). Данное вещество является сегнетоэлектриком – диэлектриком, обладающим спонтанной поляризацией в определенном интервале температур без воздействия внешнего электрического поля. Как сегнетоэлектрик, ТГС используется в пироэлектрических детекторах инфракрасного излучения, в запоминающих устройствах ЭВМ, в температурных стабилизаторах, а также является перспективным

материалом для твердотельной электроники [9, 10]. Их специфические свойства связаны с наличием доменной структуры. Сегнетоэлектрики характеризуются критической температурой (точка Кюри, для ТГС 49°C), выше которой происходит разрушение доменов и переход кристаллов в параэлектрическое состояние. При этом хиральная пространственная группа симметрии $P2_1$ переходит в ахиральную $P2_1/m$ и сегнетоэлектрические свойства теряются [11]. При этом использование эффекта поляризации сегнетоэлектриков под действием внешнего электрического поля может привести к созданию хиральных адсорбентов с регулируемой хиральностью, которую можно будет “переключать” по необходимости. Для этого необходимо предварительно изучить особенности хирального распознавания поверхностью сегнетоэлектрика, а также выяснить, имеет ли место “хиральная память” кристалла при нагреве выше точки Кюри.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования были выбраны кристаллы ТГС, полученные из глицина ($\geq 99\%$, Sigma Aldrich, США, CAS № 56–40–6) и серной кислоты ($\geq 99\%$, АО “Экос – 1”, Россия, CAS № 7664-93-9). Для синтеза ТГС к 50 мл деионизированной воды (полученной на деионизаторе ДВ-10UV (ЦветХром, Дзержинск, Россия)) прибавляли 4,25 мл концентрированной серной кислоты. В полученный раствор при размешивании небольшими порциями добавляли глицин массой 12,15 г. Образовавшийся раствор испарялся при комнатной температуре в чашке Петри. Далее, кристаллы ТГС выращивались при естественном испарении в течение трех недель. Полученные кристаллы сушились до постоянной массы в сушильном шкафу при температуре 100°C.

Кристаллы, получаемые данным способом, не являлись гомохиральными. При кристаллизации ахиральных веществ, даже при образовании кристаллов с хиральной пространственной группой симметрии и кристаллизации в виде хиральных конгломератов, по законам симметрии количество образующихся лево- и правовращающих кристаллов одинаково [12]. Для получения кристаллов только одного вида в работе был применен эффект созревания Виедмы. Данный эффект заключается в полном смещении хирального равновесия в сторону образования кристаллов только одной хиральности, вероятно правой или левой [13, 14]. Для этого

используется интенсивное размешивание. Мешалка мешалки разбивает достигший критического размера кристалл, в результате чего количество центров кристаллизации Р- и М-кристаллов становится различным. Дальнейший автокаталитический процесс приводит к кристаллизации только одного вида хиральных кристаллов.

В работе использовался подход, предложенный изначально самим Кристобалем Виедмой в его ключевой работе 2005 года [13]. Для этого при комнатной температуре готовили насыщенный раствор, состоящий из 20 мл воды, 16,8 мл серной кислоты и 23,17 г глицина. Далее в раствор добавляли 8,1 г измельченного до состояния пудры ТГС. Затем включали размешивание со скоростью 800 об./мин. Перемешивание осуществляли в течение трех дней при комнатной температуре, после чего размешивание выключали, и суспензия далее выдерживалась в течение 3 сут. Далее осадок отфильтровали, и полученные кристаллы сушили в токе азота в течение 48 часов до постоянной массы. Выбор массового соотношения компонентов суспензии был обусловлен необходимостью сделать невозможным растворение кристаллов ТГС. Элементный состав полученных кристаллов определялся на элементном анализаторе ЕМА502, газ-носитель – гелий. Полученные данные: 12,9% азота, 5,4 % углерода, 22,3% водорода, 49,6% кислорода и 9,8% серы – соответствуют триглицинсульфату.

Полученным образцом кристаллов фракции 0,1–0,12 мм заполнялась стальная колонка длиной 50 см. Анализ проводили на газовом хроматографе “Хромос ГХ – 1000” с пламенно – ионизационным детектором. Скорость газа – носителя азота составляла 4–5 мл/мин. Температура испарителя и детектора составляла 200°C. В качестве адсорбатов применяли (R)-(+)-лимонен (97%, Sigma-Aldrich, США, CAS № 5969-27-5) и (S)-(-)-лимонен (96%, Sigma-Aldrich, США, CAS № 5989-54-8). Энантиомеры лимонена были выбраны для определения энантиоселективной способности адсорбентов вследствие их соответствия следующим критериям:

а) отсутствие функциональных групп, способных обеспечить специфические взаимодействия с поверхностью неподвижной фазы;

б) коммерческая доступность энантиомеров с высокой оптической чистотой;

в) сравнительно низкая температура кипения лимоненов (175°–176°C), а также их нахождение в жидком агрегатном состоянии при комнатной температуре.

Объем анализируемого вещества варьировался от 0,5 мкл до 1 мкл. Введение в колонку проб большого объема сопровождалось сильным размыванием пика, в связи с чем адекватная интерпретация хроматограмм становилась невозможной. О достижении квазиравновесного состояния судили по наложению более размытой ветви пиков разной высоты друг на друга.

Удельные удерживаемые объемы энантиомеров рассчитывались по формуле, приведенной в работе [15]. Расчет величины равновесной адсорбции (a , мкмоль/г) и давления адсорбата в газовой фазе (p , Па) проводился по следующим уравнениям [16]:

$$a = \frac{m_a S_{adc}}{m S_{ника}}, \quad (1)$$

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

где m_a — количество вводимого адсорбата, мкмоль; m — масса сорбента в колонке, г; S_{adc} — площадь адсорбции компонента, мм²; $S_{ника}$ — площадь пика адсорбата, мм²; h — высота пика, мм; ω — скорость газа-носителя, мл/с, пересчитанная с учетом различий в температурах

термостата и расходомера. Расчет площади адсорбции выполнялся в зависимости от формы пика согласно [16]. Построенные изотермы адсорбции анализировались на предмет соответствия какому-либо типу по классификации БЭТ, и далее аппроксимировались соответствующим уравнением.

Для установления кинетических особенностей адсорбции энантиомеров на кристаллах ТГС строилась зависимость высоты, эквивалентной теоретической тарелке (H , мм) от линейной скорости подвижной фазы (кривая ван-Деемтера).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены изотермы адсорбции лимоненов ниже точки Кюри (при 45°C). Изотермы могут быть отнесены к III типу по классификации БЭТ, и аппроксимированы уравнением Фрейндлиха. Как видно из рисунка, изотермы адсорбции визуально различаются. Это подтверждается и разницей в значениях констант Фрейндлиха. Так, для R-(+)-лимонена константа Фрейндлиха составляет 3.1 ± 0.3 , в то время как для S-(-)-лимонена она равна 4.0 ± 0.4 . Удельные удерживаемые объемы также различаются:

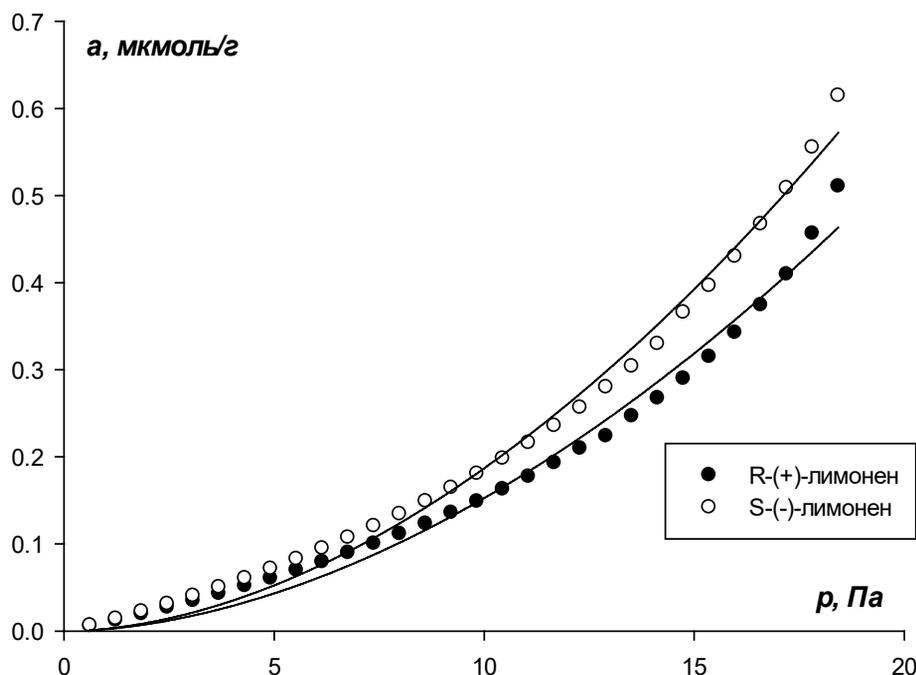


Рис. 1. Изотермы адсорбции лимоненов на поверхности кристаллов ТГС ниже точки Кюри ($T = 45^\circ\text{C}$).

11.37 мл/г для R-(+)-лимонена и 11.74 мл/г для S-(-)-лимонена. Коэффициент энантиоселективности, рассчитанный как отношение удельных удерживаемых объемов, составил 1.03; максимальный коэффициент энантиоселективности, рассчитанный как отношение значений равновесной адсорбции энантиомеров, был равен 1.33.

Для того чтобы установить, различаются ли экспериментальные данные за пределами статистической ошибки, применялся t-критерий Стьюдента. Суть использования t-критерия в случае сравнения данных по адсорбции или удерживаемым объемам энантиомеров заключается в выдвижении нулевой гипотезы о равенстве значений адсорбции энантиомеров при одинаковом давлении паров и предварительном выполнении критерия Фишера/Бартлета. Если экспериментальное значение t-критерия не превышает критический уровень с заданной доверительной вероятности, то нулевая гипотеза выполняется. В этом случае если значения адсорбции равны, и хирального распознавания не наблюдается. В случае превышения критического значения (или, при расчете в программе Excel, если степень значимости ниже критической) различия в величинах адсорбции выходят за пределы статистической погрешности. Это говорит о наличии хирального распознавания. Данный подход был успешно апробирован нами ранее при изучении энантиоселективности кристаллов цитозина [17], а также флороглуцина и гиппуровой кислоты [18].

Результаты обработки экспериментальных значений удельных удерживаемых объемов показали значение $p = 0.00015$ при критической степени значимости $\alpha = 0.05$. Это свидетельствует о том, что параметры удерживания различаются

значимо. Данные по обработке t-критерием значений равновесной адсорбции из приведенной на рис. 1 изотермы (табл. 1) позволили определить область изотермы, в которой адсорбция энантиомеров различается значимо. Из таблицы значений доверительной вероятности следует, что для кристаллов ТГС изотермы различаются при большинстве парциальных давлений. Это свидетельствует о том, что кристаллы исследуемого сегнетоэлектрика способны к хиральному распознаванию в широком диапазоне концентраций. Критический уровень значимости не достигался только в случае давлений 3.1 Па и ниже (первые 5 точек). В этом случае любые различия в адсорбции лежат в пределах погрешности. Данные точки приблизительно соответствуют области Генри – линейной начальной области изотермы, в которой наблюдаются только взаимодействия адсорбат-адсорбент.

Таким образом, в случае ТГС, аналогично ранее изученным образцам, хиральное распознавание наблюдается только за пределами линейной изотермы адсорбции. Механизм супрамолекулярного хирального распознавания требует соответствия в размерах и уровне иерархии между супрамолекулярным хиральным селектором и распознаваемым объектом. В случае адсорбируемых молекул в качестве последнего выступает адсорбционный слой. Его формирование происходит за счет латеральных взаимодействий между адсорбированными молекулами на поверхности кристалла. По этой причине на кристаллах с супрамолекулярной хиральностью распознавание начинается по достижении концентрации адсорбата на поверхности, достаточной для возникновения латеральных взаимодействий [19, 20]. Такая концентрация обычно

Таблица 1. Значения доверительной вероятности p , рассчитанной для пары изотерм лимоненов при 45°C, для различных парциальных давлений (критическая степень значимости $\alpha = 0.05$), а также значение F-критерия ($F_{\text{теор}} = 6.39$)

P, Па	p	F	P, Па	p	F	P, Па	p	F	P, Па	p	F
0.6	0.08	3.05	6.1	0.03	4.92	10.4	0.02	5.24	14.7	0.003	4.48
1.2	0.08	4.90	6.8	0.03	4.77	11.1	0.02	5.41	15.4	0.003	4.57
2.5	0.06	4.22	7.4	0.03	6.05	11.7	0.02	5.09	16.0	0.003	2.71
3.7	0.04	3.89	8.0	0.02	4.41	12.3	0.02	5.12	17.0	0.003	2.81
4.3	0.04	3.47	8.6	0.02	5.24	12.9	0.01	4.93	17.2	0.004	3.15
4.9	0.04	5.44	9.2	0.02	4.95	13.5	0.01	4.66	17.8	0.001	3.28
5.5	0.03	3.79	9.8	0.02	5.44	14.1	0.01	0.82	18.4	0.003	4.31

достигается при переходе от начального линейного участка изотермы адсорбции к нелинейному участку.

Далее колонка была прогрета при температуре 100°C в течение 8 часов. Температура была выбрана заметно выше точки Кюри (49°C), чтобы гарантировать переход кристаллов в парафазу. Затем при этой же температуре была получена изотерма адсорбции лимоненов (рис. 2). Как видно из изотермы, различий в адсорбции энантиомеров не наблюдается. Обработка экспериментальных значений равновесной адсорбции показывает отсутствие различий при всех давлениях адсорбата (табл. 2). Константы Фрейндлиха равны и составляют 1.8 ± 0.3 . Таким образом, при переходе в парафазу хиральность поверхности кристаллов исчезает. Это закономерно и предсказуемо, так как имеются литературные данные о ахиральной пространственной группе симметрии ТГС выше точки Кюри [21].

Однако невозможно предсказать, будет ли способность к хиральному распознаванию восстанавливаться после возвращения кристаллов в сегнетофазу. Это зависит от того, сохраняется ли у кристаллов ТГС “хиральная память”. Для этого после работы при 100°C колонка охлаждалась до 45°C , и были заново получены изотермы

адсорбции. Они приведены на рис. 3. Как следует из изотерм, какие-либо различия в адсорбции исчезли. При этом обе изотермы оказались ближе к точкам S-(-)-лимонена на изотерме до прогрева. Константы Фрейндлиха составили 5.7 ± 0.6 и 5.8 ± 0.7 для R-(+)- и S-(-)-лимонена соответственно. Значения доверительной вероятности t-критерия приведены в табл. 3. Критическая степень значимости не достигается ни при одном значении доверительной вероятности p. На основании полученных данных можно сделать вывод, что при нагреве кристаллов выше точки Кюри способность поверхности кристаллов ТГС к хиральному распознаванию теряется необратимо. Таким образом, кристаллы данного сегнетоэлектрика в реализованных в статье экспериментах не показали способность к хиральной памяти. При переходе из парафазы в сегнетофазу образуется рацемическая смесь кристаллов, не способная проявлять энантиоселективность.

Рост адсорбции для R-(+)-лимонена в результате потери кристаллами гомохиральности свидетельствует о том, что способная распознавать энантиомеры супрамолекулярно хиральная поверхность не увеличивает адсорбцию S-(-)-лимонена, но ухудшает адсорбцию R-(+)-лимонена. Можно предположить, что механизм

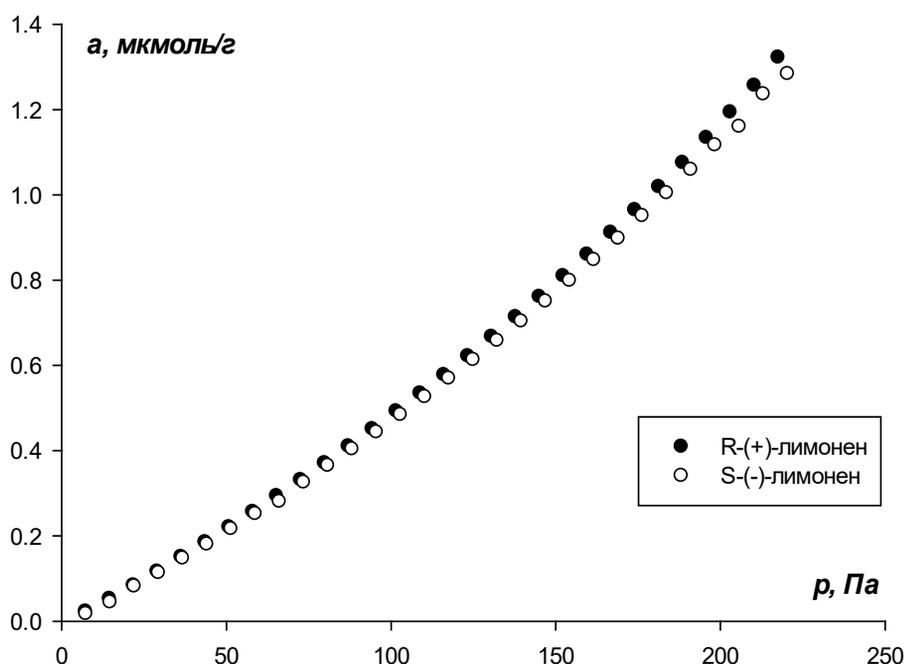


Рис. 2. Изотермы адсорбции энантиомеров лимонена на кристаллах ТГС при температуре 100°C .

Таблица 2. Значения доверительной вероятности p , рассчитанной для пары изотерм лимоненов при 100°C , для различных парциальных давлений (критическая степень значимости $\alpha = 0.05$), а также значение F -критерия. ($F_{\text{теор}} = 6.39$)

P, Па	P	F									
7.3	0.362	0.53	72.5	0.460	3.26	123.3	0.489	3.09	174.0	0.424	3.12
21.8	0.443	0.78	79.8	0.490	3.33	130.5	0.467	4.21	181.3	0.373	2.78
36.3	0.428	0.97	87.1	0.442	3.09	137.8	0.458	3.40	188.5	0.392	2.73
43.5	0.334	2.64	94.3	0.449	4.39	145.0	0.458	3.40	195.8	0.370	1.45
50.8	0.489	3.70	101.5	0.445	3.68	152.3	0.463	3.54	203.0	0.352	5.78
58.0	0.485	4.41	108.8	0.472	4.16	159.5	0.407	3.46	210.3	0.674	6.04
62.3	0.498	3.45	116.0	0.491	3.78	166.8	0.396	3.60	217.5	0.321	5.23

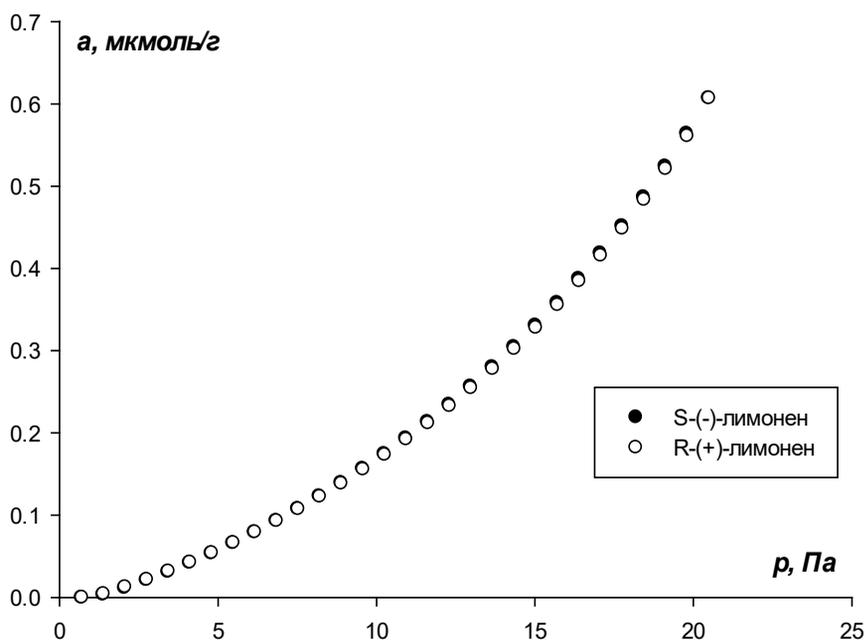


Рис. 3. Изотермы адсорбции энантимеров лимонена на кристаллах ТГС при температуре 45°C после перехода через точку Кюри.

супрамолекулярного хирального распознавания связан с затруднением формирования слоя R-(+)-лимонена на поверхности хиральных кристаллов.

При анализе кривых ван-Деемтера (рис. 4, измерения проводились при 45°C , до перевода кристаллов в парафазу) видно, что на кривых наблюдается только правая ветка.левой ветки кривой, где основной вклад в размывание вносит продольная диффузия, не наблюдается. Это обусловлено низкой температурой измерений — при понижении

температуры минимум кривой ван-Деемтера смещается в область меньших линейных скоростей. Заметно, что кривые энантимеров не совпадают. Кривая R-(+)-лимонена лежит выше S-(-)-лимонена. Следовательно, сопротивление массопереносу при адсорбции R-(+)-лимонена выше: так, для R-(+)-лимонена $C = 13.2 \pm 0.3$, а для S-(-)-лимонена $C = 11.1 \pm 0.5$. Поскольку газ-носитель ахирален, то сопротивление массопереносу в газовой фазе для энантимеров

Таблица 3. Значения доверительной вероятности p , рассчитанной для пары изотерм лимоненов при 45°C, полученных после прогрева колонки при 100°C, для различных парциальных давлений (критическая степень значимости $\alpha = 0.05$), а также значение F-критерия. ($F_{\text{теор}} = 6.39$)

P, Па	P	F									
0.7	0.538	0.93	6.8	0.768	4.19	11.6	0.330	4.88	16.4	0.266	4.24
1.4	0.258	0.22	7.5	0.648	5.44	12.3	0.311	5.60	17.1	0.277	4.11
2.7	0.347	0.41	8.2	0.525	5.19	13.0	0.295	5.19	17.8	0.281	4.15
4.1	0.570	0.66	8.9	0.454	5.43	13.7	0.279	4.64	18.4	0.301	4.49
4.8	0.726	1.11	9.6	0.409	4.33	14.3	0.278	4.27	19.1	0.327	4.76
5.5	0.912	1.89	10.3	0.371	4.84	15.0	0.269	4.28	19.8	0.269	4.83
6.2	0.935	3.06	10.9	0.348	4.65	15.7	0.271	4.20	20.5	0.305	5.27

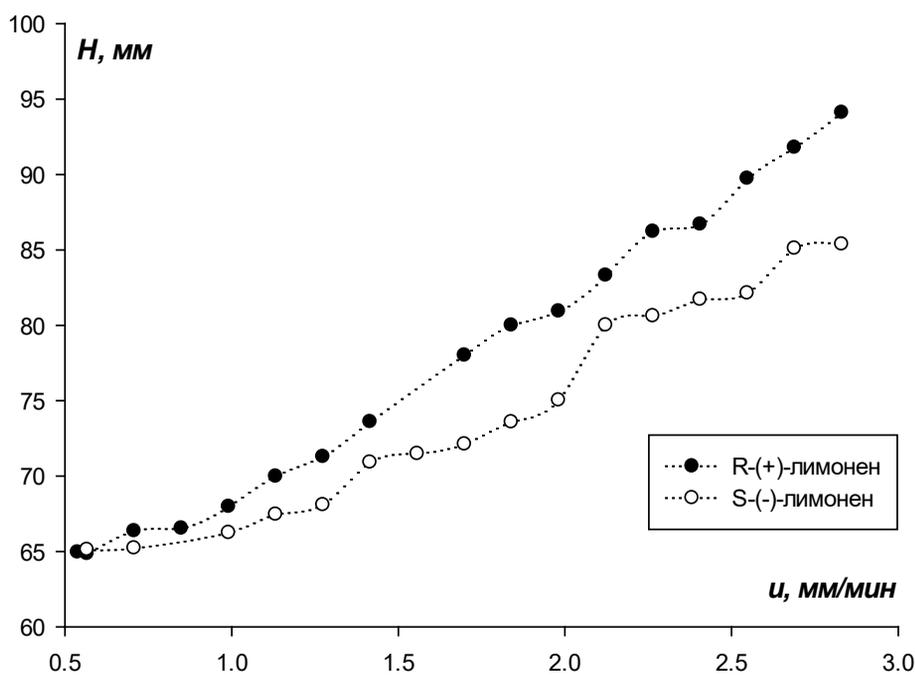


Рис. 4. Кривые ван-Деемтера для энантиомеров лимонена при 45°C.

должно быть одинаковым. Поэтому различие наблюдается в сопротивлении массопереносу при адсорбции на поверхности ТГС. Это коррелирует с ранее выдвинутым предположением, что поверхность ТГС препятствует формированию слоя R-(+)-лимонена. Таким образом, данный эффект проявляется как термодинамически (меньшее количество адсорбированных молекул), так и кинетически (выше сопротивление массопереносу при адсорбции).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, изучение особенностей адсорбции энантиомеров лимонена на хиральных кристаллах ТГС позволило установить, что ниже точки Кюри R-(+)-лимонен адсорбируется слабее и медленнее S-(-)-лимонена. Супрамолекулярно хиральная поверхность изучаемых кристаллов препятствует формированию слоя R-(+)-лимонена. Обнаружено, что кристаллы

ТГС не обладают хиральной памятью — после перехода в парафазу и последующего возвращения в сегнетофазу способность распознавать энантиомеры не восстанавливается.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Viedma C., Coquerel G., Cintas P.* Crystallization of Chiral Molecules // Handbook of Crystal Growth. Elsevier. 2015. С. 952–1002.
2. *Dutta S., Gellman A.J.* // Chem.Soc. Rev. 2017. V. 46. P. 7787–7839.
3. *Blackmond D.G.* // Cold Spring Harb Perspect Biol. 2019. V. 11. P. a032540.
4. *Yang Y., Zhang Y., Wei Z.* // Adv. Mat. 2013. V. 25. P. 6039–6049.
5. *Percec V., Leowanawat P.* // Isr. J. Chem. 2011. V. 51. № 1107–1117. P. 1107.
6. *Davankov V.A.* // Symmetry. 2018. V. 10. P. 749–761.
7. *Davankov V.A.* // Symmetry. 2021. V. 13. P. 1918–1934.
8. *Gus'kov V.Y., Gainullina Y.Y., Suhareva D.A., Sidel'nikov A.V. Kudasheva F.K.* // Int. J. Appl. Chem. 2016. V. 12. № 3. P. 359–373.
9. *Chang J.-M., Batra A.K., Lal R.B.* // J. Cryst. Growth. 1996. V. 158. P. 284–288.
10. *Lal R.B., Batra A.K.* // Ferroelectrics. 1993. V. 142. P. 51–82.
11. Сегнетоэлектрические кристаллы. / Иона Ф. Москва: Мир, 1965. 555 с.
12. *Matsumoto A., Kaimori Y., Kawasaki T., Soai K.* Asymmetric autocatalysis initiated by crystal chirality of achiral compounds // Advances in Asymmetric Autocatalysis and Related Topics / Pályi G. Zucchi C. Elsevier, 2017. С. 337–355.
13. *Viedma C.* // Phys. Rev. Lett. 2005. V. 94. P. 065504.
14. *Sogutoglu L.-C., Steendam R. R. E., Meekes H., Vlieg E., Rutjes F. P. J. T.* // Chem. Soc. Rev. 2015. V. 44. P. 6723–6732.
15. *Гуськов В.Ю., Гуськова М.В., Зарипова А.И., Рамазанова Г.А.* // Журн. физ. химии. 2020. V. 94. № 6. P. 903–909.
16. Газо-адсорбционная хроматография / Киселев А.В., Яшин Я.И. М.: Химия, 1967. 256 с.
17. *Gus'kov Yu.V., Shayakhmetova R.K., Allayarova D. A., Sharafutdinova Y. F., Gilfanova E.L., Pavlova N.I., Garipova G.Z.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2021. V. 23. P. 11968–11979.
18. *Gus'kov V.Y., Gallyamova G.A., Sairanova N.A., Sharafutdinova Y.F., Khalilov L.M., Mukhametzyanov T. A., Zinoviev I.M., Gainullina Y.Y.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2022. V.24. P. 26785–26794.
19. *Gus'kov V.Y., Allayarova D.A., Garipova G.Z., Pavlova I.N.* // New J. Chem. 2020. V.44. P. 17769–17779.
20. *Gus'kov V.Y., Ramazanova G.A., Allayarova D.A., Arslanova A.Z., Yakshibaeva G.R., Khamzina G.K., Dolbinceva E.A.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2020. V. 94. № 11. P. 2331–2336.
21. *Keve E.T., Bye K.L., Whipps P.W., Annis A.D.* // Ferroelectrics. 1971. V. 3. P. 39–48.

УДК 620.193.01:669

О ВЛИЯНИИ ТЕМПЕРАТУРЫ ОКСИДИРОВАНИЯ НА СТРУКТУРУ ТЕРМООКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ-АБСОРБЕРОВ СОЛНЕЧНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ СТАЛИ X18H10T

© 2024 г. В. А. Котенев^{a,*}

^aИнститут физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН
Ленинский просп., 31, Москва, 119071 Россия
*e-mail: m-protect@mail.ru

Поступила в редакцию 25.02.2023 г.

После доработки 07.01.2024 г.

Принята к публикации 22.11.2024 г.

Исследовано влияние температуры оксидирования на состав и структуру покрытий-абсорберов солнечного излучения, полученных термическим оксидированием высокохромистой стали X18H10T при 400°–800°C. Состав и структуру пленок контролировали методами сканирующей электронной микроскопии с рентгеновским зондом и ИК-спектроскопии. Показано, что тонкие термооксидные слои толщиной 400–500 Å, формируемые при оксидировании стали при 500°–700°C, имеют оксид-оксидную композитную структуру, обладают высоким поглощением и выраженным фотоэлектрическим откликом в спектральных областях видимого солнечного излучения. Показано, что эффективность спектрально-селективных покрытий-абсорберов солнечного излучения полученных термическим оксидированием высокохромистой стали X18H10T при 500°–700°C, связана с формированием на поверхности стали двухслойной оксид-оксидной структуры: прилегающего к поверхности стали композитного слоя гранул FeCr_2O_4 в матрице избыточной закиси железа и шпинели переменного состава в матрице внешнего слоя магнетита.

Ключевые слова: температура оксидирования, оксидированные стали, покрытия-абсорберы солнечного излучения, нержавеющая сталь X18H10T, композитный слой

DOI: 10.31857/S0044185624050063, EDN: MTULRO

ВВЕДЕНИЕ

В фотоэлектрических и термоэлектрических генераторах установок солнечной энергетики для увеличения количества поглощаемого света, коллектор покрыт пленочным материалом, который интенсифицирует поглощение как можно большего количества солнечной энергии [1–3]. Одним из методов формирования поглощающих спектрально-селективных коллекторов солнечного излучения является высокотемпературное окисление либо самого модифицируемого металла или сплава одного или нескольких слоев иностранного металла или неметалла, предварительно

нанесенных на подложку модифицируемого металла [4–9]. Сформированные таким образом поверхностные слои представляют собой уникальные микро- и наноструктурные спектрально-селективные оптические объекты. Они могут создаваться как в виде систем поликристаллических или аморфных слоев, так и многофазных поверхностных структур, больше напоминающих переходную приповерхностную область, чем индивидуальную химическую фазу [11–13]. Особый интерес представляют нанокompозиты, получаемый введением металл-оксидного наполнителя в матрицу модифицируемого материала [10]. Это, в свою очередь, кардинально меняет оптические

свойства поверхностного слоя, в ряде случаев приводит к росту его коэффициента поглощения, например, в рамках теорий эффективной среды [14]. Например, было отмечено, что наночастицы окислов железа, формируемые при термоокислении железа и стали, также могут быть использованы как компоненты “сенсбилизаторов” оптического поглощения в композиционных покрытиях на солнечных коллекторах [15–17].

В предыдущей работе [18] было показано, что толстые оксидные слои (1400 Å) с высоким поглощением в широком диапазоне длин волн солнечного излучения, можно сформировать путем термоокисления пластин хромистой стали X18H10T при 800°–900°С. Толстые покрытия, получаемые воздушным окислением железа и стали при таких высоких температурах, обладают невысокой механической прочностью, пористы, могут растрескиваться, осыпаться. Более тонкие наноструктурированные оксидные слои (400–500 Å) с невысоким содержанием окислов хрома, формируемые при окислении стали при 500°–600°С, позволяют получить спектрально-селективное поглощение, достаточное для работы соответствующих фото- и термоэлектрических преобразователей оптического излучения видимого диапазона. Такие слои гораздо более адгезионно прочны, обладают достаточным коэффициентом поглощения и выраженным фотоэлектрическим откликом в спектральных областях видимого солнечного излучения [19].

В данной работе продолжено исследование структуры и состав спектрально-селективных поглощающих покрытий, полученных термическим окислением высокохромистой стали X18H10T при температурах 400°–800°С. Очевидно, выявление причин высокого коэффициента поглощения металлического коллектора с термооксидной пленкой на основе коррозионностойкой хромистой стали позволит разработать новые методы и режимы термоокисления сплавов на основе системы Fe–Cr, приводящие к росту поглощения излучения слоем, тем самым повысить КПД и эксплуатационные свойства стальных коллекторов солнечно-энергетических установок при их эксплуатации в природных и техногенных средах.

ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ И ПОДГОТОВКА ОБРАЗЦОВ

В работе исследовали нержавеющую сталь X18H10T с содержанием легирующих элементов %: С – 0.12; Si – 0.5; Mn – 1.3; Cr – 18.1; Ni – 9.8; Ti – 0.5. Из пластины стали толщиной 2 мм вырезали

образцы размером 5×5 мм. Образцы такого размера выбирались исходя из требования максимально возможной однородности и скорости нагрева при термоокислении, что позволяло избежать образования большого количества макродефектов. Обработка заключалась в последовательной шлифовке с повышением ее качества и финишной механической полировке до околосеркального качества. Непосредственно перед окислением образцы промывали дистиллированной водой и спиртом и высушивали. Термоокисление проводили в печи сопротивления при температуре от 400° до 800°С. После 1 ч окисления образец удаляли из печи (малый размер обуславливал быстрые нагрев и охлаждение).

МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ СТРУКТУРЫ И СОСТАВА ОКСИДИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ

Методы контроля толщины и состава оксидного слоя при термоокислении стального образца описаны подробно в нашей предыдущей работе [18]. Для этого использовались методы ИК-Фурье-спектроскопии диффузного отражения и спектральной RGB-рефлектометрии зеркального отражения [20–23]. Коэффициенты отражения в RGB-рефлектометрии нормировались на исходный (неокисленный) образец.

Для исследования морфологии поверхности в данной работе использовали метод сканирующей электронной микроскопии. Использовался растровый электронно-микроскопический комплекс (РЭМ) с полевым катодом Quanta 650 FEG (FEI, Нидерланды) в режиме детектирования вторичных электронов. На данном комплексе также осуществлялся рентгеноспектральный и энергодисперсионный микроанализ поверхности образцов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены относительные изменения среднего по поверхности образцов нормированного энергетического коэффициента отражения R в спектральных диапазонах R, G, B образцов стали за 1 час окисления с температурой T [18]. Соответствующие разным спектральным диапазонам кривые отражательной способности меняются коррелированно. Минимумы и максимумы сдвинуты с небольшим шагом по шкале температур. Очевидно, это связано с тем, что с ростом длины волны зондирующего излучения от 450 до 650 нм толщина оксида, соответствующая интерференционным максимумам

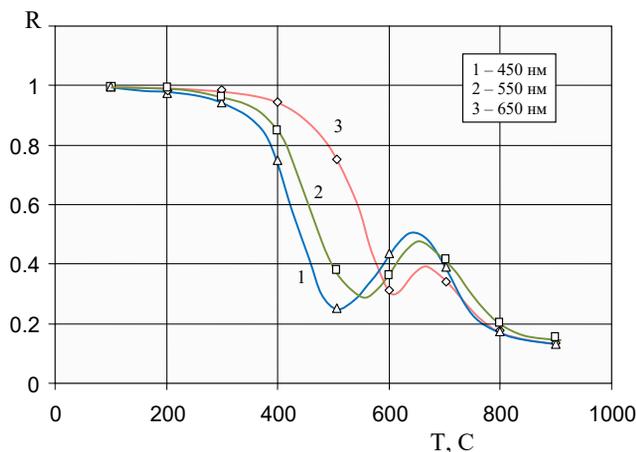


Рис. 1. Относительные изменения среднего по микроучастку, нормированного на исходный образец стали X18H10T энергетического коэффициента отражения R на длинах волн 440 нм, 540 нм, 640 нм за 1 ч окисливания с температурой T .

— минимумам, также растет. Однако, в отличие от теоретических, экспериментально полученные кривые коэффициентов отражения характеризуются меньшими значениями отражательной способности окислированных образцов в минимумах кривых 1, 2, 3 (рис. 1). Это соотносится с результатами работы [22], где селективные поглощающие

слои на ферритной нержавеющей стали были получены путем термического окисления при температурах до 900°C . Оптические характеристики сравнивались с идеальными поверхностями Cr_2O_3 или Fe_2O_3 . Неожиданно повышенный коэффициент поглощения окисленных образцов по мнению авторов был объяснен шероховатыми границами раздела металл-оксид и оксид-газ.

Ранее в работе [23] при исследовании морфологии неоднородного оксидного слоя, образовавшегося на поверхности нержавеющей стали X18H10T за 1 ч окисливания на воздухе (в температурном диапазоне $100^{\circ}\text{--}900^{\circ}\text{C}$) было замечено существенное ускорение окисления начиная с температуры $560^{\circ}\text{--}570^{\circ}\text{C}$ (излом на кривой скорости процесса в координатах Аррениуса), что соответствовало температурной границе начала формирования вюститной фазы при окислении железа и сплавов на его основе [26, 27, 28]. На аналогичной зависимости среднеквадратичного разброса толщины оксида по поверхности металла излом, соответствующий точечным разбросам ускорения окисления был смещен до $520^{\circ}\text{--}540^{\circ}\text{C}$. Следовательно термодинамически обусловленному развитому формированию вюститной фазы (570°C по температурной шкале) предшествовало усиление неоднородности оксидного слоя.

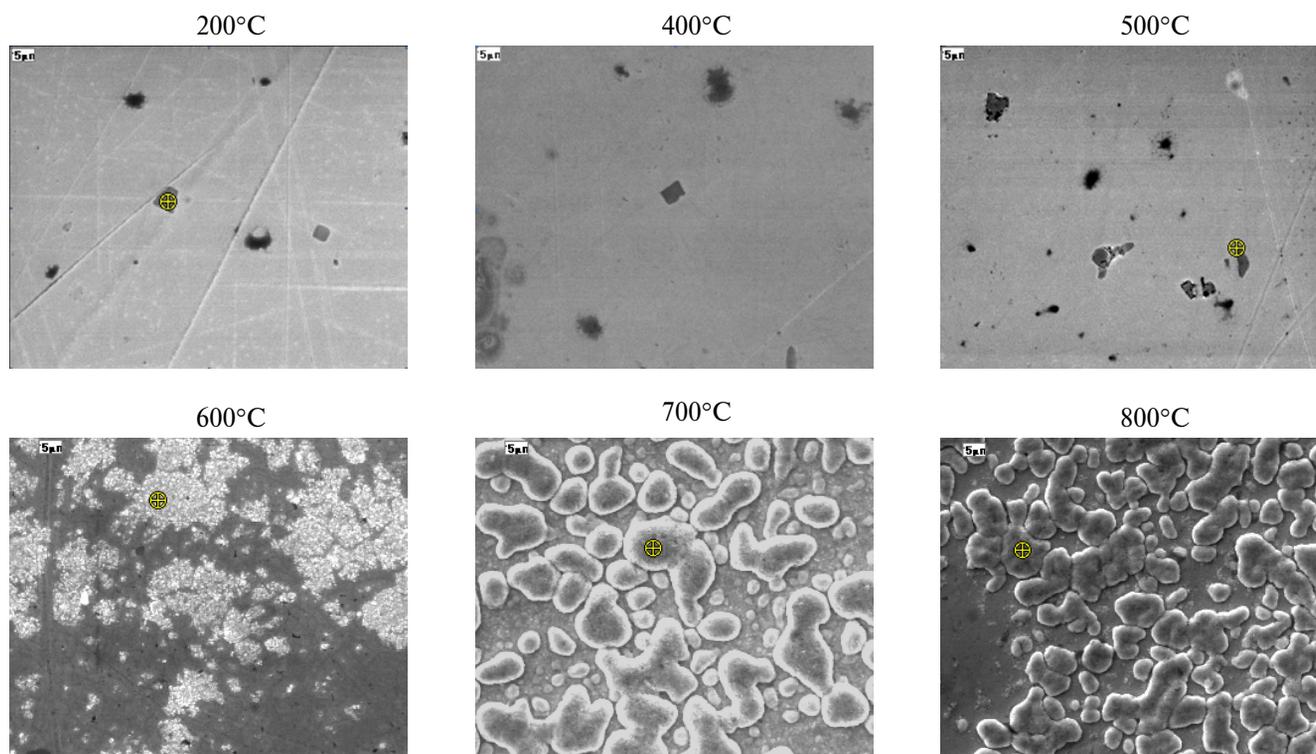


Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения поверхности оксидированного сплава: светлые участки соответствуют толстому слою оксидной фазы, темные участки соответствуют тонкому оксиду.

Очевидно, при подходе к термодинамически обусловленной температуре фазового перехода магнетит-вюстит (570°C) первоначально в отдельных точках оксида (в поверхностных дефектах) при менее высокой температуре (520°C) начинается метастабильное зародышеобразование вюститной фазы, а затем и островковое формирование структуры вюstitа, отражаемое в росте средней толщины и неоднородности оксидного слоя. Это в свою очередь приводит к росту рассеяния и роста коэффициента оптического поглощения слоя [24, 25].

На рис. 2 приведены электронно-микроскопические изображения образцов стали после часовых циклов оксидирования при различных температурах. Видно, что при температурах до 400°C на поверхности регистрируются в основном макродфекты. При температуре 500°C на отдельных участках поверхности регистрируется появление редких мелкозернистых очагов, представляющих очевидно зародыши новой оксидной фазы (что подтверждается энергодисперсионным анализом). С ростом температуры оксидирования (с 500° до 600°C) на различных участках поверхности наблюдается формирование выраженных островков оксидных микрозерен, очевидно за счет тангенциального роста и заполнения имми поверхности.

При температурах оксидирования $600^\circ\text{--}700^\circ\text{C}$ на поверхности регистрируются гранулы, размеры которых простираются от десятков и сотен нм до десятка микрон. В предыдущей статье [18] было предположено, что после оксидирования при

температурах до 600°C окалина состоит из трех слоев: верхнего слоя, состоящего из гематита (Fe_2O_3), среднего слоя магнетита (Fe_3O_4) и нижнего слоя, состоящего из железохромистой шпинели FeCr_2O_4 . Поэтому основываясь на данных SEM, энергодисперсионного анализа и ИК-спектроскопии можно предположить, что зарегистрированные гранулы состоят из фазы шпинели FeCr_2O_4 .

На рис. 3а, 3б приведены соответственно изменение средней по поверхности толщины термооксидного слоя и рассчитанное по данным энергодисперсионного анализа изменение среднего по поверхности оксидных островков содержания кислорода в термооксидном слое с температурой оксидирования T . Точка излома кривой на рис. 3 соответствует температуре примерно $550^\circ\text{--}570^\circ\text{C}$, термодинамически соответствующей началу ускоренного роста оксида, связанному с формированием вюститной фазы, что подтверждается появлением пика 580 см^{-1} в спектре ИК поверхности образца оксидированного при 600°C [18].

Наличие в ИК-спектрах полос $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при 600°C позволяет также заключить о продолжающемся росте гематита. На рис. 4 приведены ИК-спектры диффузного отражения окисленных образцов в зависимости от температуры оксидирования в диапазоне от 400 до 800 см^{-1} . Наиболее интенсивной в спектре является полоса 675 см^{-1} , которую можно отнести к гематиту и частично шпинели. Начиная с 500°C (рис. 4) более явно проявляется полоса 720 см^{-1} , а также увеличивается интегральная интенсивность

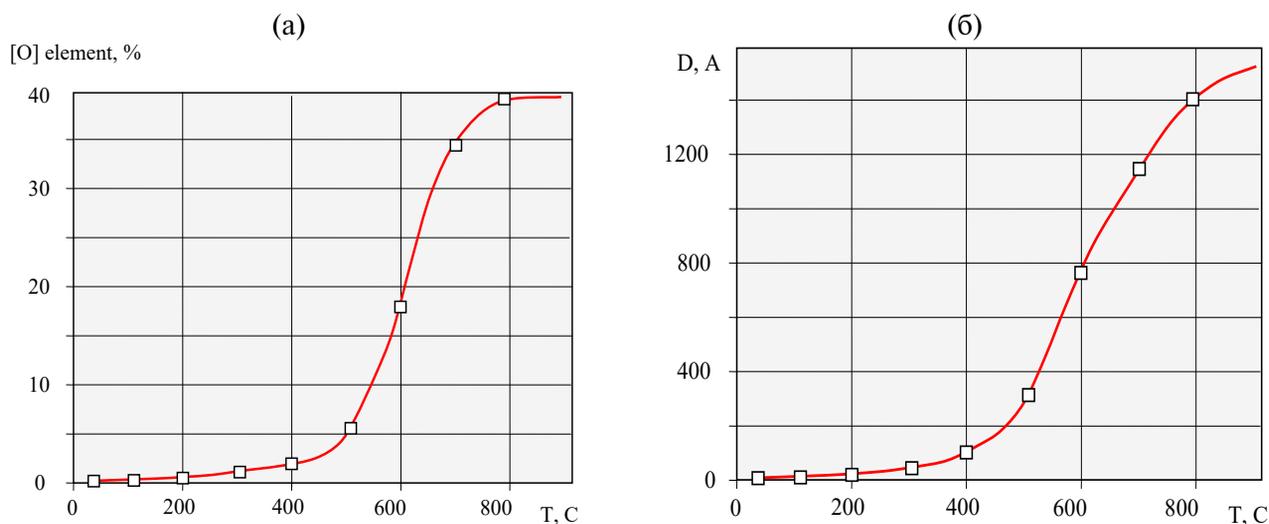


Рис. 3. а – рассчитанное по данным энергодисперсионного анализа изменение среднего содержания кислорода в термооксидном слое с температурой оксидирования T ; б - рассчитанное изменение усредненной по микроучастку поверхности толщины D термооксидного слоя с температурой T за 1 ч. оксидирования.

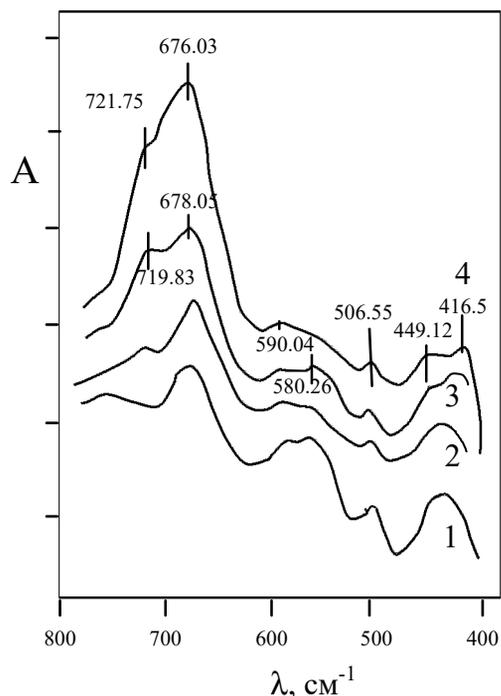


Рис. 4. ИК-спектры стальной пластины, окисленной за 1 ч при различных температурах: 1 – 400°C, 2 – 500°C, 3 – 600°C, 4 – 700°C

дублета в области 720–680 см^{-1} (рис.5). Полоса поглощения 720 см^{-1} характерна для окисла хрома [25]. Из рис. 4 также следует, что в интервале 500°–700°C растет интегральная интенсивность полосы 590 см^{-1} . Данная полоса поглощения отнесена к $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [26]. Полосы 416, 449, 506 и 580 см^{-1} отнесены соответственно Cr_2O_3 , FeCr_2O_4 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}$ [25].

Таким образом, преобладающим компонентом оксидных пленок, образующихся на нержавеющей стали типа X18H10T при 400°–500°C на воздухе, является Fe_2O_3 . При росте температуры до 800°C, на поверхности образуются окислы Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , Cr_2O_3 и хромо-железооксидная шпинель. Доминирующим компонентом пленок, образующихся на поверхности нержавеющей стали при температуре 800°C и выше является Cr_2O_3 , шпинель и двойные окислы железа и хрома [18]. При 600°C также происходит рост подслоя шпинели, что подтверждается ростом полосы хромита FeCr_2O_4 (449 см^{-1}).

Следуя [29, 30] можно предположить следующую модель трансформации структуры оксидного слоя при росте температуры оксидирования стали выше 600°C. Данная модель соответствует полученным в работе данным SEM и ИК-спектроскопии.

При температурах 600°C и выше в первые моменты окисления на поверхности образцов сплава окисляются и железо и хром с образованием фаз Cr_2O_3 и FeO , причем последняя находится в избытке. Оба окисла взаимодействуют друг с другом, формируя распределенный в массе избыточной закиси железа слой **гранул** FeCr_2O_4 (рис. 2).

Через фазу FeO продолжается диффузия железа, в то время как хром оказывается связанным в виде хромита железа на границе металл-оксид. По мере роста толщины слоя FeO рост диффузионных ограничений переноса атомов железа через слой фазы FeO от границы металл-оксид и высокая активность кислорода на границе оксид-газ способствуют переходу FeO на некотором расстоянии от поверхности в магнетит Fe_3O_4 .

Образовавшийся магнетит образует с FeCr_2O_4 соединение типа шпинели – изоморфный однофазный твердый раствор $\text{Fe}(\text{FeCr})_2\text{O}_4$, в котором часть железа уже находится в трехвалентном состоянии. Вблизи находящейся в соприкосновении с атмосферой внешней поверхности пленки уже все железо проявляет максимальную валентность, переходя в Fe_2O_3 и указанная выше смешанная шпинель превращается в смешанную и изоморфную ромбоэдрическую фазу $(\text{FeCr})_2\text{O}_3$.

С ростом температуры и времени окисления растет промежуточный слой шпинельной фазы, в котором содержание хрома увеличивается. В конце концов во внешних областях окислы формируются твердый раствор $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$. Очевидно, внешняя часть интерференционных оксидных пленок полученных при температурах оксидирования более 600°C, состоит из твердого раствора $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$, с ромбоэдрической структурой, а внутренняя в зоне контакта с металлом – из твердого раствора $\text{Fe}(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_4$ с кубической структурой шпинельного типа.

Поскольку такое фазообразование происходит локализованно, формируемая 2-слойная термооксидная пленка характеризуется развитой дефектностью, как морфологической [31], так и, очевидно, электронной [32]. Все это, с учетом интерференции в такой 2-слойной термооксидной пленке (рис. 1), может являться причиной роста ее оптического поглощения в данной температурной области. Очевидно, локализация градиента дефектности по глубине и вдоль поверхности термооксидного слоя при этом реализуется на межфазных границах между фазой обогащенной хромом и фазой обогащенной железом. Связанный с дефектностью оксида выраженный фотоэлектрический отклик в спектральных областях видимого излучения в данной

температурной области подтверждает данный вывод [19].

Описанная 2-слойная модель неоднородно-го термооксидного слоя может быть использована для расчета энергетического коэффициента отражения нержавеющей стали в широких спектральных диапазонах. Для этого подходит разработанная в предыдущей статье модель расчета оптических свойств многослойных пленок.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Эффективность спектрально-селективных покрытий-абсорберов солнечного излучения на основе хромистой стали полученных термическим окислением высокохромистой стали X18H10T при 500°–700°C, связана с термодинамически обусловленным формированием на поверхности стали внутреннего композитного слоя гранул FeCr_2O_4 в матрице избыточной закиси железа и хромо-железооксидной шпинели переменного состава в матрице внешнего слоя магнетита.

БЛАГОДАРНОСТИ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kalogirou S.A.* // Progress in Energy and Combustion Science, 2004, V. 30, № 3, P. 231–295.
2. *Evangelisti Luca, De Lieto Vollaro Roberto, Asdrubali Francesco* // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2019. V. 114. P. 109318.
3. *Ghobadi B., Kowsary F. & Veysi F.* // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2022. V. 58. P. 486–500.
4. *Kennedy C.E.* Review of mid-tohigh-temperature solar selective absorber materials. United States: National Renewable Energy Laboratory. 2002 NREL/TP-520-31267. July.
5. *Boriskina S.V., Ghasemi H. and Chen G.* // Materials Today, 2013, V. 16, № 10. P. 375–386.
6. *Iakobson O.D., Gribkova O.L. & Tameev A.R.* // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2021. V. 57. P. 753–759.
7. *Demirbilek N., Yakuphanoglu F. & Kaya M.* // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2021. V. 57, P. 488–499.
8. *Medina-Almazán, A.L., López-García, N., Marín-Almazo, M. et al.* // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2021. V. 57. P. 723–734.
9. *López-Marino S., et.al.* // Sol.Energy Mater. Sol. Cells. 2014. V. 130. P. 347–53.
10. *Zhorin, V.A., Kiselev, M.R., Vysotsky, V.V. et al.* // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2021. V. 57. P. 52–58.
11. *Kumar D., Singh A., Shinde V. et al.* // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2022. V. 58. P. 999–1010.
12. *Zahra S.t., Syed W.A., Rafiq N. et al.* // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2021. V. 57. P. 321–328.
13. *Roos A., Ribbing C.G., Carlsson B.* // Solar Energy Materials. 1989. V. 18. № 5. P. 233–240.
14. *Azzam R.M.A., Bashara N.M.* Ellipsometry and Polarized Light. North-Holland. Amsterdam. 1977.
15. *Cavas M., Gupta R.K., Al-Ghamdi A.A., Gafer Z.H., El-Tantawy F., Yakuphanoglu F.* // Materials Letters. 2013. V. 105. P. 106–109.
16. *Hwang K.J., Jung S.H., Park D.W., Yoo S.J., Lee J.W.* // Curr.Appl.Phys. 2010. V. 10. C.184.
17. *Daothong S.* // Key Engineering Materials. 2017. V. 766. P. 217–222.
18. *Kotenev V.A.* // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2023. V. 59. № 4. P. 577–586.
19. *Котенев В.А., Зимица Т.Ю.* // Защита металлов. 2002. Т. 38. № 6. С. 640–644.
20. *Беннет Х.Е., Беннет Дж.М.* Прецизионные измерения в оптике тонких пленок . Сб.: Физика тонких пленок. Под ред. Хасса Г., Туна Р.Э. М.: Мир. 1970. Т. 4, С. 7.
21. Прикладная инфракрасная спектроскопия. Под ред. Кендалла Д. М. : Мир. 1970. 376 с.
22. *Valkonen E., Karlsson B.* // Solar Energy Materials. 1982. V. 7. P. 43–50.
23. *Котенев В.А.* // Защита металлов. 2001. Т. 37. № 6. P. 565–577.
24. *Борн М., Вольф Э.* Основы оптики. М.: Наука. 1973. С. 66 . (M.Born, E.Wolf. Principles of optics. Oxford: Pergamon Press. 1968.
25. *Mertens P.P.* // National Association of Corrosion Engineers. 1978. V. 34. № 10. P. 359.
26. *N. Karimi, F. Riffard, F. Rabaste, S. Perrier, R. Cueff, C. Issartel, H. Buscail* // Applied Surface Science. 2008. V. 254. P. 2292–2299.
27. Окисление металлов. Под ред. Ж Бенара. М.: Металлургия. 1968. Т.2. 448 с. (Oxydation des Metaux. Sous la direction de J. Benard. Paris: Gauthier-Villars. 1962. V. 2).
28. *Мровец С., Вербер Т.* Современные жаростойкие материалы. Справочник. М. : Металлургия, 1986. 360 с.
29. *Moreau J.C., Benard J.* // C.R. Acad. Sci. 1953. V. 236. P. 85.
30. *Moreau J.C., Benard J.* // C.R. Acad. Sci. 1953. V. 237. P. 417.
31. *Kotenev V.A.* // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2021. V. 57. P. 1150–1158.
32. *Kotenev V.A.* // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2021. V. 57. P. 1097–1104.

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 544

ПОВЫШЕНИЕ СЕНСОРНОГО ОТКЛИКА МОНОСЛОЕВ ЛЕНГМЮРА
КРАУН-ЗАМЕЩЕННОГО 1,8-НАФТАЛИМИДА НА КАТИОНЫ СЕРЕБРА
ЗА СЧЕТ КАТИОН-ИНДУЦИРОВАННОЙ ПРЕДОРГАНИЗАЦИИ¹

© 2024 г. А. В. Александрова^a, А. В. Аракчеев^a, О. Ю. Графов^a,
П. А. Панченко^b, С. Л. Селектор^{a,*}

^a Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина Российской академии наук,
Ленинский проспект, 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

^b Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук,
ул. Вавилова, 28, Москва, 119334 Россия

* e-mail: sofs@list.ru

Поступила в редакцию 28.10.2024 г.

После доработки 14.11.2024 г.

Принята к публикации 18.11.2024 г.

Разработанный авторами ранее метод катион-индуцированной предорганизации монослоев Ленгмюра краун-содержащих хромоионофоров ионами бария, находящимися в субфазе, применен для повышения сенсорного отклика на ионы серебра тонкопленочных чувствительных элементов на основе дифильного краун-производного 1,8-нафталимида (*NiCr*). Присутствие связанных ионов серебра в монослойной пленке *NiCr*, перенесенной с субфазы, содержащей определяемые ионы, а также наличие взаимодействий между этими ионами и атомами серы краун-эфирной группы подтверждены методом РФЭС. Методом стоячих рентгеновских волн (СРВ) получены прямые доказательства того, что катионы бария остаются инертными по отношению к монослою *NiCr*, в то время как катионы аналита локализуются в монослое в непосредственной близости от атомов серы ионофорных групп. Изучено влияние такой предорганизации на эффективность связывания ионов серебра монослоями *NiCr* на межфазных границах. В качестве сигнала отклика на взаимодействие с аналитом использовались спектры флуоресценции монослоев и полученных из них пленок Ленгмюра–Блоджетт. Важно отметить, что в присутствии Ag^+ интенсивность флуоресценции исследуемых планарных систем возрастает, что наиболее удобно для регистрации (сенсоры “включения”). Продемонстрировано, что предорганизация монослоя приводит к увеличению сигнала отклика на связывание ионов серебра в 2–2,5 раза. Это подтверждает универсальность предложенного подхода и позволяет планировать дальнейшие исследования рассматриваемой системы для оптимизации ее характеристик.

Ключевые слова: монослои Ленгмюра, пленки Ленгмюра–Блоджетт, сенсоры включения, предорганизация, краун-эфиры, нафталимид, ионы серебра

DOI: 10.31857/S0044185624050072, EDN: MTRPCN

ВВЕДЕНИЕ

Разработка и синтез органических молекул, способных проявлять флуоресцентные

модуляции при взаимодействии с аналитом, вызывают большой исследовательский интерес из-за широкого спектра возможностей их применения [1, 2]. Такие флуоресцентные датчики обладают рядом преимуществ, связанных с простотой синтеза, высокой чувствительностью и селективностью [3]. Более того, они представляют

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 23-73-00037

собой основу для разработки сенсоров для детектирования экологически важных аналитов.

Ионы серебра(I) являются одними из наиболее важных биологически активных катионов [4]. В зависимости от концентрации они проявляют различную степень токсичности по отношению к живым организмам [5, 6]. Причем в низких концентрациях ионы серебра(I) оказывают бактерицидное действие, однако высокие их дозы очень токсичны для водных организмов и человека. Эти ионы легко образуют в организме вредные комплексы с аминокислотами, нуклеиновыми кислотами и другими соединениями, поскольку ионы серебра(I) обладают высоким сродством к сульфгидрильным и аминогруппам [7]. Поэтому разработка и синтез новых сенсоров для эффективного обнаружения и мониторинга ионов Ag^+ является одной из важнейших тем исследований в области химии и биологии окружающей среды.

В последние годы неуклонно возрастает интерес к оптическим, флуоресцентным, электрохимическим и фотоэлектрическим свойствам 4-замещенных 1,8-нафталимидных соединений [8]. В частности, 1,8-нафталимидный флуорофор привлекает внимание благодаря своим настраиваемым фотофизическим характеристикам и синтетической универсальности, которая обеспечивает огромное разнообразие вариантов конструкции модульных молекул [9, 10]. Его спектры поглощения и флуоресценции находятся в УФ- и видимой областях, а их конкретные фотофизические параметры можно легко настроить посредством органического синтеза. Разнообразные функциональные модифицирующие группы легко вводятся либо в сам ароматический “нафталиновый” фрагмент, либо в “N-имидный участок”, что позволяет получать многообразие структур. Немаловажным достоинством таких систем является и способность нафталимида обеспечивать реализацию обнаружения аналита с помощью традиционного способа “включения” флуоресценции (“switch-on” датчики).

Известно, что азадитиа-краун-эфирные производные органических соединений являются селективными хемосенсорами по отношению к ионам серебра (I) [11,12]. В частности, на основе поливинилхлоридной матрицы, в которую вводилось дифильное производное 1,8-нафталимида, содержащее азадитиа-15-краун-5 эфирный рецептор (рис. 1), разработан композиционный материал, демонстрирующий значительное селективное усиление флуоресценции за счет образования комплексов с ионами Ag^+ в водном растворе [13].

Возможной причиной разгорания флуоресценции в такой системе является подавление процесса PET (photoinduced electron transfer) при координации катиона с краун-эфирным фрагментом [13, 14]. Аналогичное катион-зависимое спектральное поведение наблюдалось у производных нафталимида, содержащих в N-арильном заместителе эфирный рецептор N-фенилазидитиа-15-краун-5 [15]. Однако следует подчеркнуть, что при введении флуороионофоров в полимерные матрицы доступность краун-эфирных групп, участвующих в распознавании аналита, остается далеко не оптимальной. Для оптимизации функциональных характеристик сенсорного фрагмента необходима его структурная настройка [16]. Получение организованной пленки с контролируемой супрамолекулярной архитектурой может быть реализовано с помощью метода Ленгмюра–Блоджетт, позволяющего формировать упорядоченные ультратонкие пленки на твердых подложках [17–19]. Ранее нами было установлено, что повышение эффективности взаимодействия монослоя краунированного гемицианинового красителя с аналитом может быть обеспечено за счет катион-индуцированной предорганизации, позволяющей заранее специфически ориентировать и упаковать функциональные молекулы на границе раздела [17, 18, 20–22]. Очевидно, что расширение такого подхода на планарные системы на основе других соединений представляет большой практический интерес.

Поэтому в настоящем исследовании была поставлена задача оценить возможность использования такой катион-индуцированной оптимизации структуры монослоя для улучшения сенсорных характеристик планарных систем на основе дифильного краун-содержащего соединения другого класса – алкилированного производного 1,8-нафталимида.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной работе исследованы монослои Ленгмюра и пленки Ленгмюра–Блоджетт (ПЛБ) дифильного производного 1,8-нафталимида, содержащего азадитиа-15-краун-5 эфирный рецептор *NICr* (рис. 1). Соединение *NICr* было получено из ранее описанного [13] 2-(4-(1,4-диокса-7,13-дитиа-10-азапентадекан-10-ил)фенил)-6-нитро-1H-бензо[d,e]изохинолин-1,3(2H)-диона (*NICr* NO₂) и октадекан-1-амин (RNH₂). Смесь *NICr*-NO₂ (211 мг, 0,372 ммоль), RNH₂ (300 мг, 1,116 ммоль)

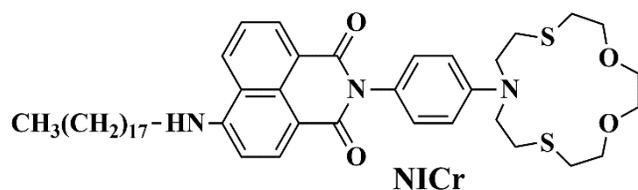


Рис. 1. Химическая структура дифильного азадитиа-краун-эфирного производного 1,8-нафталимида *NICr*.

и N,N-диметилформамида (6,0 мл) перемешивали в атмосфере аргона при 60°C в течение 7 ч. Растворитель удаляли под вакуумом, а остаток очищали колоночной хроматографией (SiO_2 , градиентное элюирование смесью растворителей PhH – EtOH). Полученный продукт перекристаллизовали из EtOH и получили 216 мг (74%) *NICr* в виде желтого твердого вещества. ^1H ЯМР (400,13 МГц, бензол- d_6 , 27°C, δ / ppm, J / Hz): 0,88 – 0,97 (м, 3H, CH_3), 1,17 – 1,44 (м, 32H, $16 \times \text{CH}_2$), 2,37 – 2,47 (м, 2H, $2 \times \text{CH}_2$), 2,71 – 2,86 (м, 6H, $3 \times \text{CH}_2$), 3,13 – 3,22 (м, 4H, $2 \times \text{CH}_2$), 3,36 – 3,44 (м, 4H, $2 \times \text{CH}_2$), 3,46 – 3,56 (м, 4H, $2 \times \text{CH}_2$), 4,67 (br. t, 1H, NH, $J = 5.1$), 6,36 (d, 1H, Ar, $J = 8.6$), 6,63 (d, 2H, Ar, $J = 8.9$), 7,06 – 7,14 (m, 1H, Ar), 7,29 (d, 2H, Ar, $J = 8.9$), 7,42 (d, 1H, Ar, $J = 8.6$), 8,71 – 8,81 (m, 2H, Ar).

Перхлораты серебра и бария (Aldrich) в работе использовались без последующей очистки. Для приготовления водных растворов солей бария и серебра использовали сверхчистую воду (8 МОм/см), полученную с помощью деионизатора “Водолей” (НПП “Химэлектроника”, Россия).

Монослои азадитиа-краун-эфирного производного 1,8-нафталимида *NICr* формировали из растворов концентрацией $0,645 \cdot 10^{-4}$ М в свежеперегнанном хлороформе. В качестве субфазы использовали деионизированную воду (8 МОм/см, “Водолей”, НПП “Химэлектроника”) или водные растворы перхлоратов бария и серебра, где это указано. Для нанесения формирующих монослоев растворов на водную субфазу использовали хроматографический стеклянный шприц.

Изотермы сжатия монослоев получали с помощью установки KSV Minitrough (Финляндия), оборудованной химически инертной тefлоновой ванной Ленгмюра, полиацетальными гидрофильными барьерами и весами Вильгельми с платиновой пластинкой для определения поверхностного давления монослоя. После нанесения монослой выдерживали в течение 15

мин для испарения растворителя с поверхности субфазы, а затем сжимали со скоростью 5 мм/мин. Перенос монослоев методом ЛБ осуществлялся при постоянном поверхностном давлении 15 мН/м на кварцевые подложки размером 1,5–2 см толщиной 1 мм. Для очистки кварцевых пластин использовались растворители ацетон и хлороформ. Согласно методу ЛБ перенос на кварцевые подложки осуществлялся путем перемещения вертикально расположенной подложки поперек границы раздела в направлении снизу вверх со скоростью 1 мм/мин.

Дифференциальные электронные спектры поглощения монослоев на поверхности водной субфазы в диапазоне длин волн от 200 до 800 нм регистрировали с помощью оптоволоконного спектрофотометра AvaSpec2048 FT-SPU (Нидерланды). Рефлектометрический пробник UV/VIS с диаметром волокна 400 мкм, объединенный с 6-волоконным облучающим кабелем, располагали перпендикулярно исследуемой поверхности на расстоянии 2–3 мм от монослоя. В качестве базовой линии использовали сигнал, отраженный от поверхности субфазы непосредственно перед нанесением монослоя. Более подробно методика измерений описана в [23]. Измерение спектров флуоресценции монослоя в диапазоне длин волн 400–900 нм проводилось с помощью того же оптоволоконного спектрофотометра AvaSpec-2048, за исключением того, что галогенный источник света был выключен и вместо него для возбуждения использовался цветной светодиод.

Спектры флуоресценции пленок, сформированных на кварцевых подложках, записывали в диапазоне длин волн 430–750 нм на спектрофлуориметре RF-5301 Shimadzu (Япония). Для этого кварцевые подложки с пленками помещались вертикально в специальный держатель. Во избежание прямого воздействия отраженного возбуждающего света на детектор флуориметра кварцевые пластины с монослоем поворачивались на угол 45° относительно падающего излучения так, чтобы возбуждающий свет отражался в направлении, противоположном детектору. Спектры флуоресценции ультратонких пленок измерялись при щелях 5 и 5 нм.

Исследования методом СРВ были проведены на станции Ленгмюр на Курчатовском источнике синхротронного излучения “Курчатов”. Монохроматизация приходящего на станцию белого пучка осуществлялась с помощью кристалла-монохроматора Si (111) прорезного типа с двукратным отражением. Профиль

пучка формировался рентгеновскими водоохлаждаемыми щелями с размерами по вертикали и горизонтали 0,1 и 4 мм соответственно. В исследованиях использовался жидкостный дефлектор на основе рентгеновских зеркал полного внешнего отражения. Энергия падающего пучка составляла 13 кэВ. Интенсивность зеркального отражения регистрировалась с помощью вертикально установленного позиционно-чувствительного детектора Mythen 2 X 1k с эффективной апертурой 64×8 мм и размером чувствительных полос $8 \text{ мм} \times 50 \text{ мкм}$. Детектирование флуоресцентного излучения осуществляли с помощью кремниевого дрейфового энергодисперсионного детектора Vortex EX-90, обладающего чувствительным элементом площадью 100 мм^2 и энергетическим разрешением вплоть до 144 эВ. Детектор установлен по нормали к поверхности образца на защитном колпаке лэнгмюровской ванны и защищен рентгенопрозрачным окном. Анализ угловой зависимости выхода флуоресценции от заданного атома дает информацию о распределении этих атомов вдоль нормали к поверхности монослоя [24, 25]. Для того чтобы различить флуоресцентный сигнал атомов серы, измерения проводились в атмосфере гелия.

Исследование пленок методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) проводилось на спектрометре Omicron (Великобритания) с использованием монохроматизированного излучения Al K α (1486,6 эВ). Обзорные спектры и спектры высокого разрешения соответствующих внутренних энергетических уровней регистрировались при энергиях пропускания 50 эВ с шагом 1 эВ. Образцы закреплялись на держателе с помощью двусторонней клейкой ленты, а спектры регистрировались при комнатной температуре. Базовое давление в аналитической сверхвысоковольтной камере спектрометра во время измерений не превышало 10^{-9} мбар. Энергетическая шкала спектрометра была откалибрована для получения соответствующих значений для эталонных образцов (т.е. металлических поверхностей, очищенных ионной бомбардировкой): Au $4 f_{7/2}$ – 83,96 эВ, Cu $2p_{3/2}$ – 932,62 эВ. Эффекты электростатического заряда компенсировались с помощью нейтрализатора электронов. Заряд образца корректировался путем привязки к энергии связи C 1s 284,2 эВ. После такой корректировки из спектров высокого разрешения вычитался фон, который определяли по методу Тугарда.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее нами для системы с аналогичным рецепторным фрагментом было показано, что добавление катионов Ba^{2+} в субфазу существенно повышает эффективность распознавания катионов, комплементарных по отношению к дитиааза-краун-эфирной группе [18]). Поэтому на первом этапе исследований для изучения взаимодействий между хромоинофором и катионами, находящимися в субфазе, были получены изотермы сжатия монослоев соединения *NICr*, сформированных на различных субфазах: на поверхности деионизированной воды (рис. 2. (1)), на 1 мМ растворе $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ (рис. 2. (2)) и на 0,1 мМ растворе AgClO_4 (рис. 2. (3)). Оказалось, что все они имеют схожие значения молекулярной площади. Рост поверхностного давления начинается при площади, приходящейся на молекулу, $\sim 120 \text{ \AA}^2$. Присутствие катионов бария и серебра в субфазе влияет на форму изотермы: в случае, когда в субфазу добавлены катионы бария, на изотерме появляется перегиб при значении поверхностного давления $\sim 9 \text{ мН/м}$, а в присутствии катионов серебра меняется наклон изотермы. Наблюдаемые изменения можно рассматривать как признаки взаимодействия молекул в монослое с катионами, находящимися в субфазе. Однако конкретных выводов о характере и эффективности таких взаимодействий по этим данным сделать нельзя

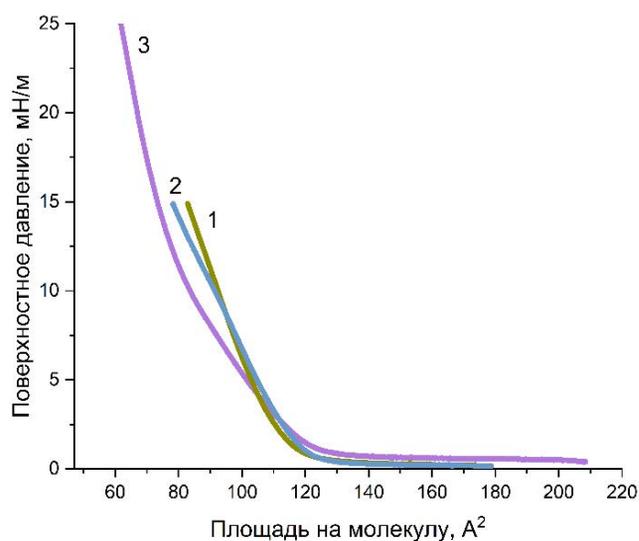


Рис. 2. Изотермы сжатия монослоя соединения *NICr*, сформированного на поверхности: деионизированной воды (1), на 1 мМ растворе $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ (2), на 0,1 мМ растворе AgClO_4 (3).

Как и следовало ожидать, регистрация спектров поглощения монослоев *NiCr*, сформированных на различных субфазах, в процессе их сжатия также не показала существенных различий, которые позволили бы однозначно судить о взаимодействиях молекул в монослое с катионами. В качестве примера на рис. 3 (а) приведена эволюция спектров поглощения монослоя *NiCr* в процессе сжатия на деионизированной воде, а на рис. 3 (б) представлены спектры монослоев, сформированных на различных субфазах при близких значениях поверхностного давления. Из рисунка видно, что различия спектров поглощения минимальны.

Как уже отмечалось выше, в качестве наиболее информативного сигнала отклика для краун-содержащих сенсоров на основе нафталимида используется разгорание флуоресценции при связывании аналита. Поэтому представляло интерес провести измерение спектров флуоресценции монослоев *NiCr*, сформированных на различных субфазах. Как и следовало ожидать, монослой краун-замещенного красителя, сформированный на субфазе, содержащей комплементарные по отношению к рецепторному фрагменту катионы серебра, проявляет довольно интенсивную флуоресценцию при облучении в его основную полосу поглощения 465 нм (рис. 4). Причем интенсивность флуоресценции растет в процессе сжатия монослоя, что может служить косвенным подтверждением отсутствия значимой агрегации.

В то же время квантовый выход флуоресценции монослоев, сформированных на деионизированной воде и на растворе перхлората бария оказался значительно ниже — интенсивность их флуоресценции при давлении 15 мН/м составила всего 20–25% от интенсивности испускания монослоя, который был сформирован в присутствии ионов серебра (рис. 5 (а, б)). Наблюдаемые различия могут быть интерпретированы, как очевидный признак связывания катионов серебра из субфазы молекулами монослоя *NiCr*.

С практической точки зрения, наибольший интерес представляют взаимодействия аналита с предварительно сжатым монослоем. Поэтому для дальнейшего изучения комплексообразования под монослой, сформированный на деионизированной воде и сжатый до поверхностного давления 15 мН/м, были добавлены катионы Ag^+ и зарегистрированы спектры его флуоресценции. Такие условия позволяют непосредственно на водной субфазе изучить взаимодействие катионов с монослоем, перенесенным на твердую подложку при соответствующем давлении, т.е. моделируют тонкопленочный сенсорный элемент. При введении катионов серебра концентрацией 10^{-4} М под монослой, сформированный на поверхности деионизированной воды, усиление флуоресценции оказалось незначительно, всего в 1,5 раза (рис. 5 а). Для улучшения эффективности связывания был применен подход катион-индуцированной предорганизации, разработанный для аналогичной дифильной

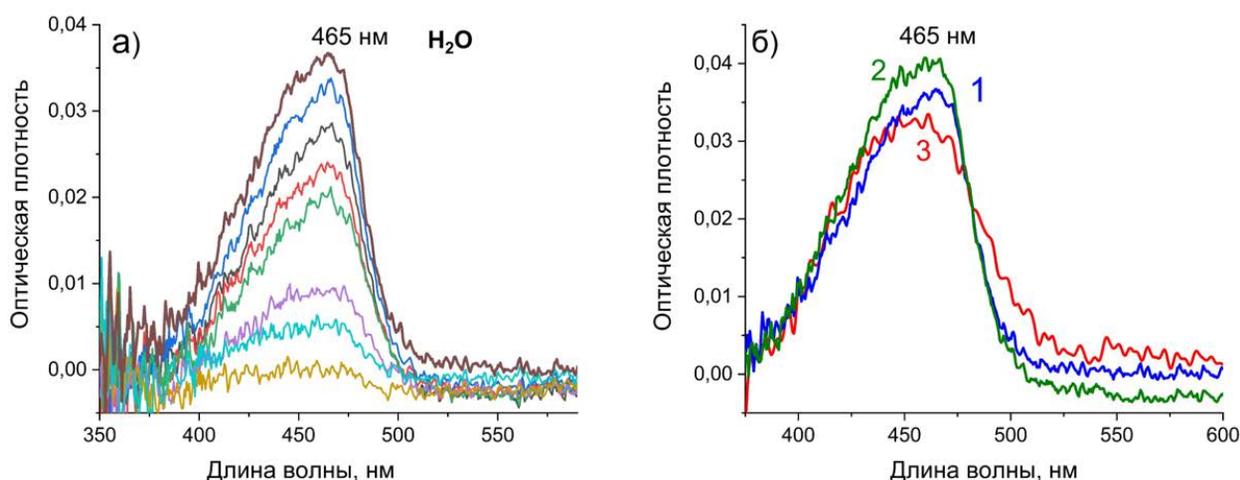


Рис. 3. Эволюция спектров поглощения монослоя *NiCr* в процессе сжатия на деионизированной воде (а); спектры поглощения монослоев *NiCr*, сформированных на различных субфазах при поверхностном давлении 25–28 мН/м: субфаза деионизированная вода (1), 1 мМ раствор $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ (2), 0,1 мМ раствор AgClO_4 (3) (б).

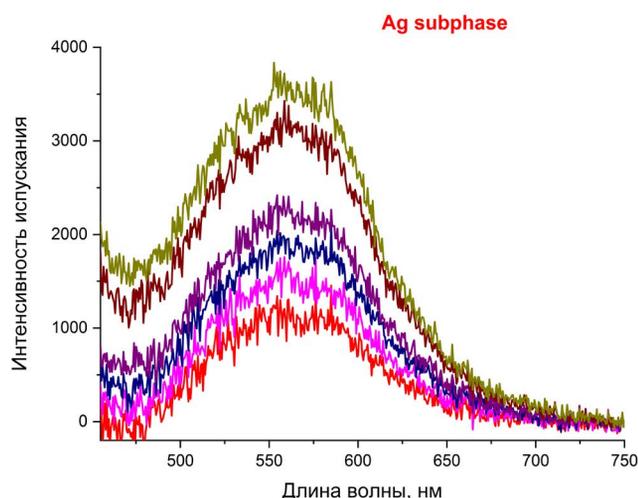


Рис. 4. Спектры флуоресценции монослоя *NICr*, сформированного на поверхности 0.1 мМ раствора AgClO_4 .

поверхностно активной системы со схожим рецепторным модулем [20]. Для этого в субфазу, на которой формируется монослой, были добавлены катионы Ba^{2+} , упорядочивающие азидтиа-краун-эфирные фрагменты модульной макромолекулы специфическим образом для связывания аналита. И, действительно, несмотря на сходство изотерм сжатия для деионизированной воды и раствора перхлората бария (кривые 1 и 2 на рис. 2) оказалось, что такая преорганизация монослоя значительно повышает

флуоресцентный отклик монослоя на присутствие ионов серебра. В этом случае при таком же введении соли серебра под сжатый монослой связывание аналита привело к усилению флуоресценции уже в 3,2 раза (рис. 5 б)). Отметим, что рост интенсивности флуоресценции происходит не мгновенно, а в течение нескольких минут, что позволило записать несколько промежуточных спектров (кривые 2' и 2'' на рис. 5 б)).

Похожие результаты наблюдаются и для пленок Ленгмюра–Блоджетт (ПЛБ), полученных из монослоев *NICr*. Как видно из рис. 6, ПЛБ, перенесенные из монослоя *NICr*, сформированного на деионизированной воде, обладают низкой интенсивностью испускания и при взаимодействии сжатого монослоя с определяемыми катионами разгорается она совсем незначительно. Наиболее значительное разгорание флуоресценции происходит в тех случаях, когда пленки перенесены на кварцевые подложки из монослоя, сформированного на субфазе, содержащей определяемый катионы Ag^+ (рис. 6 (5)), то есть в отсутствие факторов, мешающих комплексообразованию с металлом. Но и интенсивность испускания для пленки, перенесенной из монослоя, сформированного на растворе $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$, оказалась ненамного ниже. Причем отклик на присутствие аналита по сравнению с непредорганованной пленкой вырос почти в 2,5 раза.

По-видимому, так же, как и для системы, описанной в работах [17, 18, 20, 21], основным фактором, препятствующим взаимодействию

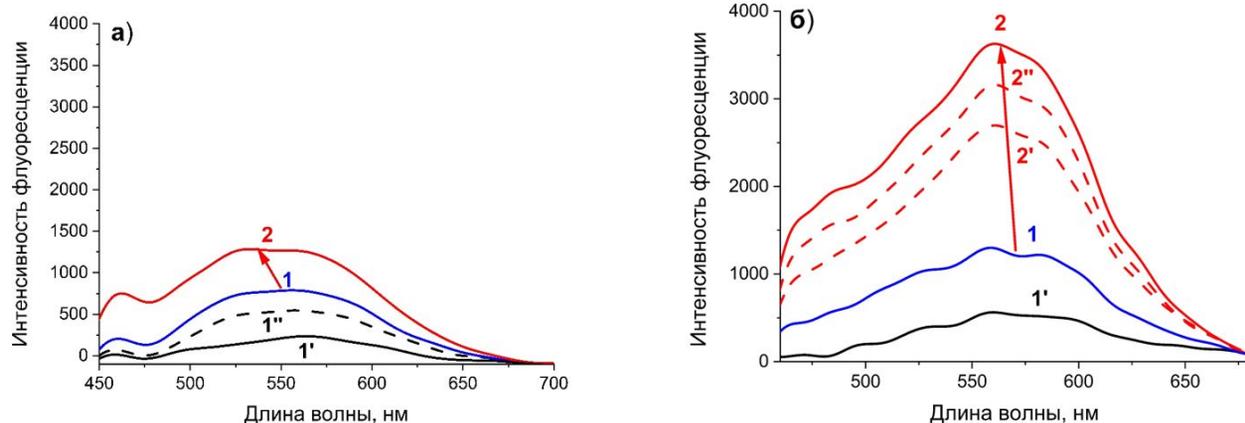


Рис. 5. Спектры флуоресценции монослоя соединения *NICr* в процессе сжатия (кривые 1'–1''); монослоя, сжатого до 15 мН/м до введения катионов Ag^+ концентрацией 10^{-4} М (кривые 1 на обоих рисунках) и после введения аналита (кривые 2', 2'', 2 последовательно во времени); (а) монослой, сформированный на деионизированной воде; (б) на поверхности раствора $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$.

краун-эфирных групп с катионами металла, является вода, создающая условия для электростатических взаимодействий между молекулами в монослое по типу голова-к-хвосту. В результате в отсутствие катионов после испарения растворителя рецепторная группа, несущая частичный отрицательный заряд, оказывается “занята” атомом азота NH-группы. Если же определяемые катионы оказываются в субфазе еще при формировании монослоя, то взаимодействие краун-эфирных групп с ними происходит в присутствии органического растворителя и ему электростатика не мешает.

Аналогично и присутствие катионов бария в субфазе в момент формирования монослоя предорганизовывает все рецепторные группы, заставляя молекулы расположиться сонаправленно, краун-эфирными фрагментами в субфазу. Такое расположение облегчает взаимодействие с аналитом и, так же, как и для монослоев *NiCr* на жидкой подложке, приводит к значительному разгоранию флуоресценции ПЛБ (рис. 6 (4)).

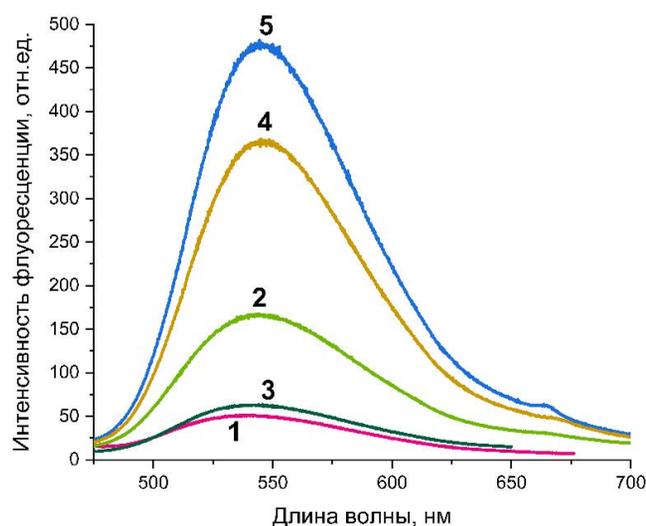


Рис. 6. Спектры флуоресценции пленок ЛБ, перенесенных при давлении 15 мН/м из монослоя соединения *NiCr*, сформированного: (1) на деионизированной воде; (2) того же монослоя, под который после сжатия до поверхностного давления 15 мН/м был введен 10^{-4} М раствор AgClO_4 ; 3) монослоя, сформированного на 10^{-4} М растворе $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$, 4) того же монослоя, под который после сжатия до поверхностного давления 15 мН/м был введен 10^{-4} М раствор AgClO_4 ; (5) монослоя, сформированного на 10^{-4} М растворе AgClO_4 .

Однако до сих пор не очевидно, координируются ли катионы бария в этой системе ионофорной группой дитиа-аза-краун-эфира или остаются “инертными”. Другой важный вопрос заключается в том, как катионы аналита связываются ионофором после такой катион-индуцированной предорганизации.

Для выяснения этих вопросов были использованы рентгеновские методы исследования планарных систем – метод стоячих рентгеновских волн (СРВ) и метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

Метод СРВ чувствителен к химической природе выбранных атомов в приповерхностной области [26] и позволяет оценить положения ионофорной группы (по атомам S в краун-эфирной части), ионов аналита (Ag^+) и атомов бария относительно межфазной поверхности воздух/вода. Для проведения таких исследований монослой *NiCr* был сформирован на субфазе, содержащей барий, и сжат до поверхностного давления 15 мН/м, а затем под этот монослой был введен перхлорат серебра, как было описано ранее. На рис. 7 показаны экспериментальные угловые зависимости выхода флуоресценции от ионов Ba^{2+} , ионов Ag^+ и атомов серы S, а также угловая зависимость интенсивности полного внешнего отражения. Известно, что вид угловой зависимости выхода вторичного излучения строго зависит от положения атомов источника с точностью до 10^{-10} м. Форма выхода флуоресценции для ионов бария (рис. 7) соответствует инвертированной кривой ТЕР ($1-r^2$), что является явным и однозначным признаком того, что катионы бария, действительно, не координируются ионофорной группой *NiCr* сжатого монослоя, а остаются в субфазе (в водном растворе). То есть ионы бария взаимодействуют с молекулами *NiCr* только в первые моменты формирования монослоя, индуцируя его предорганизацию, как и предполагалось нами ранее.

Форма кривых выхода флуоресценции для атомов S и ионов Ag^+ , введенных под сжатый монослой *NiCr*, оказалась существенно иной. Она имеет плавную асимптотическую область ТЕР и острый пик при угле θ_c , характерный для тонкого слоя именно на границе раздела (рис. 7).

Для изучения механизма связывания катионов серебра, пленки Ленгмюра-Блоджетт, сформированные на субфазе, содержащей 0,1 мМ AgClO_4 , и перенесенные на кремниевые подложки, были охарактеризованы с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии высокого разрешения. В спектре S 2p

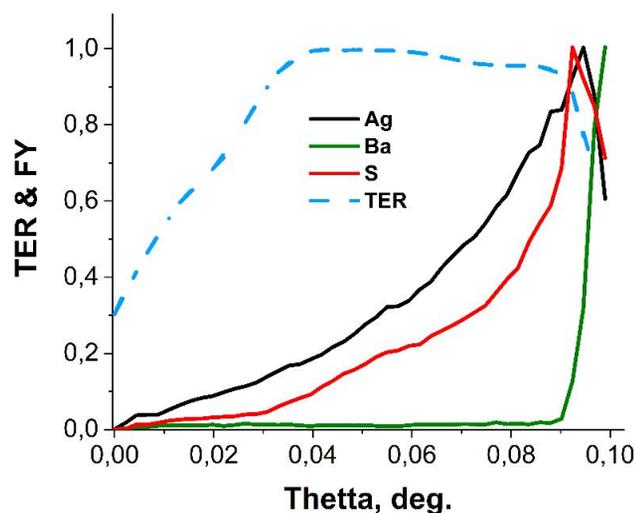


Рис. 7. Угловые зависимости выхода флуоресценции атомов Ag, Ba и S для ленгмюровских монослоев *NiCr*, сформированных на субфазе из 1 мМ раствора перхлората бария, при введении 0,1 мМ раствора перхлората серебра под монослой, сжатый до давления 15 мН/м. Штриховая синяя линия TER показывает интенсивность полного внешнего отражения (зеркального отражения) рентгеновского пучка.

региона после разложения на компоненты были обнаружены две пары дублетов с расстоянием между пиками 1,2 эВ, что говорит о нахождении серы в составе пленки в двух разных состояниях (рис. 8 (а)). Самые интенсивные максимумы 163.3 и 162.1 эВ, составляющие низкоэнергетический дублет $S\ 2p_{1/2,3/2}$, соответствуют сере, связанной с металлом, в нашем случае, с серебром

[27–30]. Минорная составляющая спектра представляет собой высокоэнергетический дублет с максимумами $S\ 2p_{3/2}$ 163.6 эВ и $S\ 2p_{1/2}$ 164.8 эВ, которые указывают на следы серы, несвязанной с металлом [31].

В спектре Ag 3d (рис. 8 (б)) присутствует дублет с расстоянием 6 эВ между пиками 368.0 и 374.0 эВ. Эти пики соответствуют Ag $3d_{5/2}$ и Ag $3d_{3/2}$ компонентам спин-орбитального дублета атома серебра. Как известно [32], положения максимумов на РФЭ спектрах Ag 3d серебра мало зависят от его степени окисления и не позволяют сделать вывод о взаимодействиях с краун-эфирной группой *NiCr*. Однако по соотношению интенсивностей характеристических компонент в спектрах атомов Ag и N было определено соотношение Ag/N в ПЛБ, которое оказалось близко к стехиометрическому и составило 1:4, что соответствует присутствию в ПЛБ смеси комплексов катионов серебра с *NiCr* состава 1:1 и 1:2.

На основании полученных данных можно с уверенностью утверждать, что, как и в случае гемимицианиновых ионофоров, в рассматриваемой системе катионы бария способствуют предорганизации монослоя, но остаются инертными, а катионы серебра взаимодействуют с краун-эфирной ионофорной группой с образованием комплексов состава 1:1 и 2:1.

Обнаруженный эффект применения барий-индуцированной предорганизации монослоя краунированного производного нафталимида открывает перспективу для разработки новых высокочувствительных флуоресцентных сенсоров.

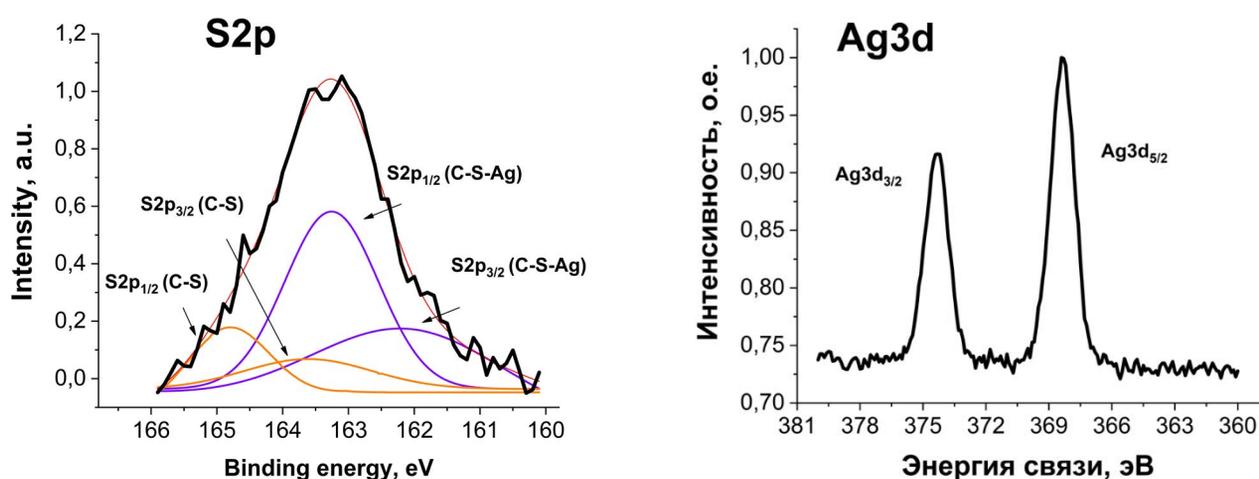


Рис. 8. РФЭ спектры для ПЛБ, сформированной на субфазе, содержащей 0,1 мМ $AgClO_4$: (а) S 2p и (б) Ag 3d.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что методика барий-индуцированной предорганизации монослоев, разработанная нами ранее для краунированных гемицианиновых красителей, оказалась применима и для другой сенсорной системы на основе производного 1,8-нафталимида. Продемонстрировано, что такая предорганизация способствует значительному усилению флуоресцентного отклика как монослоя, так и сформированной из него пленки, на определяемые катионы. Метод СРВ дает прямые доказательства того, что катионы бария остаются инертными по отношению к монослою *NiCr*, тогда как катионы аналита локализуются в монослое в непосредственной близости от атомов серы ионофорных групп. Кроме того, наличие связывания катионов серебра атомами серы подтверждено методом РФЭС. Полученные результаты подтверждают универсальность предложенного метода предорганизации применительно к краун-содержащим хромоионофорам и позволяют планировать дальнейшие исследования рассматриваемой системы для оптимизации ее сенсорных характеристик.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ifikhar R., Parveen I., Ayesha, Mazhar A., Iqbal M.S., Kamal G.M., Hafeez F., Pang A.L., Ahmadipour M.* Small Organic Molecules as Fluorescent Sensors for the Detection of Highly Toxic Heavy Metal Cations in Portable Water. // *J. Environ. Chem. Eng.* 2023, V. 11, 109030, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.109030>
2. *Patil, N.S.; Dhake, R.B.; Ahamed, M.I.; Fegade, U.* A Mini Review on Organic Chemosensors for Cation Recognition (2013-19). // *J. Fluoresc.* 2020, V. 30, P. 1295–1330, <https://doi.org/10.1007/s10895-020-02554-7>
3. *Shin Y.-H., Teresa Gutierrez-Wing M., Choi J.-W.* Review—Recent Progress in Portable Fluorescence Sensors. // *J. Electrochem. Soc.* 2021, V. 168, 017502, <https://doi.org/10.1149/1945-7111/abd494>
4. *Purcell T.W., Peters J.J.* Sources of Silver in the Environment. // *Environ. Toxicol. Chem.* 1998, V. 17, P. 539–546. <https://doi.org/10.1002/etc.5620170404>
5. *Ratte H.T.* Bioaccumulation and Toxicity of Silver Compounds: A Review. // *Environ. Toxicol. Chem.* 1999, V. 18, P. 89–108, <https://doi.org/10.1002/etc.5620180112>
6. *Albright L.J., Wentworth J.W., Wilson E.M.* Technique for Measuring Metallic Salt Effects upon the Indigenous Heterotrophic Microflora of a Natural Water. // *Water Res.* 1972, V. 6, P. 1589–1596, [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(72\)90083-8](https://doi.org/10.1016/0043-1354(72)90083-8)
7. *Bian L., Ji X., Hu W.* A Novel Single-Labeled Fluorescent Oligonucleotide Probe for Silver(I) Ion Detection in Water. *Drugs. and Food. // J. Agric. Food Chem.* 2014, V. 62, P. 4870–4877, <https://doi.org/10.1021/jf404792z>
8. *Kucheryavy P., Li G., Vyas S., Hadad C., Glusac K.D.* Electronic Properties of 4-Substituted Naphthalimides. // *J. Phys. Chem. A* 2009, V.113, P. 6453–6461, <https://doi.org/10.1021/jp901982r>
9. *Tian H., Su J., Chen K., Wong T., Gao Z., Lee C., Lee S.* Electroluminescent Property and Charge Separation State of Bis-Naphthalimides. // *Opt. Mater. (Amst).* 2000, V. 14, P. 91–94, [https://doi.org/10.1016/S0925-3467\(99\)00112-3](https://doi.org/10.1016/S0925-3467(99)00112-3)
10. *Gudeika D.* A Review of Investigation on 4-Substituted 1,8-Naphthalimide Derivatives. // *Synth. Met.* 2020, V. 262, 116328, <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2020.116328>
11. *Wang H.-H., Xue L., Qian Y.-Y., Jiang H.* Novel Ratiometric Fluorescent Sensor for Silver Ions. // *Org. Lett.* 2010, V. 12, P. 292–295, <https://doi.org/10.1021/ol902624h>
12. *Wang H., Xue L., Jiang H.* Ratiometric Fluorescent Sensor for Silver Ion and Its Resultant Complex for Iodide Anion in Aqueous Solution. // *Org. Lett.* 2011, V. 13, P. 3844–3847, <https://doi.org/10.1021/ol2013632>
13. *Panchenko P.A., Fedorov Y.V., Polyakova A.S., Fedorova O.A.* Fluorimetric Detection of Ag⁺ Cations in Aqueous Solutions Using a Polyvinyl Chloride Sensor Film Doped with Crown-Containing 1,8-Naphthalimide. // *Mendeleev Commun.* 2021, V. 31, P. 517–519, <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.07.027>
14. *Yordanova-Tomova S., Cheshmedzhieva D., Stoyanov S., Dudev T., Grabchev I.* Synthesis, Photophysical Characterization, and Sensor Activity of New 1,8-Naphthalimide // Derivatives. *Sensors.* 2020, V. 20, P. 3892, <https://doi.org/10.3390/s20143892>
15. *Panchenko P.A., Polyakova A.S., Fedorov Y. V., Fedorova O.A.* Chemoselective Detection of Ag⁺ in Purely Aqueous Solution Using Fluorescence ‘Turn-on’ Probe Based on Crown-Containing 4-Methoxy-1,8-Naphthalimide. // *Mendeleev Commun.* 2019, V. 29, P. 155–157, <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2019.03.012>
16. *Huang D., Zhang Q., Deng Y. Luo Z., Li B., Shen X., Qi Z., Dong S., Ge Y., Chen W.* Polymeric Crown Ethers: LCST Behavior in Water and Stimuli-Responsiveness. // *Polym. Chem.* 2018, V. 9, P. 2574–2579, <https://doi.org/10.1039/C8PY00412A>

17. *Shokurov A.V., Alexandrova A.V., Shcherbina M.A., Bakirov A.V., Rogachev A.V., Yakunin S.N., Chvalun S.N., Arslanov V.V., Selektor S.L.* Supramolecular Control of the Structure and Receptor Properties of an Amphiphilic Hemicyanine Chromoionophore Monolayer at the Air/Water Interface. // *Soft Matter*. 2020, V. 16, P. 9857–9863, <https://doi.org/10.1039/D0SM01078B>
18. *Aleksandrova A., Matyushenkova V., Shokurov A., Selektor S.* Subnanomolar Detection of Mercury Cations in Water by an Interfacial Fluorescent Sensor Achieved by Ultrathin Film Structure Optimization. // *Langmuir*. 2022, V. 38, P. 9239–9246, <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.2c01012>
19. *Lin H., Zheng Y., Zhong C., Lin L., Yang K., Liu Y., Hu H., Li F.* Controllable-Assembled Functional Monolayers by the Langmuir-Blodgett Technique for Optoelectronic Applications. // *J. Mater. Chem. C*. 2023, V.12, P.1177–1210, <https://doi.org/10.1039/d3tc03591c>
20. *Shokurov A.V., Shcherbina M.A., Bakirov A.V., Alexandrova A.V., Raitman O.A., Arslanov V.V., Chvalun S.N., Selektor S.L.* Rational Design of Hemicyanine Langmuir Monolayers by Cation-Induced Preorganization of Their Structure for Sensory Response Enhancement. // *Langmuir*. 2018. V. 34, P. 7690–7697, <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b01369>
21. *Alexandrova A. V., Shcherbina M.A., Shokurov A. V., Bakirov A. V., Chvalun S.N., Arslanov V.V., Selektor S.L.* Evolution of the Hemicyanine Chromoionophore Monolayer Structure upon Interaction with Complementary Mercury Cations at the Air/Water Interface. // *Macromolecules*. 2020, V. 53, P. 277–280, <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.200711s>
22. *Selektor S.L., Shcherbina M.A., Bakirov A.V., Batat P., Grauby-Heywang C., Grigorian S., Arslanov V.V., Chvalun S.N.* Cation-Controlled Excimer Packing in Langmuir–Blodgett Films of Hemicyanine Amphiphilic Chromoionophores. // *Langmuir*. 2016. V. 32, P. 637–643, <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b04075>
23. *Stuchebryukov S.D., Selektor S.L., Silantjeva D.A., Shokurov A.V.* Peculiarities of the Reflection-Absorption and Transmission Spectra of Ultrathin Films under Normal Incidence of Light. // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2013. V. 49. P. 189–197, <https://doi.org/10.1134/S2070205113020044>
24. *Zheludeva S.I., Novikova N.N., Kovalchuk M. V. Stepina N.D., Yurieva E.A., Tereschenko E.Y., Konovalov O. V.* Biomembrane models and organic monolayers on liquid and solid surfaces. // In *X-ray Standing Wave Technique: Principles and Applications*. 2013. P. 355–368.
25. *Zheludeva S., Kovalchuk M., Novikova N.* Total Reflection X-Ray Fluorescence Study of Organic Nanostructures. *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 2001. V. 56, P. 2019–2026, [https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(01\)00314-7](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(01)00314-7)
26. *Shcherbina M.A., Chvalun S.N., Ponomarenko S.A., Kovalchuk M. V.* Modern Approaches to Investigation of Thin Films and Monolayers: X-Ray Reflectivity, Grazing-Incidence X-Ray Scattering and X-Ray Standing Waves. // *Russ. Chem. Rev.* 2014. V. 83, P. 1091–1119, <https://doi.org/10.1070/rcr4485>
27. *Clément M., Abdellah I., Martini C., Fossard F., Dragoe D., Remita H., Huc V., Lampre I.* Gold(i)-Silver(i)-Calix[8]Arene Complexes, Precursors of Bimetallic Alloyed Au-Ag Nanoparticles. // *Nanoscale Adv.* 2020. V. 2. P. 2768–2773, <https://doi.org/10.1039/d0na00111b>
28. *Xue G., Ma M., Zhang J., Lu Y., Carron K.T.* SERS and XPS Studies of the Molecular Orientation of Thiophenols from the Gaseous State onto Silver. // *J. Colloid Interface Sci.* 1992. V. 150. P. 1–6, [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(92\)90262-K](https://doi.org/10.1016/0021-9797(92)90262-K)
29. *Leavitt A.J., Beebe T.P.* Chemical Reactivity Studies of Hydrogen Sulfide on Au(111). // *Surf. Sci.* 1994. V. 314, P. 23–33, [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(94\)90210-0](https://doi.org/10.1016/0039-6028(94)90210-0)
30. *Peisert H., Chassé T., Streubel P., Meisel A., Szargan R.* Relaxation Energies in XPS and XAES of Solid Sulfur Compounds. // *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*. 1994, V. 68. P. 321–328, [https://doi.org/10.1016/0368-2048\(94\)02129-5](https://doi.org/10.1016/0368-2048(94)02129-5)
31. *Oçafraïn M., Tran T.K., Blanchard P., Lenfant S., Godey S., Vuillaume D., Roncali J.* Electropolymerized Self-Assembled Monolayers of a 3,4-Ethylenedioxythiophene-Thiophene Hybrid System. // *Adv. Funct. Mater.* 2008, V. 18, P. 2163–2171, <https://doi.org/10.1002/adfm.200800304>
32. NIST X-Ray Photoelectron Spectroscopy Database (SRD 20), Version 5.0. <https://srdata.nist.gov/xps/QueryByElmType/Ag/PE>

**НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ**

УДК 544

**ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ АКРИЛОВЫХ
ЭЛАСТОМЕРОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ МЕДЬ-СОДЕРЖАЩИМ
ВОДОРАСТВОРИМЫМ ФТАЛОЦИАНИНОМ**

© 2024 г. Т. Р. Асламазова^а, В. А. Котенев^{а,*}

^аФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии
имени А.Н. Фрумкина РАН
Ленинский просп. 31, Москва, 119071 Россия
*e-mail: Kotenev2006@yandex.ru

Поступила в редакцию 23.09.2023 г.

После доработки 05.12.2023 г.

Принята к публикации 20.11.2024 г.

С применением термогравиметрического метода удалось охарактеризовать влияние фталоцианинового модификатора на процесс пленкообразования, сопровождающийся коалесценцией латексных частиц акриловых полимеров. С другой стороны, анализ процесса коалесценции латексных частиц позволил определить роль водорастворимого модификатора на полимерную структуру полиакрилатов и локализацию остаточных следов воды в межчастичных областях пленок и покрытий, а также влияние металлической поверхности, на которой локализуется полимерная пленка, на коалесценцию полимерных частиц. При термогравиметрии акриловых полимеров их модификация водорастворимым фталоцианином сопровождается ростом теплового эффекта, что можно связать с увеличением температуры стеклования и соответственно минимальной температуры пленкообразования. Металлическая поверхность, на которой локализуется латексная полимерная пленка, существенно влияет на процесс коалесценции частиц, как немодифицированного, так модифицированного латексного полимера, что сопровождается ростом теплового эффекта и начальной температуры его проявления.

Ключевые слова: термостойкость, термография, фталоцианиновый модификатор, акриловые эластомеры, межчастичные области полимерных пленок

DOI: 10.31857/S0044185624050085, EDN: MTQHOS

ВВЕДЕНИЕ

Известно о фотохимических свойствах фталоцианиновых соединений [1–4] и их использовании для модификации полимерных материалов [5, 6]. Однако традиционные методы введения таких модификаторов в полимер требуют использования органических растворителей (как полимеров, так и фталоцианинов), что снижает экологический аспект технологических процессов приготовления композитов [5–8].

В связи с этим применение водорастворимых фталоцианинов при модификации

водоразбавляемых полимерных дисперсий (латексных систем) позволяет существенно повысить экологическую безопасность процесса [7–8].

Исследованию влияния водорастворимых фталоцианинов на характеристики пленкообразующих латексных полимеров посвящен ряд работ, в которых рассмотрены композитные материалы с учетом химической (релаксационной) структуры [5–8], тонкой химической структуры по данным сканирующей и атомно-силовой микроскопии [5–6], а также их физико-химических (в т.ч. фотохимических) свойств [9–11].

В данной работе предложен новый подход к исследованию локализации водорастворимого медь-содержащего фталоцианинового модификатора при формировании латексных акриловых полимерных пленок и покрытий, а также — его эффекта на термостойкость акриловых эластомеров на основе анализа термографических данных. Проведен также анализ влияния металлической (медной) поверхности подложки на коалесценцию локализованных модифицированных латексных частиц с учетом термической стойкости полимеров.

Исследование основано на том, что термостойкость полимерных материалов можно характеризовать температурным интервалом плавления или температурой размягчения полимера, а также верхней предельной температурой, при которой в определенных условиях и при заданном времени выдержки не происходит существенных изменений механических или электрических свойств полимера. Так как термостойкость полимера связана с химическим строением и определяется физическими (температура плавления и температура стеклования) и химическими (стойкость к термической и термоокислительной деструкции) факторами, то она может быть исследована с целью анализа эффектов различных параметров, используемых при модификации полимеров.

Для оценки термостойкости полимеров применяют методы, позволяющие характеризовать температурные зависимости различных химических превращений и физических свойств. Данные, полученные с помощью этих методов (термогравиметрического и дифференциально-термического анализа), дают ориентировочную оценку термостойкости. В данной работе использован термический анализ полимеров, который включает в себя термогравиметрию (ТГА), дифференциальный термический анализ (ДТА) и дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК).

Термогравиметрический анализ (ТГА), осуществляемый на термогравиметрическом анализаторе, непрерывно измеряет массу, в то время как температура образца изменяется с течением времени. Была использована изотермическая (статическая) термогравиметрия, в которой масса образца регистрируется как функция времени при постоянной температуре. Метод позволяет измерять изменение массы (ТГА) для одного образца, т.е. фиксировать кривые потери его массы. Регистрируя во времени температуру

и потерю массы образца, определяют температуру разложения и делают заключение о содержании веществ.

При нагревании полимера на воздухе (т.н. термоокислительная деструкция), если не происходит обратимых процессов выделения влаги или отщепления низкомолекулярных соединений в результате процессов циклизации, температура начала потери массы образца может быть использована для характеристики начала разложения полимерного материала.

При анализе термографического поведения покрытий акриловых полимеров на медной поверхности при высоких температурах принимали во внимание тот факт, что в случае меди может происходить окислительная деградация, поскольку в атмосфере, богатой кислородом, образуются оксиды меди.

В данной работе изучены свойства пленок и покрытий на основе латексных акриловых полимерных материалов до и после их модификации водорастворимым медь-содержащим фталоцианином с учетом данных ТГА и ДСК посредством анализа характерных закономерностей разложения. Это исследование было предпринято с целью обнаружения эффекта модификатора на термографическое поведение пленок/покрытий и сопоставления характеристик эластомеров и композитов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве эластомеров были использованы латексные алкилметакриловый (далее именуемый М) и алкил(стирол)метакриловый (далее именуемый А) полимеры, минимальная температура пленкообразования которых составляет 5° и 16°С, а размер частиц соответствующих дисперсий 200 и 100 нм, соответственно.

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

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

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

В качестве медной подложки использовали медную фольгу толщиной ~0.1 мм, представляющую собой сплав М1, содержащий в своем составе 99.9% основного металла и прочих примесей, количество которых не выходит за рамки

~0.5%. Поверхность фольги перед нанесением полимерного образца очищали обработкой спиртовым раствором.

Свойства металлической поверхности, корродирующие с параметрами кристаллической решетки [12–18], характеризовали с привлечением метода рентгеновского рассеяния и дифракции, позволяющего сопоставить на спектрах дифракции расщепление на атоме меди исходной необработанной и отожженной меди с привлечением метода РФЭС. Для этого проведен рентгеноструктурный анализ химического состояния медной фольги с использованием дифрактометра малоуглового рассеяния Saxsess (Австрия) с доступным угловым диапазоном (2θ) от 0.1° до 40° , экспозиция от 1 до 120 минут; $\text{CuK}_{\alpha 1}$ – излучение ($\lambda = 1.542\text{Å}$).

Элементарный состав поверхностного слоя металлических подложек необработанной и отожженной меди проводили с применением метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии РФЭС на спектрофотометре Омикрон (Германия) [19].

Спектры РФЭС получены при облучении металла пучком рентгеновских лучей с регистрацией зависимости количества испускаемых электронов от энергии связи. Исследуемые электроны эмитируются на глубину 10 нм проникновения в исследуемый образец с использованием мягкого рентгеновского излучения.

В термографических экспериментах полимеры подвергались термообработке на воздухе в интервале температур от 20° до 160°C (со скоростью повышения 5° в минуту), что соответствует температурам выше температуры стеклования исследованных полимеров [20–21].

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

На кривых термограмм фиксировали тепловой эффект, характеризующий химическую структуру полимера; начальную температуру теплового эффекта и температурной интервал его проявления; максимальную температуру в области температурного эффекта; потерю массы при термообработке.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлена одна из полученных экспериментальных термогравиметрических кривых с указанием числовой величины теплового потока, обнаруживаемого при термографии локализованного на медной поверхности

немодифицированного алкил(стирол)метакрилового полимера (А), который автоматически формируется прибором. Аналогичные кривые были получены для всех исследованных свободных и локализованных (алкилметакриловых и алкил(стирол)метакриловых) полимеров (М) и (А), как не модифицированных, так и модифицированных медь-содержащим водорастворимым фталоцианином при его различных концентрациях.

Из рис. 1 видно, что в исследованном интервале температур от 20° до 160°C наблюдается лишь одна область с выраженным тепловым эффектом.

В табл. 1 представлены фиксируемые прибором экспериментальные значения общей потери массы при выдерживании образцов; температурного интервала, в котором наблюдается тепловой эффект, и максимальной температуры, достигаемой в интервале теплового эффекта.

Для обоих свободных полимерных пленок ответ системы на температурное воздействие проявляется в интервале температур от $\sim 30^\circ$ до 41°C в виде теплового эффекта. При этом максимальная температура, достигаемая в указанном температурном интервале, для полимеров (М) и (А) около $\sim 41^\circ\text{C}$.

Наблюдаемые тепловые эффекты для обоих полимеров можно связать с процессом удаления остаточных следов воды, локализованных в межчастичном пространстве латексной пленки.

На рис. 2 представлена в качестве примера структура латексной пленки полимера (М).

На рис. 2 представлена микрофотография и фазовая структура поверхности латексной полимерной пленки, представляющая собой контактирующие между собой монодисперсные частицы латекса.

Известно о возможности удерживания следов атмосферной влаги в межчастичных областях латексной пленки гидрофильного полимера, угол смачивания поверхности которых ниже $\sim 10^\circ$ [22, 23].

На рис. 2 отчетливо прослеживаются области пустот, формируемые при контакте, по крайней мере, четырех полимерных частиц, в которых могут локализоваться следы воды.

Температурный интервал, соответствующий удалению остаточных следов воды, выше температуры стеклования обоих полимеров и указывает на то, что для ее удаления и полной коалесценции латексных частиц требуется некоторое время.

Sample: MOM_AIR_SDT
Size: 60.6560 mg
Method: Ramp

DSC-TGA

File: C:\TA\Data\SDT\KMR\AOM_AIR_SDV
Operator: IS
Run Date: 21-Apr-2023 15:02
Instrument: SDT Q600 V20.9 Build 20

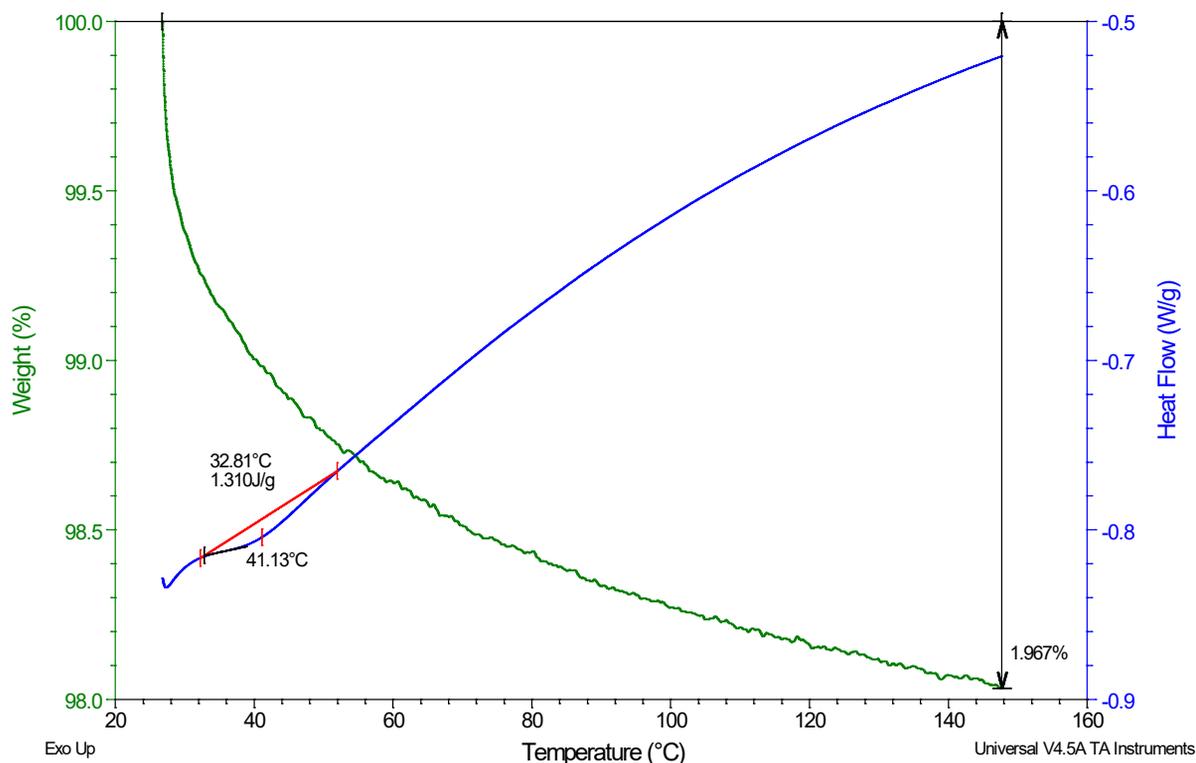


Рис. 1. Термогравиметрические кривые для алкил(стирол)метакрилового полимера (М) в области температур от 20° до 160°С.

Таблица 1. Термогравиметрические данные латексных пленок

Полимер	Обозначение	CuВДФ.10 ³ , моль/л	Тепловой эффект, Дж/г	ΔТ (°С) интервал реализации теплового эффекта	T _{max} (°С) в ΔТ	Общая потеря массы, %
А	A0	0	2.17	31.4	32.5	0.68
	A1	0.05	2.66	34.0	41.0	0.60
	A2	0.10	4.22	31.4	40.2	0.45
М	M0	0	1.03	30.9	32.7	0.90
	M1	0.5	1.40	30.2	32.4	0.57
	M2	1.0	1.37	29.9	34.7	0.47

Концентрация остаточных следов воды в установленных пустотах крайне мала: общая потеря массы обоих полимерных пленок составляет менее 1 мас. %.

Как следует из табл. 1, в случае немодифицированных полимерных пленок потеря массы,

скорее всего, является следствием эффекта размера латексных частиц и формируемых при этом вакансий, в которых локализуются остаточные следы воды.

В случае гидрофильного полимера М фазовый переход при воздействии температурной

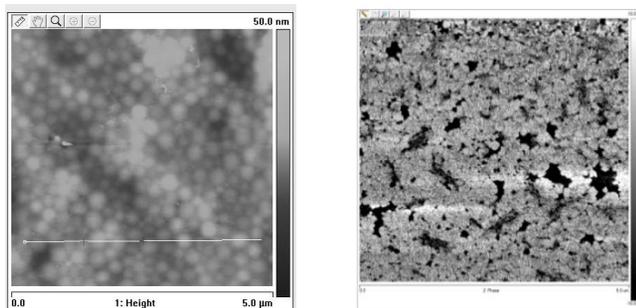


Рис. 2. Микрофотография [5–6] и фазовая структура латексной пленки полимера (М) по данным атомно-силовой микроскопии.

обработки осуществляется с меньшим тепловым эффектом, что определяется его температурой стеклования.

Температурный интервал коалесценции частиц обоих полимеров лежит примерно в одном интервале с незначительным перевесом в сторону менее эластичного полимера, коррелируя с более высоким максимальным температурным значением в области теплового эффекта.

Данные термогравиметрии более гидрофобного полимера А по сравнению с полимером М, не модифицированного и модифицированного фталоцианином, свидетельствуют о том, что все три образца выделяют воду в результате термического воздействия. Видно, что локализованный в межчастичных областях латексной пленки фталоцианин влияет на процесс фазового перехода, имеющего место при температурах в интервале 30°, выше температуры стеклования полимера, при которых протекает процесс коалесценции полимерных частиц. При этом обнаруживается, что чем выше концентрация модификатора, тем

больше возрастает тепловой эффект этого процесса, в результате чего общая потеря массы полимерной пленки оказывается наименьшей.

Влияние модификатора на тепловой эффект свободных полимерных пленок можно связать с возможностью изменения пленкообразующей способности полимерного материала с его участием, что требует дополнительной энергии для ее удаления. Это подтверждается ростом максимальной температурой теплового эффекта при термообработке полимера (А) от 32.8° до ~41°С и полимера (М) от 32.7° до 34.7°С., а также требует дополнительного исследования изменения пленкообразующей способности полимера с участием модификатора.

В табл. 2 представлены термогравиметрические данные латексных пленок, локализованных на медной поверхности.

Сопоставление термогравиметрических данных свободных полимерных пленок (табл. 1) с данными для полимерных покрытий (табл. 2), может в некоторой степени характеризовать активность поверхностных соединений меди к функциональным (карбоксылным) группам обоих полимеров. Поэтому предварительно целесообразно характеризовать поверхность меди.

На рис. 3 представлены данные РФЭ-спектры поверхности меди, а в табл. 3 – химический состав ее поверхностного слоя.

Анализ РФЭ-спектров рис. 3 и данных табл. 3 показывает количественное содержание и энергетическое состояние поверхностных соединений металла.

Содержание кислородсодержащих соединений (окислов и гидроокисей) в приповерхностном слое медной фольги, описываемое суммарной энергией связи (табл. 3), коррелирует с интегральной площадью пиков

Таблица 2. Термогравиметрические данные латексных пленок, локализованных на медной поверхности

Полимер на металле	Обозначение	CuВДФ.10 ³ , моль/л	Тепловой эффект, Дж/г	ΔТ (°С) реализации теплового эффекта	T _{max} (°С) в ΔТ	Общая потеря массы, %
АМ	А0М	0	0.38	34.7	32.7	0.10
	А1М	0.05	1.39	36.3	37.2	0.10
	А2М	0.10	2.41	33.3	41.3	0.07
ММ	М0М	0	0.78	32.7	41.0	1.97
	М1М	0.5	1.37	28.5	35.6	1.50
	М2М	0.10	2.40	37.5	44.9	1.61

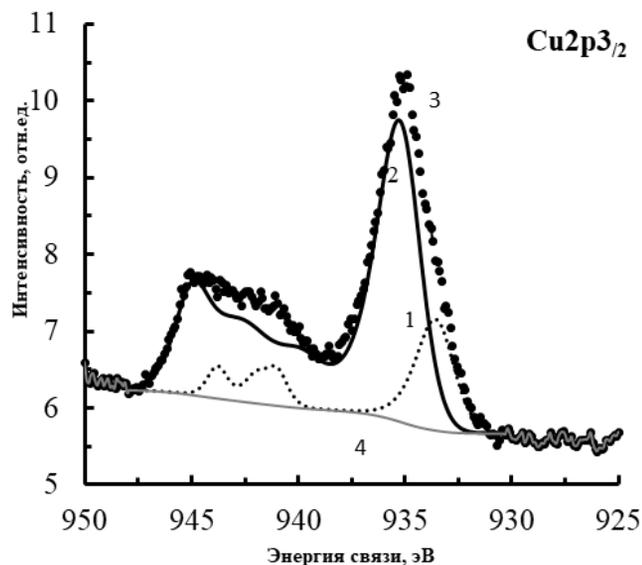


Рис. 3. Данные РФЭС для меди $\text{Cu}2p_{3/2}$: 1 – CuO ; 2 – $\text{Cu}(\text{OH})_2$; 3 – суммарная кривая; 4 – фон [24].

на РФЭС-спектре рис.3. Как следует из табл. 3, энергетическое состояние всех кислородсодержащих соединений гораздо выше энергетического состояния других обнаруженных соединений поверхности.

Видно, что содержание окисей и гидроокисей коррелирует с интенсивностью соответствующих пиков на РФЭС-спектрах, характеризующей суммарной интегральной площадью пиков, соответствующая тому или иному поверхностному соединению и их энергетическому состоянию в приповерхностном слое.

Как следует из табл. 1 и 2, тепловой эффект при термообработке обоих полимерных покрытий ниже в сравнении со свободными латексными пленками, что является, скорее всего, следствием взаимодействия карбоксильных групп сополимера с окисными/гидроокисными группами медной поверхности, вызывая нарушение упорядоченности расположения латексных частиц на поверхности подложки и снижение содержания остаточного содержания воды.

Локализация полимеров на медной поверхности в обоих случаях вызывает увеличение температурного интервала, в котором осуществляется удаление остаточного содержания воды и коалесценция латексных частиц, что также подтверждает эффект взаимодействия полимер-поверхность меди. При этом следует принять во внимание возможность окислительной деградации медной поверхности, которая может происходить при нанесении на нее

водно-полимерной дисперсии в атмосфере, богатой кислородом, с дополнительным образованием оксидов меди.

Для более детального рассмотрения эффекта модификации латексных полимерных пленок и покрытий водорастворимым фталоцианином проведен анализ термогравиметрических зависимостей в температурных интервалах, соответствующих проявлению наблюдаемых тепловых потоков, с целью установления начала проявления теплового эффекта.

На рис. 4 даны термогравиметрические кривые пленок и покрытий алкил(стирол)метакрилового полимера (А), не модифицированного (А0, А0М) и модифицированного водорастворимым фталоцианином при концентрации (0.05 и 0.1)·10⁻³ моль/л, именуемых (А1, А1М) и (А2, А2М) соответственно. На рис. 4 представлены числовые значения наблюдаемых тепловых потоков, которые программа термографа автоматически формирует на термогравиметрическом рисунке при выделении области его проявления.

На рис. 5 представлены термогравиметрические кривые пленок и покрытий алкил(мет)акрилового полимера (М), не модифицированного (М0, М0М) и модифицированного водорастворимым фталоцианином при концентрации (0.05 и 0.1)·10⁻³ моль/л, именуемых М1, М1М и М2 соответственно.

В табл. 4 представлены температурные значения начала проявления теплового эффекта при термогравиметрии пленок и покрытий полимеров (А, АМ) и (М, ММ), которые получены при обработке термогравиметрических зависимостей рис. 5 и 6.

Представленные данные позволяют обнаружить смещение температуры, при которой начинается процесс коалесценции латексных частиц обоих полимеров в низкотемпературную область после увеличения концентрации модификатора. Это коррелирует с данными работ [25–27], в которых наблюдается нарушение релаксационной структуры акриловых полимеров при их наполнении модификаторами различной химической природы, проявляемое в росте релаксационной подвижности молекулярных фрагментов полимера.

Из табл. также следует увеличение начальной температуры проявления теплового эффекта при переходе от свободной пленки к полимерному покрытию, как в отсутствие модификатора, так и после их модификации фталоцианином. Это указывает на то, что металлическая поверхность существенно влияет на проявление теплового

Таблица 3. Химический состав поверхностного слоя по данным РФЭС [24]

Металл	Элементарный состав поверхностного слоя						
медь необработанная	Peak name	E_B /eV	Area/cps·eV	Sens. Fact.	Norm. Area	Quant./at. %	
	C1s CH ₂ CH ₂	284.97	55887.045	0.296	188807.58	48.13	71.28
	C1s C-O	286.4	19470.317	0.296	65778.101	16.77	
	C1s O-C=O	288.7	7412.7429	0.296	25043.050	6.38	
	N1s atm. ads.	400.31	3000.8318	0.477	6291.0520	1.6	1.6
	O1s Oxides	530.9	828.15667	0.711	1164.7773	0.3	22.54
	O1s Hydroxides	531.88	27978.658	0.711	39351.136	10.03	
	O1s C-O	532.7	22249.522	0.711	31293.280	7.98	
	O1s H ₂ O	533.6	11806.798	0.711	16605.905	4.23	
	Cl2p Cl(-)	199.4	1236.5630	0.77	1605.9260	0.41	0.41
	Ca2p CaO	347.71	855.78108	1.634	523.73383	0.13	0.13
	Cu2p ₃ Cu(0)/Cu ₂ O	932.5	654.26924	3.198	204.58700	0.05	4.03
	Cu2p ₃ CuO	933.9	6774.2841	3.198	2118.2877	0.54	
	Cu2p ₃ Cu(OH) ₂	935.25	21904.460	3.198	6849.4246	1.75	
Cu2p ₃ Sat. Cu(II)	941.3	14434.588	3.198	4513.6300	1.15		
Cu2p ₃ Sat. Cu(II)	944.58	6732.3526	3.198	2105.1759	0.54		
медь отожженная	Peak name	E_B /eV	Area/cps·eV	Sens. Fact.	Norm. Area	Quant./at. %	
	C1s CH ₂ CH ₂	285	45983.576	0.296	155349.92	44.73	62.56
	C1s C-O	286.4	12412.472	0.296	41934.030	12.07	
	C1s O-C=O	288.8	5916.2561	0.296	19987.351	5.76	
	N1s atm.ads.	400.21	1408.4014	0.477	2952.6236	0.85	0.85
	O1s Oxides	530.83	4852.2187	0.711	6824.4988	1.97	28.85
	O1s Hydroxides	531.88	42088.414	0.711	59196.082	17.04	
	O1s C-O	532.7	15312.581	0.711	21536.682	6.2	
	O1s H ₂ O	533.6	8995.0463	0.711	12651.260	3.64	
	P2p MeHPO ₄ /MeH ₂ PO ₄	133.55	2998.8494	0.412	7278.7608	2.1	2.1
	Cu2p ₃ Cu(0) and Cu ₂ O	932.75	3591.6315	3.198	1123.0867	0.32	2.38
	Cu2p ₃ CuO	933.65	10071.007	3.198	3149.1579	0.91	
	Cu2p ₃ Cu(OH) ₂	935.4	6801.7178	3.198	2126.8661	0.61	
	Cu2p ₃ Sat. Cu(II)	941.25	3488.0274	3.198	1090.6902	0.31	
Cu2p ₃ Sat. Cu(II)	944.4	2555.8595	3.198	799.20562	0.23		
Zn2p ₃	1022.49	37904.244	3.354	11301.205	3.25	3.25	

эффекта за счет адгезии карбоксилсодержащих полимеров к медной подложке, в какой-то степени препятствуя коалесценции частиц и обуславливая тем самым затраты большей энергии и времени для преодоления этого препятствия.

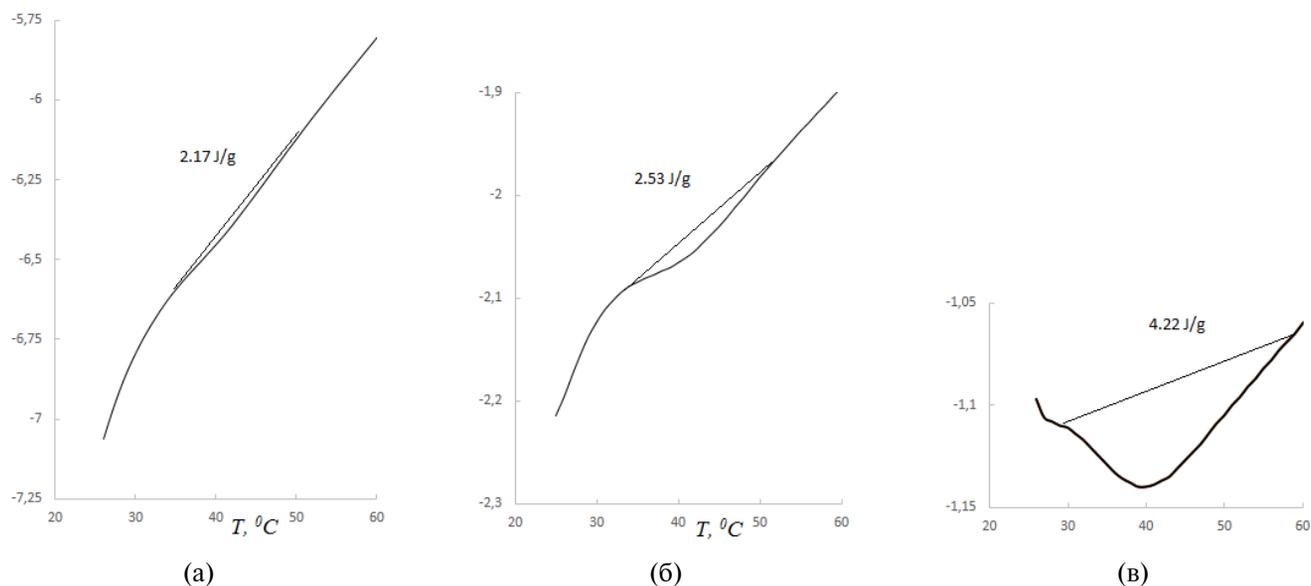
Таким образом на основании проведенных исследований показано, что тепловые эффекты, наблюдаемые при термогравиметрии обоих исследованных полимеров, являются следствием процесса удаления остаточных следов воды,

локализованных в межчастичном пространстве латексной пленки.

В случае гидрофильного полимера (М) фазовый переход при воздействии температурной обработки осуществляется с меньшим тепловым эффектом, что определяется его температурой стеклования.

Температурный интервал коалесценции частиц обоих полимеров лежит примерно в одном интервале с незначительным перевесом

Тепловой эффект, Вт/г



Тепловой поток, Вт/г

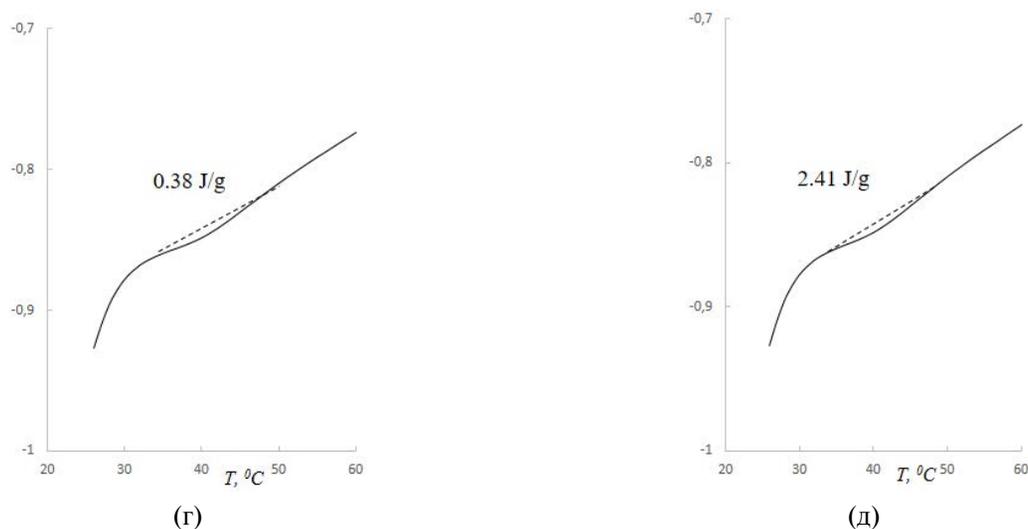


Рис. 4. Термогравиметрические кривые пленок (а-в) и покрытий (г, д) алкил(стирол)метакрилового полимера (А), не модифицированного (А0, АМ0) и модифицированного фталоцианином при концентрации, 10^{-3} моль/л: А1 – 0.05; А2, АМ2 – 0.1.

в сторону менее эластичного полимера, коррелируя с более высоким максимальным температурным значением в области теплового эффекта.

С применением термогравиметрического метода удастся характеризовать эффект фталоцианинового модификатора на процесс пленкообразования, сопровождающийся коалесценцией латексных частиц акриловых полимеров, с одной стороны. С другой, анализ процесса коалесценции латексных частиц позволяет сделать определенные выводы о роли водорастворимого

модификатора на полимерную структуру полиакрилатов и локализацию остаточных следов воды в межчастичных областях пленок и покрытий, а также роли металлической поверхности, на которой локализуется полимерная пленка, на коалесценцию полимерных частиц.

При термогравиметрии обоих исследованных акриловых полимеров их модификация водорастворимым фталоцианином сопровождается ростом теплового эффекта, что можно связать с увеличением температуры стеклования

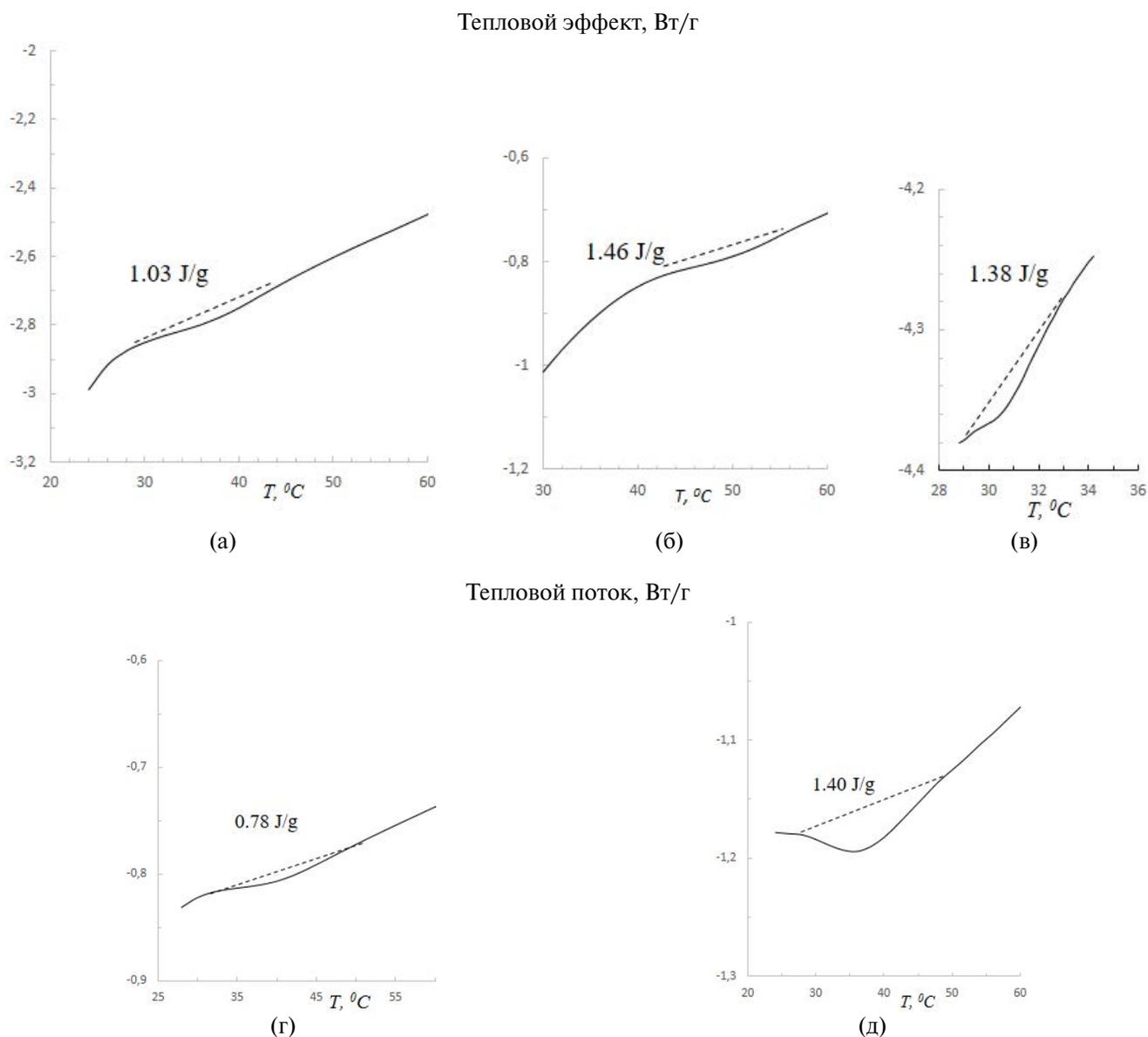


Рис. 5. Термогравиметрические кривые пленок (а-в) и покрытий (г, д) алкил(мет)акрилового полимера (М), не модифицированного (М0, М0М) и модифицированного фталоцианином при концентрации. 10^{-3} моль/л: М1, М1М – 0.05; М2 – 0.1.

Таблица 4. Температурные значения начала теплового эффекта при термогравиметрии пленок и покрытий на основе алкилстирол(мет)акрилового (А) и алкил(мет)акрилового полимеров (М)

С.10 ³ , моль/л	Полимер (А)		Полимер (М)	
	Пленка А	Покрытие АМ	Пленка М	Покрытие ММ
0	34.2	37.5	32.8	34.1
0.05	33.0	35.5	32.0	30.7
0.10	30.7	32.1	29.4	34.0

и соответственно минимальной температуры пленкообразования.

Металлическая поверхность, на которой локализуется латексная полимерная пленка, существенно влияет на процесс коалесценции частиц, как немодифицированного, так модифицированного латексного полимера, что сопровождается ростом теплового эффекта и начальной температуры его проявления.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят научных сотрудников Института И.В. Сенчихина и М.Р. Киселева за анализ и обсуждение термогравиметрических данных.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *McKeown N.B.* Phthalocyanine Materials-Synthesis. Structure and Function. Cambridge University Press. Cambridge. 1998.
2. *Leznoff C.C., Lever A.B.P.* (Eds.). *Tebello Nyokong.* // Phthalocyanines-Properties and Applications, V. 1–4. VCH N.Y. 1989/1992/1993/1996.
3. *Rosenthal I.* // Photochem. Photobiol. 1991. V. 53. P. 859.
4. *Spikes J.D.* // Photochem. Photobiol. B: Diol. 1990. V. 6. P. 259.
5. *Aslamazova T.R., Averin A.A., Zolotarevski V.I., Kotenev V.A., Lomovskaya N.Yu., Lomovskoi V.A., Tsivadze A.Yu.* // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2017. V. 53. № 3. P. 437.
6. *Aslamazova T.R., Zolotarevski V.I., Kotenev V.A., Lomovskaya N.Yu., Lomovskoi V.A., Tsivadze A.Yu.* // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2018. V. 54. № 2. P. 57.
7. *Крылов А.В., Толмачев И.А., Васильев В.К.* // Лакокрасочные материалы и их применение. 2011. № 11. С. 14.
8. *Андрюцкая О.М.* // Лакокрасочные материалы и их применение. 2011. № 12. С. 34.
9. *Dhami D., Philips D.* // J. Photochem, / Photobiol. A: Chem. 1996. V. 100. P. 77.
10. *Edrei R., Goofried V., van Lier J.E., Kimel S.* // J. Photochem./PhotobiolA: Chem. 1998. V. 2. P. 191.
11. *Amdros M., Beeby A., MacRobert A.J. et al.* // J. Photochem / Photobiol. A: Biol. 1998. V. 2. P. 191.
12. *Кунин Л.Л.* Поверхностные явления в металлах. М., 1955.
13. *Миссол В.* Поверхностная энергия раздела фаз в металлах. М., 1978.
14. *Егоров С.Н.* Расчет поверхностной энергии металлов в твердом состоянии // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Технические науки. 2003. № 3. С. 132–134.
15. Поверхностная энергия разных материалов. Серия обучающих материалов об адгезии // Наука об адгезии. ЗМРоссия. www.3mrossia.
16. *Олешко В.С., Пиговкин И.С.* Оперативное определение поверхностной энергии металлических деталей авиационной техники // Интернет-журнал “Науковедение”. 2016. Т. 8. № 3. (май–июнь). <http://naukovedenie.ru>.
17. *Ferrante J., Smit J.R.* Теория адгезионных эффектов перекрытия биметаллических интерфейсов // *Phys.Rev.* 1972. V 6. № 3. P. 875–887.
18. *Кобелева Р.М., Гельчинский Б.Р., Ухов В.Ф.* К расчету поверхностной энергии металлов в модели дискретного положительного заряда // Физика металлов и материаловедения. // 1978. Т. 48. № 1. С. 25–32.
19. *Нефедов В.И.* Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. М.: Химия, 1984–256 с.
20. *Коутс А.У., Редферн Дж. П.* Термогравиметрический анализ: обзор // Аналитик. 1963. Т. 88. № 1053. С. 906–924. Bibcode: 1963. Analytic. 88. 906 С. DOI: 10.1039/AN9638800906.
21. *Лю Х., Ю У.* Оценка термической стабильности высокопроизводительных волокон методом TGA // Журнал прикладной науки о полимерах. 2006. Т. 99. № 3. С. 937–944. DOI: 10.1002/app.22305.
22. *Елусеева В.И.* Эмульсионная полимеризация и ее применение в промышленности. М.: Химия, 1976.
23. *Елусеева В.И.* Полимерные дисперсии. М.: Химия, 1980.
24. *Aslamazova T.R., Grafov O.D., Kotenev V.A.* // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2022. V. 58. № 6. P. 1141–1149.
25. *Aslamazova T.R., Kotenev V.A., Lomovskaya N.Yu., Lomovskoi V.A., Tsivadze A.Yu.* // Physical Chemistry. A. 2022. V. 96. № 5. P. 1062–1069.
26. *Aslamazova T.R., Kotenev V.A., Lomovskaya N.Yu.* // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2022. V. 58. № 2. P. 325–332.
27. *Aslamazova T.R., Kotenev V.A., Lomovskaya N.Yu., Lomovskoi V.A., Tsivadze A.Yu.* // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2019. V. 53. № 3. P. 346–354.

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 541.127.451+546.271.883

ТЕРМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНОГО ДИБОРИДА ТАНТАЛА

© 2024 г. А. А. Винокуров^а, Н. Н. Дремова^а, Г. В. Калинин^а, С. Е. Надхина^а,
С. П. Шилкин^{а,*}

^аФедеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН,
Черноголовка, Россия
*e-mail: ssp@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 14.04.2023 г.

После доработки 03.02.2024 г.

Принята к публикации 10.11.2024 г.

В интервале температур 20–1000°C изучена морфология и фазовый состав продуктов окисления TaB₂ кислородом воздуха. В изотермических условиях при 450°, 500°, 550°, 600°C определены константы скорости окисления наночастиц TaB₂ с диаметром частиц ~70 нм (0.0006, 0.0027, 0.009, 0.015 сек⁻¹ соответственно). Оцененная из температурной зависимости констант скоростей кажущаяся энергия активации реакции окисления наночастиц TaB₂ составила 115 ± 6 кДж/моль.

Ключевые слова: наноразмерный диборид тантала, оксид тантала (V), оксид бора, константа скорости, кажущаяся энергия активации

DOI: 10.31857/S0044185624050091, EDN: MTNTJD

ВВЕДЕНИЕ

Диборид тантала (TaB₂) является типичным представителем материалов, пригодных для создания сверхвысокотемпературной керамики с температурой плавления выше 3000°C [1]. Диборид тантала в силу высоких значений температуры плавления, теплопроводности, твердости, прочности, а также высокой стойкостью к износу и окислению, коррозионной устойчивостью в кислых средах рассматривается как один из перспективных компонентов защитных покрытий для изделий, работающих в условиях воздействия высоких температур, агрессивных сред, деформационных нагрузок и т. д. [2–8].

Поскольку наноструктурные материалы обладают уникальными физико-химическими, механическими и др. свойствами, недоступными их микрокристаллическим аналогам, то перевод боридных материалов, включая диборид тантала, в наноструктурное состояние обещает значительное расширение сферы

их применения и стимулирует исследования по изучению закономерностей поведения наноразмерных боридов в агрессивных средах [9]. В связи с этим исследования по изучению закономерностей поведения наночастиц TaB₂ в агрессивных средах приобретают особую актуальность.

Окисление компактного TaB₂ изучено давно и достаточно полно, например [10–12]. В то же время в литературе имеются крайне скудные сведения о количественных характеристиках процесса термического окисления наноразмерного диборида тантала. Так, в работе [13] для наночастиц TaB₂ диаметром ~40 нм оценена температура окисления в 600°C.

Целью настоящей работы является определение количественных параметров процесса термического окисления наноразмерного диборида тантала: константы скорости окисления при различных температурах, энергии активации реакции окисления и установление фазового состава и морфологии продуктов окисления.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные образцы

Наноразмерный TaB_2 был получен взаимодействием порошков Ta и B, взятых в соотношении 1:2, в ионном расплаве 50 мол. % NaCl – 50 мол. % KCl в реакторе-автоклаве из нержавеющей стали в атмосфере аргона при давлении 0.4 МПа и температуре 750°C по методике [14]. Для приготовления эвтектического расплава NaCl – KCl использовали хлориды натрия и калия квалификации “хч”.

Полученные наночастицы TaB_2 по результатам химического и рентгеновского энергодисперсионного (ЭДА) анализов имеют валовый состав $TaB_{1.99}O_{0.02}$, следов хлорид-ионов и водорода в них не обнаружено. По данным рентгенофазового анализа (РФА) полученные наночастицы диборида тантала кристаллизуются в гексагональной сингонии, пространственная группа $R\bar{6}/mmm$ (рис. 1а). Параметры элементарной ячейки полученного TaB_2 ($a = 0.3079$ нм, $c = 0.3243$ нм) близки к данным дифракционной базы ICDD (PDF-2, card 000-75-1047). Средний диаметр наночастиц TaB_2 , оцененный из результатов измерения удельной поверхности ($S_{уд} = 5$ м²/г), составляет ~96 нм, что существенно больше среднего диаметра частиц, оцененного по результатам электронной микроскопии (~70 нм). Это свидетельствует о заметной агломерации первичных наночастиц TaB_2 .

Методы исследования

РФА исходного диборида тантала и продуктов его термического окисления кислородом воздуха проводили на дифрактометре АДП-2 с использованием монохроматического $CuK\alpha$ – излучения в интервале углов 2θ 20° ÷ 110°.

Термические исследования выполняли методом синхронного термического анализа на термоанализаторе Netzch STA 409 PC Luxx, сопряженным с квадрупольным масс – спектрометром QMS 403 C Aeolos при линейном нагреве образца (навеска 12–15 мг) со скоростью 10 град/мин в потоке воздуха в интервале температур от 20 до 1000°C. Контроль за составом воздуха, используемого для окисления наночастиц TaB_2 , осуществляли на масс-спектрометре МИ-1201В.

Электронно-микроскопические исследования (СЭМ) и ЭДА проводили на комплексе приборов, состоящем из растрового сканирующего автоэмиссионного электронного микроскопа Zeiss Supra 25 и рентгеноспектральной установки INCA

x-sight. Электронно-микроскопические изображения получали при низких ускоряющих напряжениях электронного пучка (4 кВ). При таких ускоряющих напряжениях вклад в регистрируемый сигнал от подложки минимален либо отсутствует. ЭДА осуществляли при ускоряющем напряжении 8 кВ.

ИК спектры неполного внутреннего отражения (НПВО) в диапазоне от 500 до 4000 см⁻¹ получены с использованием спектрометра Vertex 70V, оборудованного приставкой для съемки спектров отражения.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры (РФЭС) регистрировали на спектрометре фирмы Specs с анализатором. Спектры возбуждали излучением $Mg K_{\alpha}$ ($h\nu = 1253.6$ эВ). При съемке спектров вакуум в камере спектрометра составлял $4 \cdot 10^{-7}$ Па. Мощность источника составляла 225 Вт.

Удельную поверхность наночастиц TaB_2 находили по величине низкотемпературной адсорбции криптона после удаления из твердой фазы летучих примесей в вакууме $1.33 \cdot 10^{-3}$ Па при 100°C и рассчитывали по методу Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ). Площадь, занимаемую адсорбированной молекулой криптона, принимали равной $19.5 \cdot 10^{-20}$ м² [15].

Содержание бора, тантала и хлора определяли по стандартным аналитическим методикам, а также с помощью ЭДА. Содержание водорода, азота и кислорода определяли на CHNS/O – элементном анализаторе Vario EL cube Elementar.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Изотермическое окисление образцов TaB_2 при температурах 450° – 650°C проводили в трубчатом кварцевом реакторе, нагреваемом электропечью. Образцы (навеска ~200 мг) помещали в кварцевую чашечку, подвешенную на кварцевой пружине. Изменение массы образца фиксировали с помощью дифференциально-трансформаторного датчика чувствительностью 1 В/грамм. Для записи изменения массы во времени использовали АЦП ZET220 и программный пакет ZetLab. Частота регистрации составляла 1 Гц. Температуру поддерживали с помощью терморегулятора ПТ200 с точностью $\pm 2^\circ C$, датчиком служила ХА термопара. При записи изотерм образец первоначально нагревали до температуры опыта в потоке аргона, а затем переключали поток с аргона на воздух. Скорость потока воздуха через реактор составляла 50 мл/мин. Степень превращения рассчитывали исходя из реакции окисления TaB_2 :

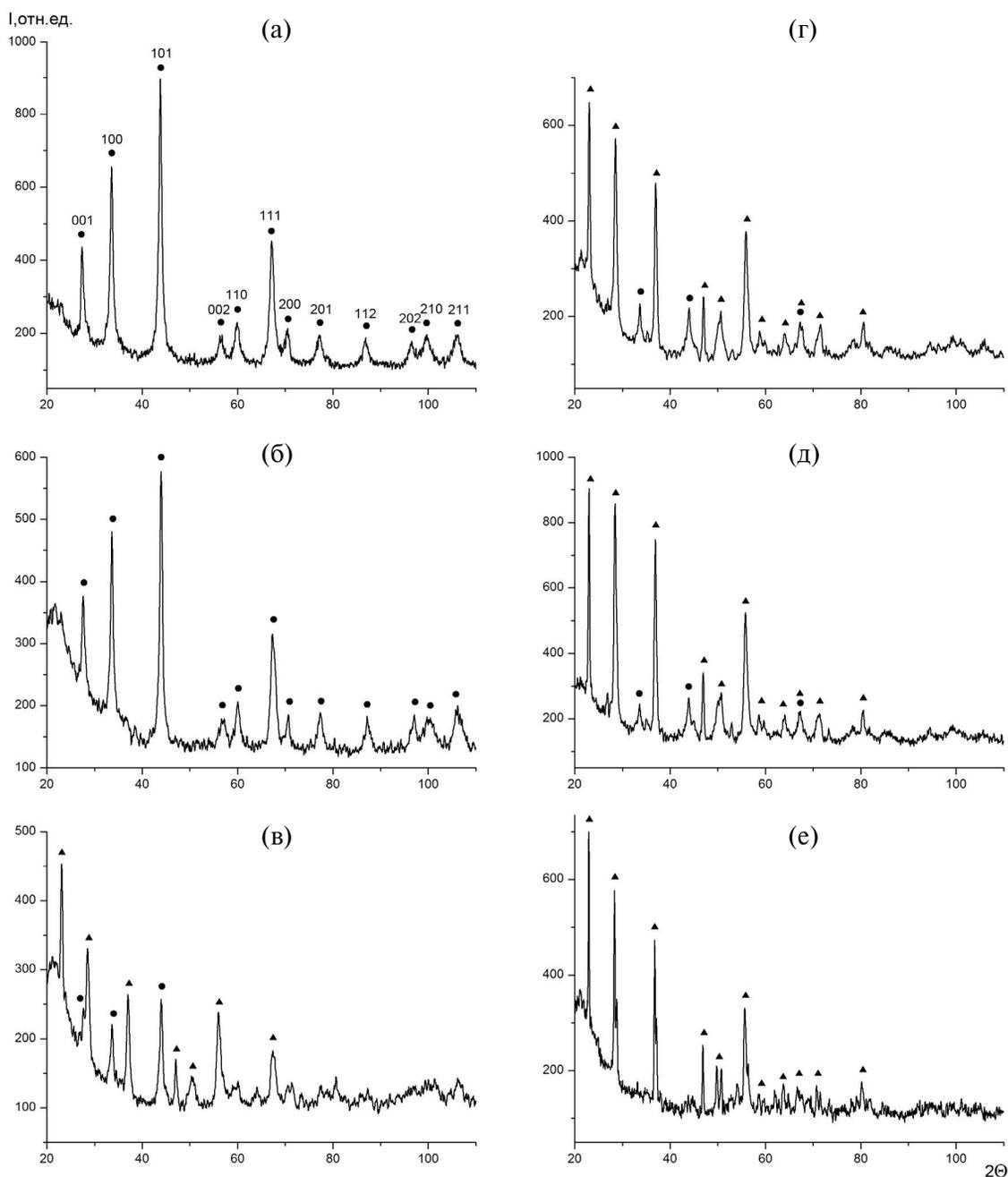
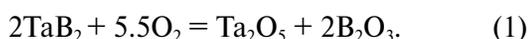


Рис. 1. Дифрактограммы исходных наночастиц TaB₂ диаметром ~70 нм (а) и продуктов их окисления кислородом воздуха в изотермическом режиме при температурах 500° (б), 550° (в), 600° (г), 650° (д) и 1000°С (е). Символы обозначают TaB₂ и Ta₂O₅ соответственно



РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Изотермическое окисление образцов TaB₂ при температуре 1000°С проводили в камерной электропечи сопротивления СНОЛ – 6/12. Время выдержки при заданной температуре составляло 60 мин. Погрешность измерения температуры не превышала ±5°С.

В интервале температур 623–1173 К реакция (1) характеризуется высокой термодинамической вероятностью протекания с образованием пентаоксида тантала и оксида бора в конденсированном состоянии (табл. 1.). Термодинамические данные для TaB₂ взяты

Таблица 1. Температурные зависимости изменения энтальпии, энтропии и изобарно-изотермического потенциала реакции (1)

Т, К	ΔH , кДж/моль	ΔS Дж/моль · К	ΔG , кДж/моль
623	-4117	-946	-3528
673	-4100	-942	-3467
723	-4083	-938	-3405
773	-4015	-864	-3347
823	-3995	-858	-3289
873	-3975	-852	-3232
923	-3955	-846	-3174
973	-3935	-841	-3117
1023	-3915	-836	-3060
1073	-3895	-832	-3003
1123	-3875	-827	-2946
1173	-3854	-823	-2889

из работы [16], данные остальных веществ – из справочника NIST Chemistry Webbook [17]. Реакция (1) является экзотермической. Расчеты изменения энергии Гиббса говорят о том, что реакция (1) в данном температурном интервале энергетически выгодна. Термодинамические

расчеты состояния системы с исходным мольным составом $Ta = 1$, $B = 2$, $O = 5.5$ в температурном интервале $400^{\circ}C$ – $1000^{\circ}C$ и атмосферном давлении в программе АСТРА-4 [18, 19] показали, что практически единственными равновесными продуктами в конденсированной фазе являются B_2O_3 и Ta_2O_5 . Равновесные концентрации низших оксидов бора и тантала, а также кислорода, пренебрежимо малы.

На рис. 2 приведены результаты термического анализа реакции окисления кислородом воздуха наночастиц TaB_2 в политермическом режиме при линейном нагреве от $20^{\circ}C$ до $1000^{\circ}C$. Начало окисления наночастиц TaB_2 зафиксировано при температуре $464^{\circ}C$. За температуру начала окисления TaB_2 была принята температура, при которой масса образца увеличивалась на 0.1% . На кривой ДТА наблюдаются два экзотермического эффекта при 602° и $655^{\circ}C$, связанных с образованием оксидов тантала и бора по реакции (1). По данным РФА и СЭМ в продуктах окисления TaB_2 при температуре $500^{\circ}C$ фаз Ta_2O_5 и B_2O_3 не обнаружено (рис. 1 б, рис. 4 б), хотя прирост массы образцов заметен (рис. 2, рис. 5). При окислении образцов TaB_2 при 550° , 600° , $650^{\circ}C$ обнаружены только пентаоксид тантала и непрореагировавший диборид тантала (рис. 1 в, г, д; рис. 4 в, г, д). При полном окислении TaB_2 по реакции (1) расчетное увеличение массы образцов должно составлять 43.44% .

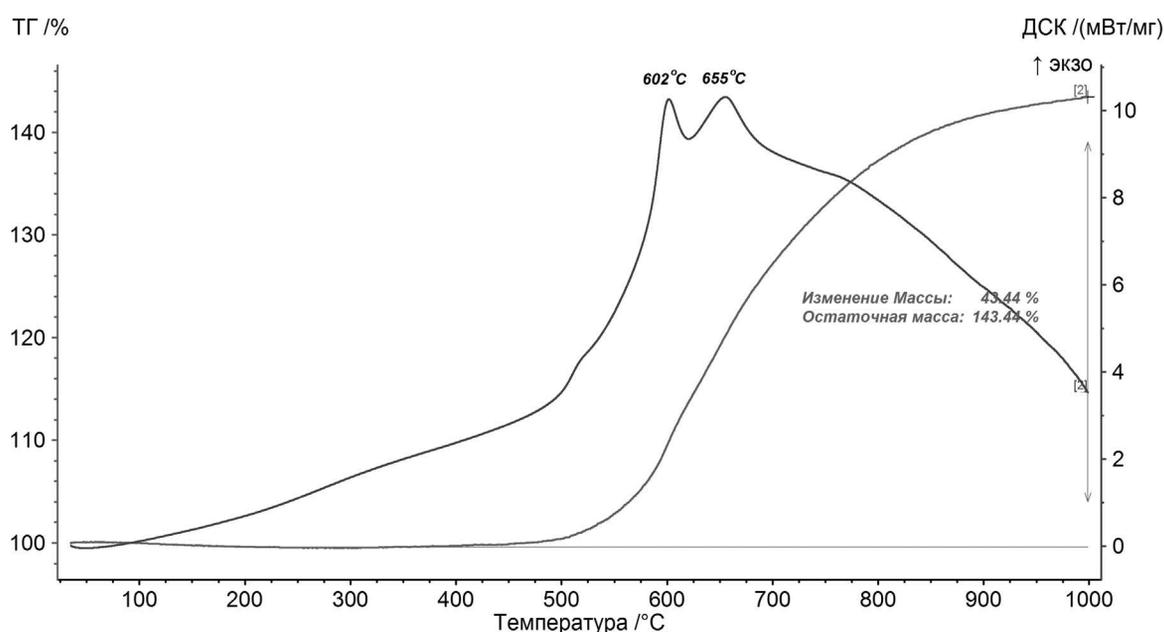


Рис. 2. Результаты термического анализа окисления кислородом воздуха наночастиц TaB_2 диаметром ~ 70 нм в политермическом режиме от 20° до $1000^{\circ}C$.

В политермическом и изотермическом режимах при нагревании образцов до 1000°C изменение массы образцов составляло именно это значение (рис. 2), а по данным РФА в продуктах окисления обнаружен только Ta₂O₅ (рис. 1 е; рис. 4 е). Образующаяся по реакции (1) фаза В₂O₃, вероятно, является рентгеноаморфной.

На рис. 3 представлен РФЭ – спектр уровня В1s продуктов окисления наночастиц TaB₂ после изотермической обработки при температуре 1000°C. Положение пика В1s (194.2 эВ) указывает на присутствие в продуктах окисления борного ангидрида или борной кислоты [20, 21]. ИК–спектр продуктов окисления наночастиц TaB₂ практически идентичен спектру борного ангидрида [22] и в нем отсутствуют колебания, характерные для Н₃ВО₃ (3200, 1450 и 1196 см⁻¹) [23], что указывает на присутствие в продуктах окисления борного ангидрида В₂O₃.

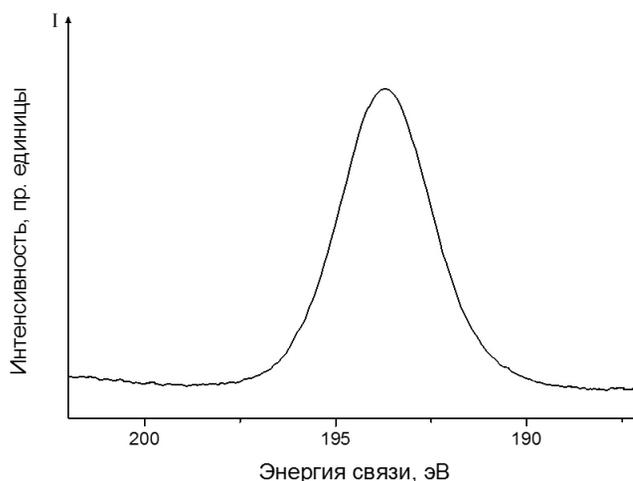


Рис. 3. РФЭС уровня В1s продуктов окисления кислородом воздуха наночастиц TaB₂ диаметром ~70 нм, подвергнутых изотермическому отжигу при 1000°C.

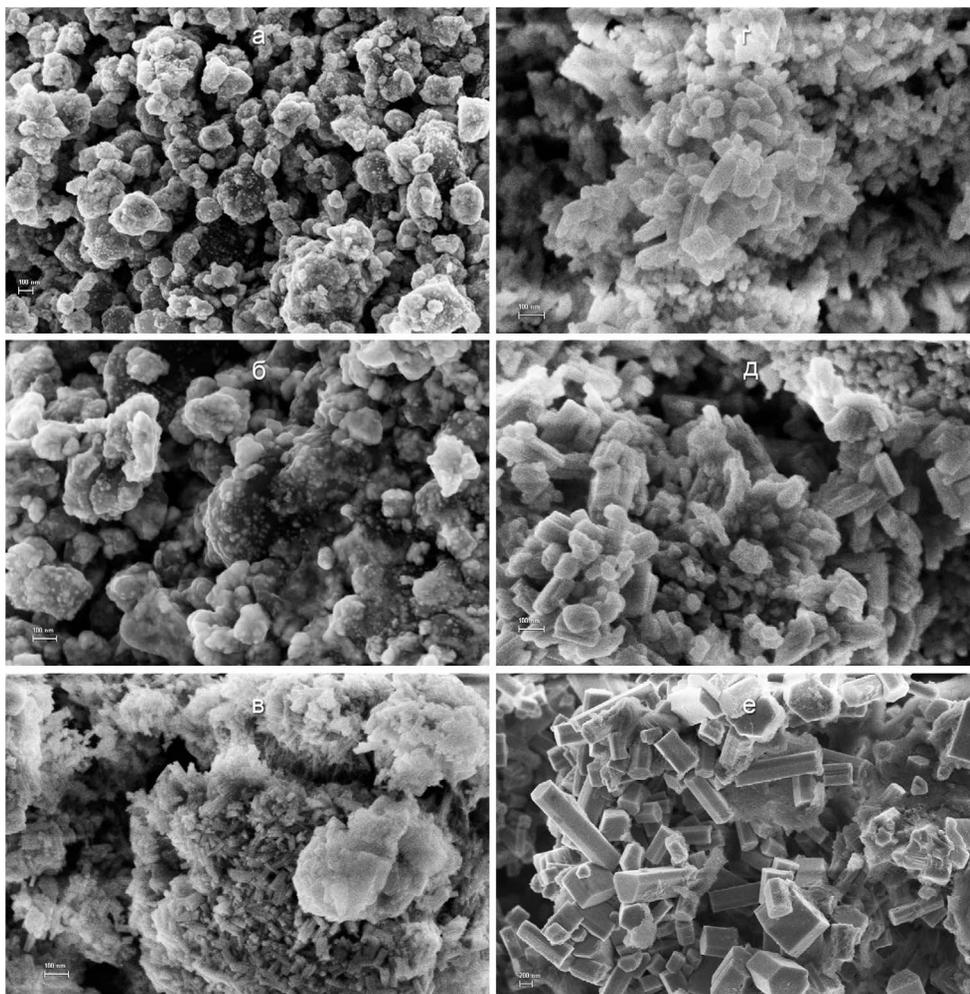


Рис. 4. Электронные микрофотографии исходных наночастиц TaB₂ диаметром ~70 нм (а) и продуктов их окисления кислородом воздуха в изотермическом режиме при температурах 500°C (б), 550°C (в), 600°C (г), 650°C (д) и 1000°C (е).

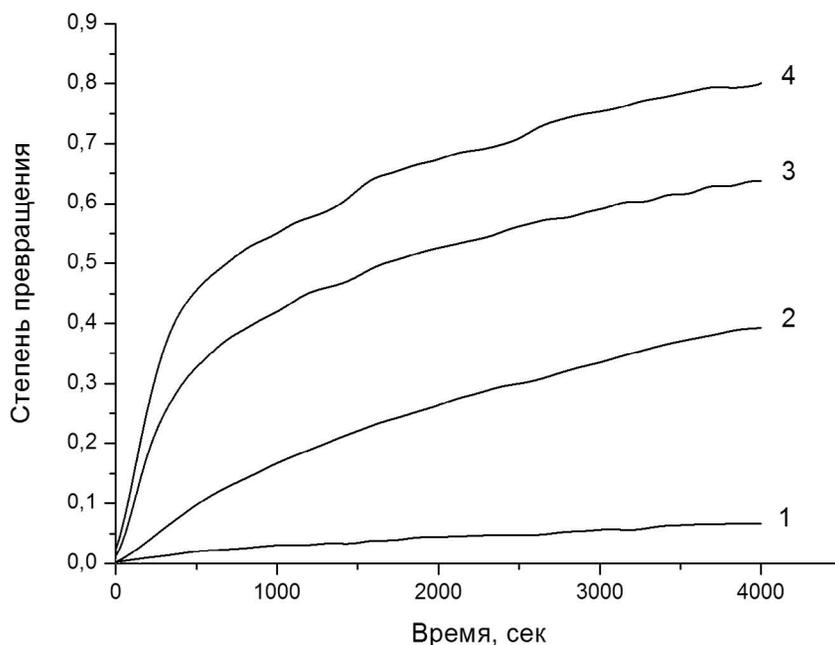


Рис. 5. Зависимость степени превращения в реакции (1) от времени окисления наночастиц TaB_2 диаметром ~ 70 нм при температурах 450°C (1), 500°C (2), 550°C (3), 600°C (4).

По данным РФА, ЭДА и химического анализа, в продуктах окисления наночастиц TaB_2 , вплоть до 1000°C азотсодержащих производных тантала и бора не обнаружено.

На рис. 4 приведены электронные микрофотографии продуктов окисления наночастиц TaB_2 с размером частиц ~ 70 нм в изотермических условиях при 500 (б), 550 (в), 600 (г), 650 (д) и 1000°C (е) после выдержки при указанных температурах в течение 90 минут. По сравнению с исходным состоянием (рис. 4а) заметно явное изменение морфологии и размера наночастиц, что является результатом протекания реакции (1). На рис. 5 представлены кинетические кривые окисления наночастиц TaB_2 с размером частиц ~ 70 нм в изотермических условиях при температурах 450°, 500°, 550° и 600°C. Кинетические кривые описываются уравнением Аврами–Ерофеева:

$$[-\ln(1 - a)]^{1/n} = kt,$$

где a – степень превращения, k – константа скорости, t – время. Величина n составила $1/2$, что характерно для гетерогенных процессов “газ – твердое тело”. Кинетические кривые характеризуются явно выраженной нелинейностью – после резкого изменения массы в начальный период времени в дальнейшем

наблюдается “торможение” реакции окисления наночастиц TaB_2 . Константы скорости реакции окисления наночастиц диборида тантала в температурном интервале 450°–600°C определяли по наклону начальных участков кинетических кривых в координатах $-\ln(1-a) - t^{1/2}$ (табл. 2). Кажущаяся энергия активации, найденная из температурной зависимости констант скоростей, оказалась равна 115 ± 6 кДж/моль.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен термодинамический анализ реакции окисления TaB_2 кислородом воздуха в интервале температур 450°–1000°C. В этом интервале температур определена морфология

Таблица 2. Константы скорости реакции окисления наночастиц TaB_2 диаметром ~ 70 нм кислородом воздуха при различных температурах

$t, ^\circ C$	$K, \text{сек}^{-1}$
600	0.015
550	0.009
500	0.0027
450	0.0006

и фазовый состав продуктов окисления наноразмерного диборида тантала с диаметром частиц ~70 нм. При 450°, 500°, 550°, 600°C определены константы скорости окисления наночастиц TaB₂ (0.0006, 0.0027, 0.009, 0.015 сек⁻¹ соответственно). Оцененная из температурной зависимости констант скоростей кажущаяся энергия активации реакции окисления наночастиц TaB₂ составила 115 ± 6 кДж/моль.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках темы Государственного задания ФИЦ ПХФ и МХ РАН (рег. номер 124013000) с использованием оборудования АЦКП ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Silvestroni L., Guiccianni S., Melandri C. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2012. V. 32. P. 97.
2. *Серебрякова Т.И., Неронов В.А., Пешев П.Д.* // *Высокотемпературные бориды.* Челябинск: Металлургия. 1991. С. 368.
3. *Motojima S., Sugiyama K.* // J. Mater. Sci. 1979. V. 14. P. 2859.
4. *Yeh C. L., Huang Y. S.* // Ceram. Int. 2014. V. 40. P. 2593.
5. *Musa C., Orrö R., Licheri R. et al.* // Mater. Lett. 2011. V. 65. P. 3080.
6. *Carenco S., Portehault D., Boissiere C. et al.* // Chem. Rev. 2013. V. 113. № 10. P. 7981.
7. *Прохоров А.М., Лякишев Н.П., Бурханов Г.С., Дементьев В.А.* // Неорган. материалы. 1996. Т. 32. № 11. С. 1365.
8. *Кугай Л.Н., Назарчук Т.Н.* // Порошковая металлургия. 1971. № 3. С. 51.
9. *Andrievski R.A., Khatchoyan A.V.* // Nanomaterials in Extreme Environments. Fundamentals and Applications. Heidelberg: Springer. 2016. P.107.
10. *Войтович Р.Ф., Пугач Э.А.* // Порошковая металлургия. 1975. № 3. С.70.
11. *Лавренко В.А., Глебов Л.А.* // Журн. физ. химии. 1974. Т. 48. № 10. С. 2449.
12. *Nowotny H., Benesovsky F., Kieffer R.* // Z. Metallkunde. 1959. V. 50. № 7. С. 417.
13. *Ma J., Du Y.A.* // Chemistry Letters. 2008. V. 37. № 5. P. 510.
14. *Винокуров А.А., Ковалев Д.Ю., Нигматуллина Г.Р. и др.* // Неорган. материалы. 2023. Т. 59. № 6. С. 597.
15. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии // Под ред. Киселева А.В. и Древинга В.П. М.: Изд. МГУ. 1973. 447 с.
16. *Болгар А.С., Блиндер А.В.* // Порошковая металлургия. 1989. № 2. С. 62.
17. *Donald R., Burgess Jr.* // Thermochemical Data in NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, Eds. P.J. Linstrom and W.G. Mallard, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899.
18. *Синярев Г.Б., Васолин Н.А., Трусов Б.Г. и др.* Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов. / М.: Наука, 1982. 263 с.
19. *Трусов Б.Г.* Дисс. докт. техн. наук. М.: МГТУ. 1984. 292 с.
20. *Joyner D.J. and Hercules D.M.* // J. Chem. Phys. 1980. V. 72. № 2. P. 1095.
21. *Ong C.W., Huang H., Zheng B. et al.* // J. Appl. Phys. 2004. V. 95. № 7. P. 3527.
22. *Сидоров Т.А., Соболев Н.Н.* // Оптика и спектроскопия. 1958. Т. 4. № 1. С. 9.
23. *Bethell D.E. and Sheppard N.* // Trans. Faraday Soc. 1955. V. 51. P. 9.

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 544.723

ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбЦИОННЫХ СВОЙСТВ НАНОАЛМАЗА
С ГИДРИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

© 2024 г. Д. И. Ярыкин^{a,*}, В. Ю. Конюхов^b, Б. В. Спицын^a

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

^bРоссийский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,
Миусская площадь, д. 9, Москва, 125047 Россия

*e-mail: d.yarykin@rambler.ru

Поступила в редакцию 06.03.2023 г.

После доработки 05.01.2024 г.

Принята к публикации 20.11.2024 г.

Воздействие на поверхностные свойства путем направленного модифицирования является одним из способов получения новых наноматериалов. Поверхность детонационного наноалмаза может быть модифицирована, например, путем обработки газообразным водородом. В настоящей работе методом обращенной газовой хроматографии исследованы адсорбционные свойства наноалмаза с гидрированной поверхностью и сопоставлены с аналогичными свойствами исходного детонационного наноалмаза. Измерены удельные объемы удерживания V и дифференциально-молярные изостерические теплоты адсорбции воды и гептана q_{st} . Установлено, что величины V для воды, и для гептана в несколько раз превышают свойства исходного детонационного наноалмаза. Это свидетельствует о том, что дополнительная обработка поверхности увеличивает плотность (на единицу поверхности) функциональных групп, обеспечивающих адсорбционное взаимодействие поверхности как с водой, так и с гептаном. При этом теплота адсорбции при максимальной концентрации адсорбата в газовой фазе в случае воды повысилась с $-31,6$ кДж/моль до $-36,3$ кДж/моль, а в случае гептана – практически не изменилась и составила $-49,5$ кДж/моль. Установлено, что гидрирование поверхности наноалмаза изменяет природу адсорбционных центров, ответственных за удерживание воды.

Ключевые слова: углеродные наноматериалы, адсорбционные свойства наноалмазов, метод обращенной газовой хроматографии

DOI: 10.31857/S0044185624050106, EDN: MTMNAM

ВВЕДЕНИЕ

Разработка и изучение углеродных наноматериалов являются одним из ключевых направлений развития современной науки [1]. Особое место среди них занимают исследования свойств наноалмаза (НА), который представляет собой семейство наноматериалов, имеющих ядро с общей углеродной структурой sp^3 , но различающихся по размерам, форме и химии поверхности [2]. Благодаря своим уникальным фундаментальным и функциональным качествам

находит многостороннее применение [3–7]. В последние годы интерес исследователей все больше привлекает биомедицинское использование НА [8], в том числе для адресной доставки лекарств [9]. Индивидуальные частицы детонационного НА со средним размером около 4.2 нм в порошке образуют агрегаты диаметром от десятков до тысяч нм [10–11]. Благодаря высокой дисперсности НА около 15% атомов углерода находится на поверхности [12, 13], в связи с этим исследование поверхностных свойств НА приобретает принципиальную важность.

В случае НА детонационного синтеза необходимо извлечь алмазную фазу из детонационной шихты – первоначального продукта взрыва. Основные примеси, присутствующие в шихте, включают металлы (1–8%) и неалмазный углерод, концентрация которого может достигать 80 % [13]. Между разными производителями или даже партиями НА могут быть значительные различия, поэтому существует необходимость унифицирования функционального состава поверхности. Тем не менее здесь до сих пор нет единого подхода, более корректно говорить об обогащении поверхности желаемыми функциональными группами [2]. Возможно применение различных окислительных смесей (например, HCl/HNO₃, H₂O₂/NaOH) [14], однако, использование таких агрессивных жидкофазных агентов небезопасно для окружающей среды, поэтому актуальной задачей является разработка методов газофазного воздействия. Обработка поверхности НА водородом при высокой температуре является распространенным способом первичного модифицирования [11, 15–17].

Физико-химические свойства поверхности твердых тел (например, ее гидрофильность или гидрофобность) можно определить, изучив адсорбцию веществ различной полярности. Газовая хроматография позволяет определять дифференциально-молярные изостерические теплоты адсорбции веществ и тем самым является достаточно точным методом для решения данной задачи [18–19]. Применение метода газовой хроматографии для исследования физико-химических свойств поверхности НА начато О.Г. Ларионовым с сотр. [20–21] и продолжено авторами настоящей статьи [22].

Гидрофильность (гидрофобность) поверхности твердых тел можно определить, измерив т.н. коэффициент гидрофильности k – отношение теплот адсорбции полярных q_p и неполярных q_n веществ: $k = q_p/q_n$. Настоящая работа посвящена сравнению гидрофильности поверхности детонационного НА и его гидрированной модификации путем определения теплот адсорбции воды и гептана методом обращенной газовой хроматографии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходный НА был получен детонационным методом (Марка УДА-СП, НП ЗАО “СИНТА”). Процесс восстановления поверхности НА осуществляли в кварцевом реакторе под воздействием газообразного водорода с давлением 1 атм при 850°C в течение 5 часов.

Для детального исследования гидрофильности (гидрофобности) поверхности образцов НА использовали хроматограф “Кристалл 5000”, детектором служил катарометр, газ-носитель – гелий с объемной скоростью 20 см³/мин. Для сохранения на приемлемом уровне гидравлического сопротивления слоя адсорбента исследуемый НА предварительно наносили на поверхность инертного носителя флуоропак-80 (~5% от массы носителя). Для этого серый порошок НА смешивали с белым носителем до получения однородного по цвету порошка. Затем полученный таким путем адсорбент помещали в хроматографическую колонку длиной 40 см и диаметром 3 мм и кондиционировали в токе гелия в течение 2 ч. при температуре 100°C

Выписывали хроматограммы воды (полярный адсорбат) и гептана (неполярный адсорбат) при различных температурах. Выбор указанных веществ обусловлен тем, что их температуры кипения близки (~100°C), близки и давления насыщенных паров при температурах хроматографических опытов: таким путем устраняется влияние летучести на время их удерживания в колонке τ [16]. Следовательно, в условиях опытов τ преимущественно определяется интенсивностью взаимодействия молекул адсорбатов с поверхностью адсорбента. Предварительно установили, что τ воды и гептана на чистом инертном носителе пренебрежимо мало по сравнению с временем удерживания на полученном смешанном адсорбенте: увеличение массы НА в колонке m приводило к пропорциональному росту времени удерживания (т.е. отношение τ/m оставалось практически постоянным). Это свидетельствует о том, что удерживание в колонке практически целиком обусловлено адсорбцией на НА, а не на носителе.

Изотермы адсорбции воды и гептана $a = f(P)$ при различных температурах получали обработкой хроматографических пиков по методике, описанной в литературе [19]. В свою очередь, применяя стандартную методику, из изотерм построили изостеры адсорбции в координатах $\ln P = f(1/T)$ при постоянных значениях степени заполнения поверхности θ (т.е. адсорбции a). Для всех выбранных θ опытные данные (точки) в указанных координатах ложились вдоль прямых, это позволило из тангенсов угла их наклона вычислить дифференциально-молярные изостерические теплоты адсорбции q_{st} при различных θ . Дифференциально-молярные теплоты адсорбции при максимальной концентрации адсорбата в газовой фазе q_{max} определяли из зависимости приведенного удельного

удерживаемого объема в координатах $\ln V$ – обратная температура T^{-1} [19].

Анализ методом термогравиметрии в токе проводился на термоанализаторе SDT Q600 со скоростью нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ вплоть до 700°C .

Данные ИК исследуемых образцов получены на спектрометре с Фурье преобразованием PERKIN ELMER System 2000 FT-IR в режиме диффузного отражения и представлены в диапазоне $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сравнение удельных удерживаемых объемов V воды и гептана с аналогичными величинами для детонационного ПА показывает, что дополнительное гидрирование поверхности привело к значительному увеличению V для обоих адсорбатов. Так, при 80°C на гидрированном НА для воды $V = 246\text{ см}^3/\text{г}$, а на детонационном – лишь $96,2\text{ см}^3/\text{г}$. Аналогичные соотношения V наблюдались при любых температурах, т.е. удерживаемые объемы возросли более чем в 2 раза. Аналогичные результаты наблюдались и в случае гептана. Например, V гептана при 100°C равен $470\text{ см}^3/\text{г}$, а на детонационном $278\text{ см}^3/\text{г}$. При этом температура, начиная с которой выписывались пики гептана, пригодные для расчетов, была 90°C . Рост V при переходе на гидрированные НА свидетельствует о том, что в процессе модифицирования поверхности увеличивается

плотность функциональных групп (на единицу поверхности), ответственных за адсорбцию (удержание) как воды, так и гептана.

Изотермы адсорбции воды и гептана при различных температурах, полученные из хроматографических пиков, приведены на рис. 1. И в том, и в другом случае – это изотермы 1-го типа и они могут быть описаны уравнением изотермы адсорбции Лэнгмюра. Для проверки этого предположения полученные данные расположили в линейных координатах уравнения. В качестве примера результаты вычислений для гептана приведены на рис. 2.

При всех исследованных температурах опытные данные (точки) ложатся вдоль прямых. При этом из уравнений прямых (они показаны возле соответствующих линий), видно, что точки пересечения с осью ординат близки друг к другу со средним значением $1/a_\infty = 5033\text{ г/моль}$. Это позволило из отрезка на оси ординат и тангенса угла наклона прямых вычислить константы изотермы Лэнгмюра a_∞ и b .

Полученные значения b – констант адсорбционного равновесия при различных температурах для гептана представлены в координатах $\ln b = f(1/T)$ на рис. 3. Экспериментальные данные (точки) удовлетворительно ложатся вдоль прямой. Это позволило из тангенса угла наклона определить средние (в исследуемом интервале θ и в предположении применимости к полученным опытным данным изотермы Лэнгмюра)

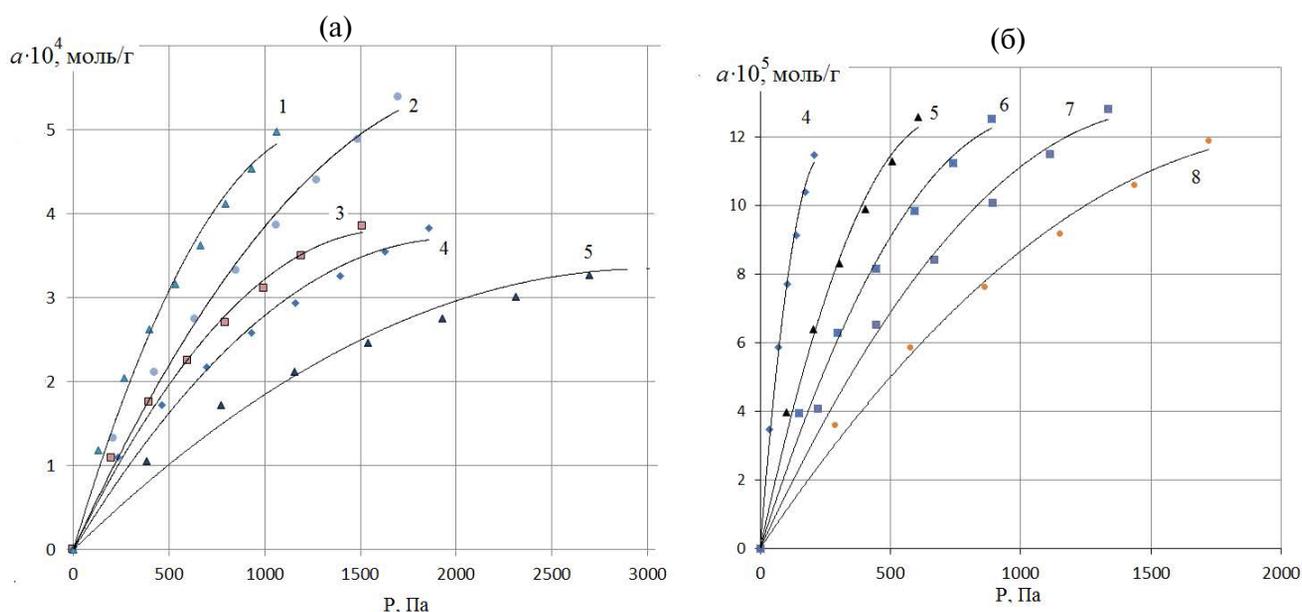


Рис. 1. Изотермы адсорбции воды (а) и гептана (б) на НА при различных температурах: 1 – 40° , 2 – 50° , 3 – 60° , 4 – 80° , 5 – 100° , 6 – 120° , 7 – 130° , 8 – 140°C .

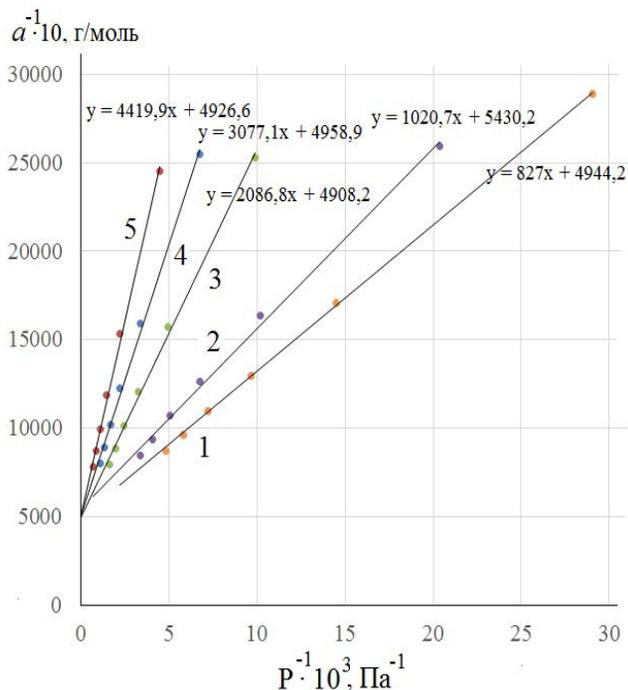


Рис. 2. Изотермы адсорбции гептана на НА в линейных координатах изотермы Лэнгмюра при различных температурах: 1 – 90°, 2 – 110°, 3 – 120°, 4 – 130°, 5 – 140°С.

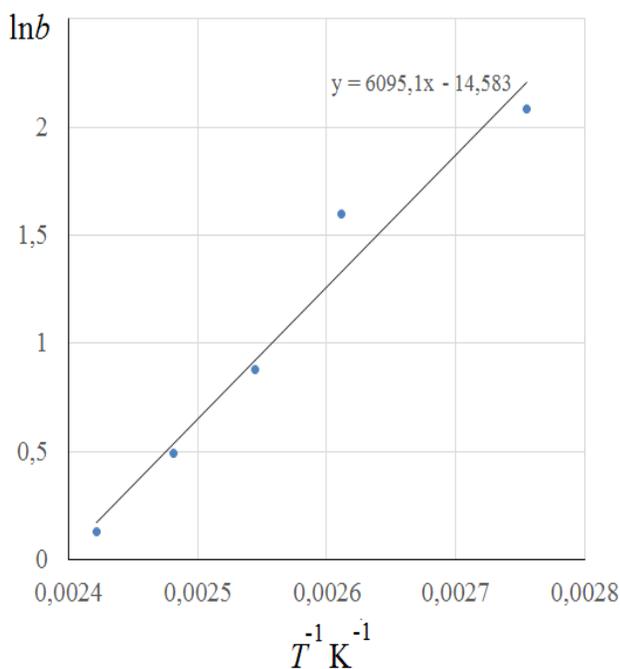


Рис. 3. Зависимость адсорбционного коэффициента b от температуры T в линейных координатах изобары Вант-Гоффа для гептана.

дифференциально-молярные теплоты адсорбции q_{st} . Они оказались равными $-50,7$ кДж/моль.

Полученные из изотерм адсорбции (см. на рис. 1) изостеры, оказались практически параллельными друг другу для воды и гептана, что означает постоянство дифференциально-молярных изостерических теплот адсорбции с ростом степени заполнения поверхности θ . Можно предположить, что на поверхности НА присутствуют функциональные группы, с которыми молекулы взаимодействуют с близкой энергией, и по мере заполнения поверхности теплоты q_{st} остаются постоянными. Из тангенса угла наклона указанных прямых вычислили q_{st} , их значения практически одинаковы для различных θ . Это свидетельствует об энергетической однородности поверхности НА к обоим адсорбатам.

Представляло интерес определить q_{max} при максимальной концентрации воды и гептана в газовой фазе, т.е. при максимально возможных в опытах θ . На рис. 4 представлены данные по зависимости приведенного удельного объема V воды и гептана от температуры в координатах $\ln V$ от $1/T$. Опытные данные (точки) в указанных координатах, в согласии с теорией, группируются вдоль прямых. Это позволило из тангенса угла наклона прямых вычислить q_{max} . Они оказались

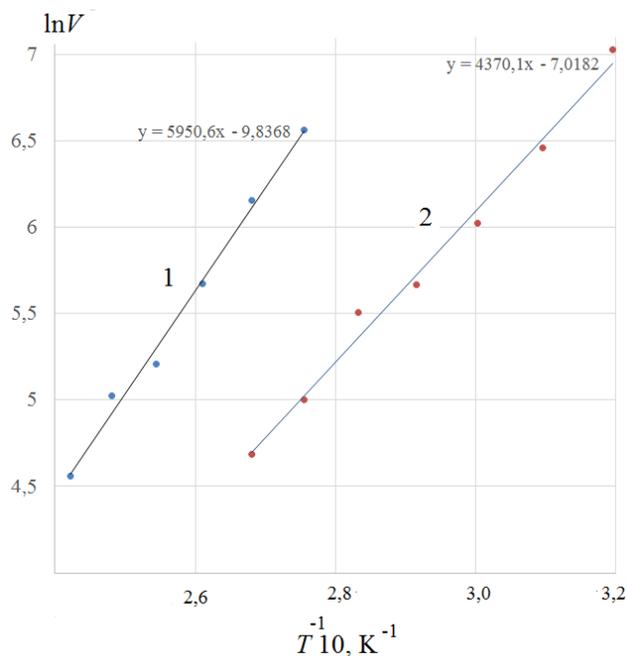


Рис. 4. График зависимости приведенного удельного объема удерживания от температуры: 1 – для гептана, 2 – для воды.

равными $-36,3$ для воды и $-49,5$ кДж/моль для гептана.

Сравнение полученных значений q_{\max} с найденными ранее для детонационного алмаза показало, что для воды q_{\max} немного повысилось с $-31,6$ кДж/моль до $-36,3$ кДж/моль, в случае гептана — практически не изменилась и составляет $-49,5$ кДж/моль. Таким образом, гидрирование поверхности НА мало изменило природу поверхностных групп, ответственных за адсорбцию как воды, так и гептана, но увеличивало их поверхностную концентрацию.

Термогравиметрический анализ в токе аргона позволил определить массовую долю примесей, претерпевающих термодесорбцию. Результаты анализа приведены в табл. 1. Полученные числовые данные не являются абсолютными величинами, так как в условиях использованного оборудования выделяющаяся энергия частично тратится на расширение газовой смеси. Однако единство условий проведения эксперимента позволяет сравнить между собой величины, соответствующие разным образцам НА.

Судя по температуре (около 50°C), соответствующей наиболее существенной потере массы, можно сказать, что речь идет об испарении адсорбированной на поверхности воды, следовательно, при гидрировании поверхности НА гидрофильность понижается.

Спектр Фурье-ИК, полученный в режиме диффузного отражения, приведен на рис. 5. В случае исходного образца НА наблюдается сигнал характеристических колебаний карбонильной группы (1735 см^{-1}), который полностью исчезает при проведении восстановительного гидрирования. Необходимо отметить рост сигнала гидроксильных групп (1634 см^{-1}) при

Таблица 1. Результаты определения содержания летучих примесей (%) исследуемых образцов НА

Образец	Содержание летучих примесей, %
НА исх.	9.6
НА гидр.	5.5

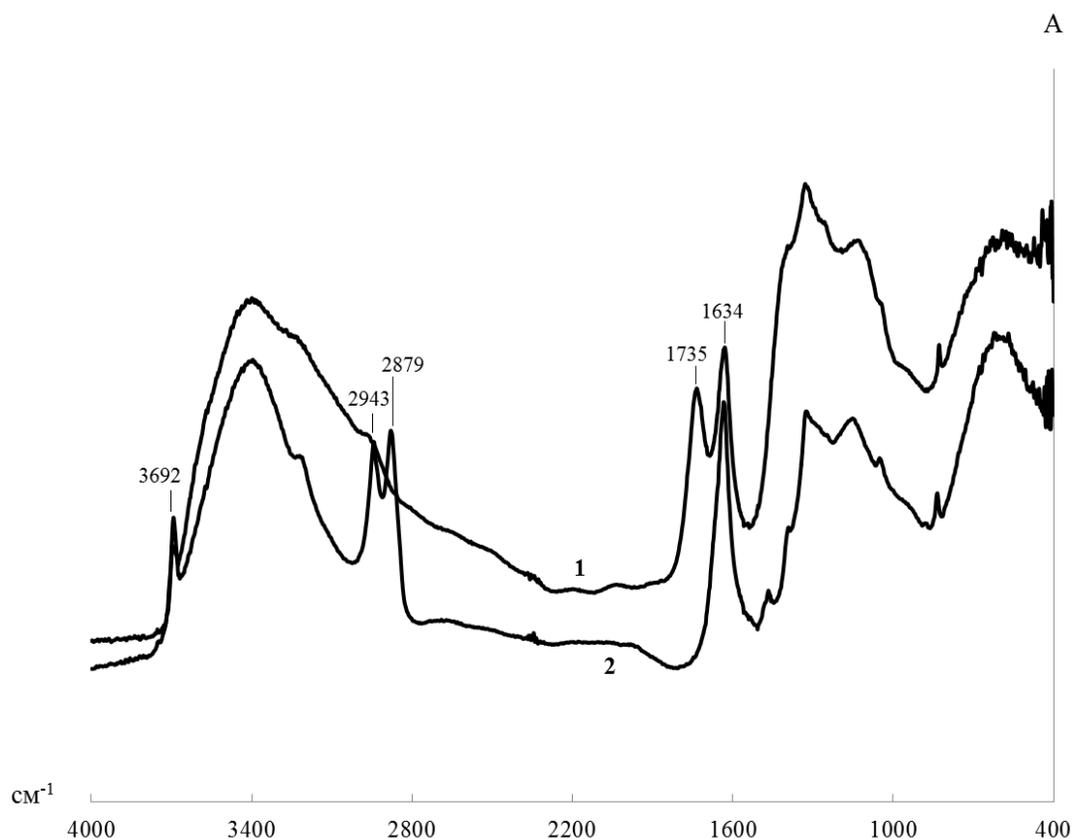


Рис. 5. Спектры Фурье-ИК в режиме диффузного отражения для 1—исходного детонационного НА, 2—НА с гидрированной поверхностью.

модифицировании НА в данных условиях, что может указывать на превращение карбонильных групп в гидроксильные. Также в спектре модифицированного образца НА проявляется четкая полоса поглощения изолированных О–Н связей (3692 см^{-1}) и отсутствовавшие ранее сигналы колебаний С–Н связей (2943 и 2879 см^{-1}).

ВЫВОДЫ

Методом обращенной газовой хроматографии исследованы адсорбционные свойства НА с гидрированной поверхностью по отношению к воде (полярному адсорбату) и гептану (неполярному адсорбату).

Наблюдается существенное увеличение удельного объема удерживания (более чем в 2 раза) воды и гептана по сравнению с детонационным НА. Это означает, что в процессе модифицирования поверхности увеличивается плотность функциональных групп (на единицу поверхности), ответственных за адсорбцию (удержание) как воды, так и гептана. Найденные из изостер адсорбции q_{st} близки друг к другу и q_{max} при максимальной концентрации адсорбата в газовой фазе, это свидетельствует об энергетической однородности поверхности НА по отношению к обоим адсорбатам.

Результаты термогравиметрического анализа в токе аргона указывают на уменьшение содержания адсорбированной воды в случае гидрированного образца по сравнению с исходным детонационным НА.

Согласно данным Фурье-ИК спектроскопии поверхностные группы НА при гидрировании претерпевают существенные изменения, наиболее заметное из которых – восстановление карбонильных групп.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность Киселеву М.Р. за исследование методом термогравиметрического анализа и Горбунову А.М. за спектр Фурье-ИК в режиме диффузного отражения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Долматов В.Ю. Детонационные наноалмазы. Получение, свойства, применение. СПб.: НПО “Профессионал”. 2011. 536 с.
2. Reina G. et al. // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2019. V. 58. № 50. P. 17918.
3. Долматов В.Ю. // *Сверхтвердые материалы.* 1998. № 4. С. 77.
4. Торопов А.Д., Детков П.Я., Чухаева С.И. // *Гальванотехника и обработка поверхности.* 1999. Т. 7. № 3. С. 14.
5. Тимошков Ю.В. и др. // *Гальванотехника и обработка поверхности.* 1999. Т. 7. № 2. С. 20.
6. Долматов В.Ю., Буркам Г.К. // *Сверхтвердые материалы.* 2000. № 1. С. 84.
7. Kazi S. // *Int. J. Pharm. Sci. Invent.* 2014. V. 3. P. 2319.
8. Jariwala D.H., Patel D., Wairkar S. // *Mater. Sci. Eng. C.* 2020. V. 113. P. 110996.
9. Uthappa U.T. et al. // *J. Drug Deliv. Sci. Technol.* 2020. V. 60. P. 101993.
10. Сакович Г.В., Губаревич В.Д., Бадаев Ф.З. // *ДАН СССР.* 1990. Т. 310. № 2. С. 402.
11. Spitsyn V.V. et al. // *Diam. Relat. Mater.* 2006. V. 15. P. 296.
12. Кулакова И.И. // *ФТТ.* 2004. Т. 46. № 4. С. 621.
13. Долматов В.Ю. // *Успехи химии.* 2007. Т. 76. № 4. С. 375.
14. Schrand A.M., Hens S.A.C., Shenderova O.A. // *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 2009. V. 34. P. 18.
15. Tsubota T. et al. // *Diam. Relat. Mater.* 2000. V. 9. № 2. P. 219.
16. Tsubota T. et al. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2002. V. 4. № 5. P. 806.
17. Tsubota T. et al. // *Diam. Relat. Mater.* 2002. V. 11. № 7. P. 1360.
18. Конюхов В.Ю. // *ЖПХ.* 2000. Т. 73. № 4. С. 563.
19. Конюхов В.Ю. *Хроматография.* М.: Лань, 2012, 223 с.
20. Белякова Л.Д. и др. // *Сорбционные и хроматографические процессы.* 2008. Т. 8. № 1. С. 66.
21. Паркаева С.А., Белякова Л.Д., Ларионов О.Г. // *Сорбционные и хроматографические процессы.* 2010. Т. 10. № 2. С. 283.
22. Yarykin D.I. et al. // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2022. V. 58. № 6. P. 1206.

НОВЫЕ ВЕЩЕСТВА,
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 628.477.6

СОВРЕМЕННЫЕ ПОДХОДЫ К ПЕРЕРАБОТКЕ ОТРАБОТАВШИХ
ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

© 2024 г. А. Ю. Цивадзе^{a,*}, А. С. Орыщенко^b, В. И. Жилов^a, Г. В. Костикова^a,
А. А. Бездомников^a, В. Э. Шаров^a, Ю. Г. Покровский^b, А. Д. Каштанов^b

^a Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН

Ленинский пр-т, 31, корп. 4, Москва, 119991 Россия,

^b НИЦ “Курчатовский институт” – ЦНИИ КМ “Прометей” Шпалерная ул., д. 49, Москва, 191015 Россия

*e-mail: m-protect@mail.ru

Поступила в редакцию 16.06.2024 г.

После доработки 05.10.2024 г.

Принята к публикации 20.11.2024 г.

В настоящем кратком обзоре рассмотрены основные подходы к переработке отработавших литий-ионных аккумуляторов. Приведено описание исходного сырья в зависимости от элементного состава катодного материала. Кратко описаны основные способы переработки аккумуляторов, разрабатываемые в настоящее время: пирометаллургический, гидрометаллургический и прямая переработка. Наиболее оптимальным признан гидрометаллургический метод. Для указанного процесса приведено описание основных технологических стадий: стадии предварительной обработки аккумуляторов, щелочной обработки мелкой фракции, представляющей собой смесь анодного и катодного материала, кислотного выщелачивания катодного материала и последующей переработки продукта выщелачивания с целью выделения ценных компонентов в индивидуальном виде.

Ключевые слова: литий-ионные аккумуляторы, переработка вторичного сырья, источники лития

DOI: 10.31857/S0044185624050118, EDN: MSYKNE

ВВЕДЕНИЕ

Отработавшие литий-ионные аккумуляторы являются перспективным вторичным источником лития, кобальта, никеля, меди и некоторых других элементов. На текущий момент наиболее ценными элементами являются Li и Co. За период с 2007 по 2023 годы потребление лития выросло с 25 тысяч тонн в год до 180 тысяч тонн в год (рис. 1). Доля лития, используемого для производства аккумуляторов, росла практически линейно – с 20% до 87% [1].

Таким образом, к настоящему моменту суммарное количество Li и Co во всех произведенных аккумуляторах близко к 0,5 и 3 млн.т соответственно [2]. Большая часть этого лития и кобальта формирует вторичную сырьевую базу, которая будет расти до момента насыщения потребительского рынка и постоянно пополняться.

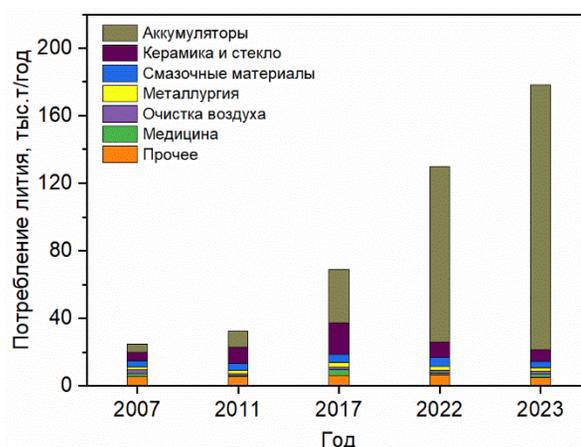


Рис. 1. Структура потребления лития по годам и исторические данные стоимости.

При организации эффективного сбора и переработки отработавших литий-ионных аккумуляторов можно достичь замыкания товарно-сырьевого цикла, что обеспечит возобновляемость литиевых и кобальтовых ресурсов [3].

ОБЪЕКТЫ ПЕРЕРАБОТКИ

Литий-ионный аккумулятор состоит из катода, анода, сепаратора, электролита, которые помещены в герметичный корпус. В качестве материалов корпуса используют нержавеющую сталь, алюминий и пластик, в качестве электролита – смеси органических полярных растворителей (рис. 2) и различные соли лития (LiPF_6 , LiClO_4 и т.д.). Материалом сепаратора могут быть полиэтилен, полипропилен, политетрафторэтилен, поливинилиденфторид, поливинилхлорид.

Анод литий-ионного аккумулятора состоит из медной подложки, чаще всего покрытой слоем графита. В свою очередь катод состоит из алюминиевой подложки, покрытой катодным материалом. Катодные материалы имеют разный состав. Первые коммерческие и широко используемые литий-ионные аккумуляторы содержали литий-кобальт оксидный катодный материал (LCO). Из-за высокой стоимости кобальта его стремятся заменить на более дешевые никель, марганец и железо. В результате на рынке с 2010-х годов стали появляться литий-марганец оксидные (LMO), литий-никель-марганец-кобальт

оксидные (NMC), литий-железо фосфатные (LFP) и прочие аккумуляторы.

Долгое время не было четких стандартов и внешних атрибутов литиевых аккумуляторов, что затрудняет их сбор, сортировку и дальнейшую переработку. В последнее время производители стремятся к единообразию аккумуляторов. Существует общедоступная база данных о цилиндрических аккумуляторах, созданная энтузиастами [4].

В настоящее время большая часть отработавших литий-ионных аккумуляторов произведена в период с 2000-х по 2020-е годы и трудно поддается сортировке. Предварительная ручная сортировка не всегда позволяет отличить литиевые аккумуляторы от никель-кадмиевых (Ni–Cd), которые ранее часто использовались в портативной технике. Различия в составе аккумуляторов и, следовательно, в получаемом после переработки сырье представлены в табл. 1. Стоит отметить, что в рамках одного типа катодного материала соотношение компонентов может отличаться.

Как уже было сказано, большая часть произведенных к настоящему моменту аккумуляторов представляет собой литий-кобальт оксидные аккумуляторы, особенно в портативной электронике. С течением времени состав аккумуляторов изменяется в сторону снижения содержания в нем кобальта и увеличения содержания железа, никеля, марганца, титана и алюминия. Данный фактор необходимо учитывать при разработке

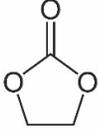
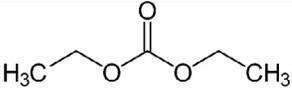
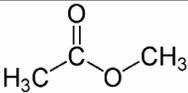
Этиленкарбонат	
Диэтилкарбонат	
1,3-диоксолан	
1,2-диметоксиэтан	
Метилацетат	

Рис. 2. Основные компоненты электролитов, используемых в литий-ионных аккумуляторах.

Таблица 1. Компонентный состав аккумуляторов форм-фактора 18650 различного типа, без стальной оболочки [5]

Компонент	Литий-кобальт оксидный LCO или ICR	Литий-железо фосфатный LFP	Литий-марганец оксидный LMO	Литий-никель-марганец-кобальт оксидный NMC
Li, масс. %	2,4	1,8	1,8	1,4
Co, масс. %	20,7	0,0	0,0	11,7
Mn, масс. %	0,0	0,0	24,4	10,9
Ni, масс. %	1,5	0,0	0,0	11,7
Fe, масс. %	0,0	14,6	0,0	0,0
Cu, масс. %	8,7	12,3	1,3	9,4
Al, масс. %	6,2	9,8	1,3	6,4
Прочее, масс. %	60,3	61,5	71,1	48,6

технологической схемы переработки литий-ионных аккумуляторов: указанная схема должна быть достаточно гибкой и не требовать значительной перестройки при работе с новыми видами сырья.

ПОДХОДЫ К ПЕРЕРАБОТКЕ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Существует три основных метода переработки литий-ионных аккумуляторов: пирометаллургический, гидрометаллургический и прямая переработка. Чаще всего эти методы комбинируют, используя их на разных стадиях предлагаемых технологических схем.

В основе пирометаллургических процессов лежит высокотемпературная обработка аккумуляторов, при которой пластик, органические растворители и графит сжигаются, а Co, Ni, Cu выделяются в виде металлов или сплавов. Свою очередь Li, Al, Fe, Mn совместно с добавками Si и Ca образуют шлаки, которые редко подвергаются дальнейшей переработке [5, 6, 7]. Пирометаллургические процессы просты в реализации и обладают наиболее высокой технической зрелостью, из-за чего применяются достаточно широко. Недостатками пирометаллургического метода в переработке литий-ионных аккумуляторов являются высокое энергопотребление, большой экологический след, низкая степень рециклинга аккумуляторов. При таком подходе происходит уничтожение органических компонентов аккумуляторов, приобретающих все большую стоимость, практически полная потеря

лития и алюминия в результате образования неперерабатываемых шлаков. Рентабельность пирометаллургических методов переработки со временем будет уменьшаться из-за снижения доли кобальта в новых аккумуляторах [7, 8].

Гидрометаллургический подход в переработке литий-ионных аккумуляторов более сложен, но позволяет повысить степень рециклинга аккумуляторов и уменьшить экологический след [9]. Применение гидрометаллургических методов требует предварительной подготовки аккумуляторов, включающей разрядку, измельчение и сепарацию. При этом можно извлечь все компоненты аккумуляторов с большей эффективностью и экономическим эффектом, в сравнении с пирометаллургическим подходом. Продуктами гидрометаллургической переработки литий-ионных аккумуляторов могут быть соли лития, кобальта, никеля, марганца и железа, или их смеси, которые могут быть использованы в качестве прекурсоров для производства катодных материалов.

Недостатками гидрометаллургических методов являются высокий расход реагентов, генерация большого количества водных отходов, высокая стоимость используемых экстрагентов и их низкая селективность. Несмотря на эти недостатки, гидрометаллургические методы на данный момент наиболее широко применяются в промышленной переработке литий-ионных аккумуляторов, так как в большей степени соответствуют современным технологиям и потребностям.

Перспективным методом является прямая переработка литий-ионных аккумуляторов, который заключается в восстановлении ресурса аккумулятора без разрушения активных компонентов. Для реализации этого необходимо полностью автоматизировать разборку аккумуляторов на отдельные компоненты с последующей обратной сборкой. Такая разборка стала возможна только с активным внедрением электротранспорта, так как аккумуляторы составляют значительную часть стоимости электромобилей и других транспортных устройств. Автопроизводители (например, Tesla) стремятся стандартизировать аккумуляторные блоки для последующей прямой переработки своих аккумуляторов. К сожалению, данный метод не применим к накопленным и накапливаемым в настоящее время отработавшим литий-ионным аккумуляторам из-за их значительного различия по форме, составу и строению.

Таким образом, для решения задачи переработки отработавших литий-ионных аккумуляторов в условиях работы с разнородным сырьем наиболее перспективным представляется использование гидрометаллургических методов, как наиболее эффективных и применимых. Далее будут рассмотрены различные технологические решения для их реализации.

ПРЕДВАРИТЕЛЬНАЯ ОБРАБОТКА АККУМУЛЯТОРОВ

Первым этапом в переработке литий-ионных аккумуляторов является их разрядка для предотвращения короткого замыкания и дальнейшей безопасной работы. Лучше всего проводить контролируемую разрядку при подключении аккумуляторов к электрической цепи с полезным использованием остаточного заряда. Такую разрядку возможно проводить для стандартизированных сборок, например, пакетов аккумуляторов электромобилей, однако для всех остальных аккумуляторов это практически невозможно. Есть ряд научных работ, в которых остаточный заряд аккумуляторов используют для электрохимического осаждения тяжелых металлов из сточных вод, проводя постепенную разрядку с совершением полезной работы [10]. Однако чаще всего в литературе описывают бесконтрольную разрядку аккумуляторов в растворах электролитов: NaCl [11, 12], реже Na_2SO_4 , Na_2CO_3 и NaOH. Время выдержки аккумуляторов при этом составляет не более суток.

После разрядки аккумуляторы подвергаются вскрытию различными способами. Классический способ вскрытия аккумуляторов — это прямое измельчение шредерами, блендерами, мельницами. Однако в данном случае существует риск воспламенения заряженных аккумуляторов, из-за чего разрядку необходимо проводить более тщательно. Помимо этого, продукты измельчения будут выделять органические вещества вследствие испарения растворителей электролита, что требует организации хорошей вентиляции и системы газоочистки.

Для исключения недостатков классического способа вскрытия аккумуляторов используют предварительное выдерживание в печах для выжигания органики, разгерметизации и тепловой разрядки. Такой способ вскрытия аккумуляторов приводит к избыточным энергозатратам, потерям органических компонентов, окислению алюминиевой и медной фольги. Проведение процесса в инертной среде с откачкой летучих компонентов [13] частично компенсирует эти недостатки, но в таком случае значительно возрастает стоимость проведения процесса.

В литературе также описан способ криообработки аккумуляторов [14], что приводит к охрупчиванию элементов корпуса, снижению испарения органических растворителей и риска воспламенения. Однако такой способ приводит к удорожанию процесса, а также не исключает возможности испарения растворителей и воспламенения на последующих этапах переработки.

После измельчения аккумуляторов необходимо разделение компонентов. Для этой цели используют сухое или влажное просеивание, воздушную и магнитную сепарацию [15]. Магнитная сепарация позволяет эффективно отделить стальные элементы корпуса и никелевые электроды, в то время как основные компоненты далее разделяют просеиванием или воздушной сепарацией.

В литературе описана проблема неполного отделения катодного материала от алюминиевой фольги вследствие прочной адгезии. Для снижения адгезии катодного материала к токоприемнику возможно введение стадии растворения органического связующего с применением N-метилпирролидона, ацетона, N,N-диметилацетамида и N,N-диметилформамида. Однако целесообразность такого растворения оценивается крайне низко из-за себестоимости и неэкологичности такого процесса [16, 17].

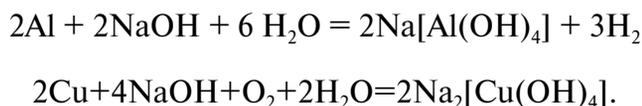
В результате просеивания за счет различной плотности и различного размера частиц

отделяют пластик (наиболее легкая и крупная фракция), металлические медь и алюминий (тяжелая фракция, средний размер частиц), смесь графита и катодного материала (наиболее мелкая фракция).

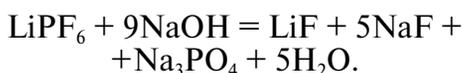
Наиболее мелкая фракция состоит из смеси анодного и катодного материалов. Анодный материал представляет собой графит, в то время как катодный содержит Li, Co, Ni, Mn, Fe и другие ценные компоненты. Указанная смесь, называемая в дальнейшем для удобства мелкой фракцией, нуждается в дальнейшей гидрометаллургической переработке с целью выделения лития и цветных металлов в индивидуальном виде.

ЩЕЛОЧНАЯ ОБРАБОТКА МЕЛКОЙ ФРАКЦИИ

Зачастую получаемая смесь катодного и анодного материала содержит в себе примеси алюминия и меди в виде мелких частиц. С целью их удаления указанную смесь подвергают щелочной обработке [18], в ходе которой происходит селективное растворение Al и Cu с образованием гидроксокомплексов:



Помимо очистки мелкой фракции от алюминия и меди происходит нейтрализация фторсодержащих электролитов:



При этом, действие 4 М раствора NaOH на катодный материал аккумуляторов типа NMC в течение 12 часов приводит к выщелачиванию около 10% лития [18]. Таким образом, щелочная обработка мелкой фракции может приводить к появлению щелочного раствора с низким содержанием Li, требующего дополнительной переработки, однако полностью перевести катодный материал в раствор действием щелочи нельзя.

КИСЛОТНОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ КАТОДНОГО ПОРОШКА

Кислотное выщелачивание позволяет отделить анодный материал от катодного путем перевода металлов в раствор с дальнейшим отделением графита фильтрацией.

Выщелачивание представляет собой химическую реакцию, протекающую между жидкой и твердой фазами, которую можно условно разделить на четыре стадии: диффузия выщелачивающего агента к границе раздела твердое-жидкость (1); протекание химической реакции с образованием растворимых соединений (2); диффузия растворенных ионов через остаточную твердую матрицу (3); диффузия растворенных ионов в объем жидкой фазы (4). Лимитирующими стадиями процесса являются 1 и 2.

Данный процесс проводят с использованием неорганических кислот, таких как HCl, HNO₃, H₂SO₄, H₃PO₄ или органических кислот, таких как лимонная, щавелевая, молочная кислоты и т.д.

Преимуществом использования неорганических кислот является их низкая стоимость, уменьшающаяся в ряду H₃PO₄ > HNO₃ > HCl, H₂SO₄. При этом наиболее эффективное выщелачивание происходит при использовании HCl.

Для повышения эффективности выщелачивания другими неорганическими кислотами приходится вводить восстановители – H₂O₂ [19–21], Na₂S₂O₅ [22], NH₄Cl [23] и глюкозу [24].

Вицели и др. исследовали эффективность выщелачивания катодного порошка с применением H₂SO₄ в сочетании с различными восстановителями [22]. Результаты показали, что наибольшая эффективность выщелачивания переходных металлов (Co, Mn и Ni) была достигнута при использовании Na₂S₂O₅ в качестве восстановителя. Напротив, сочетание серной кислоты с железным ломом в качестве восстановителя показало наименьшую способность к извлечению всех металлов, за исключением Mn, который выщелачивался хуже всего при использовании H₂O₂, что, вероятно, объясняется нестабильностью его растворимой формы (т.е. ионов Mn²⁺) в присутствии H₂O₂. Однако в других работах сообщалось об удовлетворительной эффективности выщелачивания Mn с помощью H₂O₂, причем эффективность достигала 98,6% при тщательном подборе параметров эксперимента (время выщелачивания 90 мин, температура 70°C, концентрация кислоты 2,0 М, содержание H₂O₂ 10 об. %) [21]. Также для облегчения выщелачивания можно проводить предварительное термическое восстановление катодного порошка в смеси с сажей или бурым углем, что приводит к разрушению слоистой структуры катодного материала [25, 26].

Общим недостатком использования неорганических кислот, является образование

кислотосодержащих аэрозолей и выделение газообразных побочных продуктов, обладающих высокой коррозионной активностью, таких как Cl_2 , SO_2 , SO_3 , NO_2 и т.д. Наибольшую коррозию при этом может вызывать HCl , вследствие высокой летучести и наибольшей реакционной способности по отношению к железу. Соответственно, требуется использование коррозионностойкого оборудования и систем воздухоочистки [27].

В качестве альтернативы неорганическим кислотам могут рассматриваться органические кислоты. Однако эти кислоты имеют в разы более высокую стоимость и менее универсальны из-за низкой эффективности выщелачивания и возможности образовывать нерастворимые соединения с целевыми металлами [9, 28].

Существует множество работ, где проводят выщелачивание с применением различных комбинаций кислот и восстановителей [29–33], но общим недостатком для всех них является высокая стоимость и высокая чувствительность к составу сырья, которое, как уже было ранее сказано, со временем будет меняться.

Таким образом, универсальным выщелачивающим агентом, несмотря на высокую коррозионную активность остается HCl [34, 35].

ПОВТОРНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГРАФИТА

В отработавших литий-ионных аккумуляторах содержится порядка 12–21 масс. % графита, что является довольно значительным количеством. Страны, не производящие графит или имеющие его небольшие запасы, такие как США и страны Европейского союза, рассматривают чешуйчатый графит как стратегический материал.

Получаемый после выщелачивания смеси катодного и анодного материалов твердый остаток преимущественно состоит из графита, который может быть повторно использован для производства литий-ионных аккумуляторов и других материалов [36]. В работе [37] показано, что регенерированный графит имеет высокую начальную сорбционную емкость по ионам лития, которая снижается не более чем на 4% после 100 циклов зарядки-разрядки.

Помимо повторного использования графита в качестве анодного материала в литий-ионных аккумуляторах его можно использовать в качестве сырья для получения графена. В настоящее время в качестве сырья для получения графена используется природный графит, который

трудно отшелушить. В отличие от него межплоскостное расстояние в анодном графитовом материале увеличивается в процессе многократного заряда/разряда, что приводит к ослаблению межмолекулярных взаимодействий между графитовыми слоями [38]. В результате анодный графит легче отшелушивается до графена, а присоединенные кислородсодержащие группы препятствуют его агрегации.

Пример способа получения графена из анодного графита приведен в работе [39], в которой из графита методом Хаммера был получен оксид графита, а затем сам графен путем ультразвукового отшелушивания и последующего восстановления. По сравнению с процессом получения графена из природного графита был снижен расход H_2SO_4 и KMnO_4 на 40% и 28,6% соответственно.

ПЕРЕРАБОТКА ПРОДУКТА ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ

Разделение ионов металла в жидком продукте выщелачивания может быть достигнуто различными способами, чаще всего – жидкостной экстракцией и селективным осаждением. Важную роль при этом играет предварительная сортировка аккумуляторов, так как подходы к переработке LCO и NMC аккумуляторов принципиально отличаются от переработки LFP аккумуляторов. В случае же суммы этих трех типов аккумуляторов оба подхода оказываются неэффективными.

Жидкостная экстракция основана на различном межфазном распределении ионов металлов в двухфазной системе. Наиболее часто используемыми экстрагентами являются ди(2,4,4-триметилпентил)фосфиновая кислота (Суапек 272) для Co, ди(2-этилгексил)фосфорная кислота (Д2ЭГФК) для Mn, Fe, Al и моно(2-этилгексил)эфир (2-этилгексилфосфонової) кислоты (РС-88А) для Co и Ni. Существует ряд работ с эффективным применением гидрофобных глубоководных растворителей для извлечения Co, Ni, Mn, Fe и Al [40, 41]. В свою очередь экстракционное извлечение Li из жидкого продукта кислотного выщелачивания катодного материала осложняется отсутствием дешевых и эффективных литий-селективных экстрагентов.

Селективное осаждение основано на различной растворимости соединений металлов. При селективном осаждении Li, Co, Ni, Mn, Fe получают малорастворимые соединения Li_2CO_3 , $\text{Co}(\text{OH})_2$, CoC_2O_4 , NiCO_3 , MnCO_3 , MnO_2 , FePO_4 и т.д. [9].

Типичный процесс разделения и извлечения ценных компонентов аккумуляторов схематически показан на рис. 3(а) [19]. В качестве осадителей Mn, Ni и Li используются перманганат калия (KMnO_4), диметилглиоксим ($\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$) и карбонат натрия (Na_2CO_3) соответственно, а для извлечения Co обычно применяется гидроксид натрия (NaOH) или экстракция раствором Cyphos 272. Другой типичный пример показан на рис. 3(б) [25], который включает предварительную термообработку катодного порошка обжигом с восстановителем. В ходе предварительной обработки образуются карбонаты и оксиды металлов, из которых селективно выщелачивается Li с помощью воды, насыщенной углекислым газом. Затем Mn экстрагируется раствором Д2ЭГФК, а Co и Ni последовательно экстрагируются раствором PC-88A при различных значениях pH. В результате после упаривания реэкстрактов были получены сульфатные продукты NiSO_4 , CoSO_4 и MnSO_4 .

В работе [42] был изучен экстрагент на основе ионной жидкости “Cyphos IL 102”, который, как оказалось, хорошо извлекает Fe(III), Cu(II), Co(II), в меньшей степени Fe(II) и Mn(II), при этом практически не извлекает Ni(II) и Li. В связи с этим была предложена технологическая схема (рис 4). На первом этапе из продуктов выщелачивания катодного порошка проводилось последовательное осаждение гидроксида Fe(II), MnO_2 , гидроксидов меди и алюминия. На втором этапе осуществлялась экстракция Co(II) с помощью 0,05 М раствора “Cyphos IL 102” в толуоле, с получением смешанного оксида кобальта после термической обработки реэкстракта при 600°C . На третьем этапе из рафината после экстракции кобальта осаждался диметилглиоксимат никеля (II). На финальном этапе проводилось карбонатное осаждение лития.

Недостатками подобных процессов является большое количество технологических операций и использование разнообразных химических

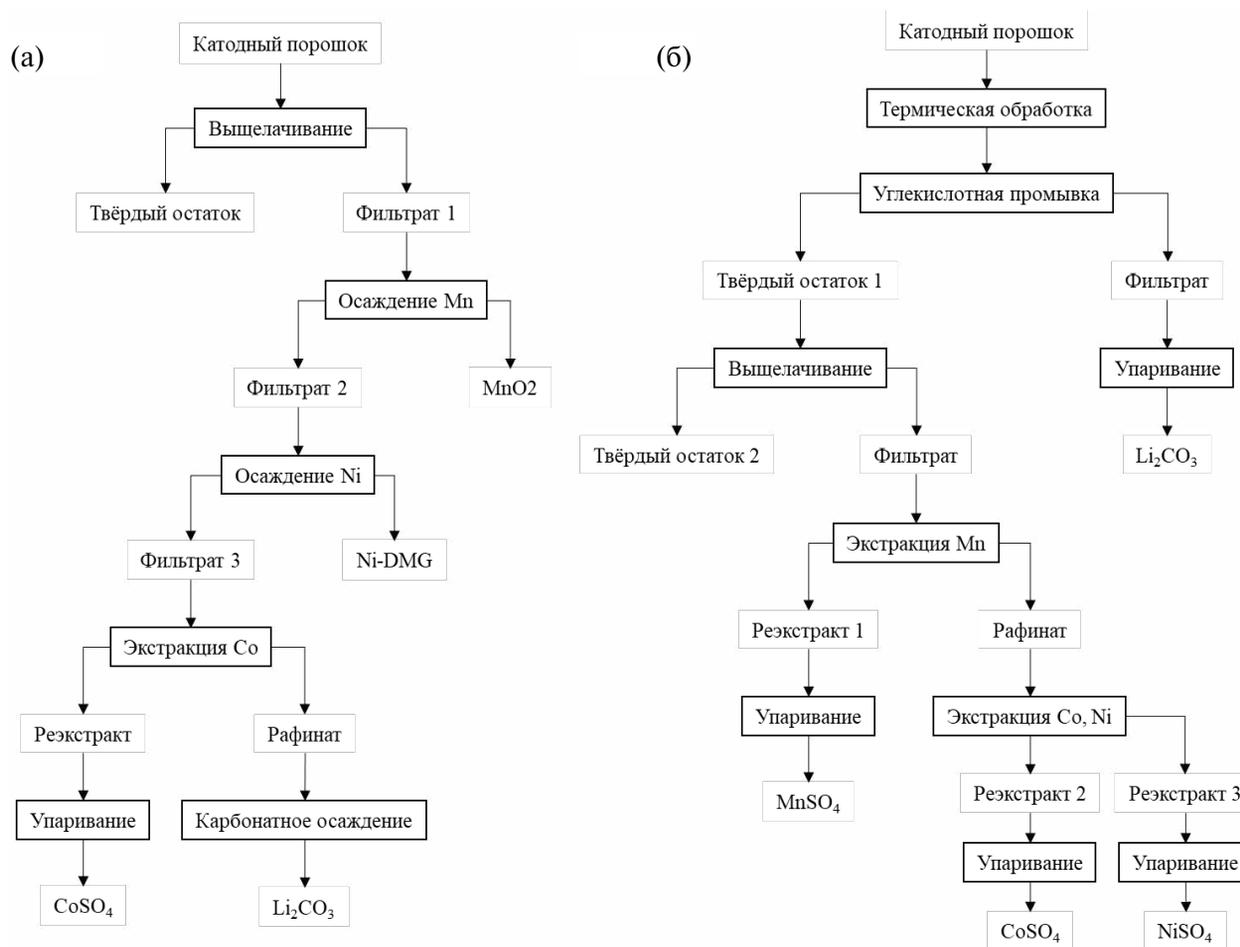


Рис. 3. Схемы извлечения ценных металлов из отработавших литий-ионных аккумуляторов (а) с использованием экстрагентов Cyphos 272 [19]; (б) с использованием экстрагентов Д2ЭГФК и PC-88A [25].

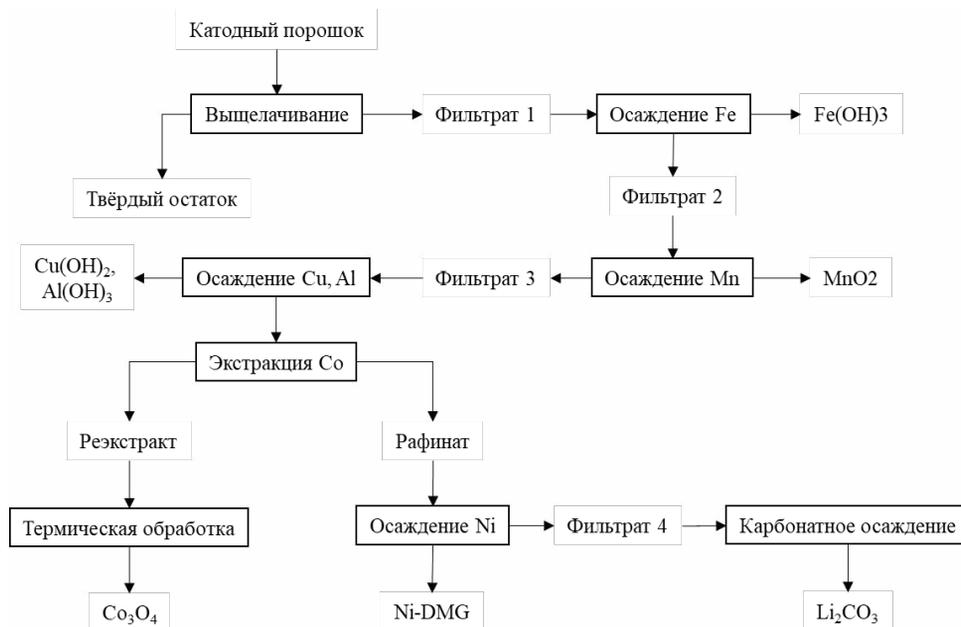


Рис. 4. Схема извлечения ценных металлов из отработавших литий-ионных аккумуляторов с применением экстракционной системы на основе ионной жидкости “Cyphos IL 102”.

методов. Так, количество стадий (без учета предварительных стадий выделения фракции катодного порошка из отработавших аккумуляторов) составляет более 9–12, при этом многократно используются и чередуются узлы выщелачивания, фильтрации, осаждения, упаривания и экстракции. Используемые осадители и экстрагенты имеют высокую стоимость, что, наряду с энергозатратными стадиями упаривания, делает предлагаемые решения нерентабельными. Учитывая переменчивость состава сырья, такие сложные процессы трудно организовать и контролировать.

Дополнительным серьезным недостатком рассмотренных выше технологических схем является выделение Li на стадии карбонатного осаждения. Поскольку растворимость Li_2CO_3 уменьшается с ростом температуры данную технологическую операцию необходимо проводить при значительном нагревании растворов. Однако даже при 100°C в насыщенном растворе карбоната лития концентрация металла близка к 1,4 г/л. Таким образом, карбонатное осаждение Li невозможно проводить без предварительного концентрирования литий-содержащих растворов, что также сопряжено с высокими затратами энергии.

Альтернативой карбонатному осаждению может служить выделение лития экстракционными методами, реализация которых требует использования литий-селективных экстрагентов. Число экстракционных систем, селективных

по отношению к Li, мало. В основном, данные системы основаны на смесях производных 1,3-дикетонных и различных нейтральных фосфоорганических соединений (НФОС) [43–45]. К недостаткам подобных систем можно отнести высокую стоимость 1,3-дикетонных, их значительную растворимость в равновесных водных фазах, а также малую гидролитическую устойчивость. В качестве альтернативы указанным экстрагентам можно использовать орто-замещенные фенолы [46, 47]. Указанные соединения в смеси с триалкилфосфиноксидами способны селективно извлекать Li из растворов, содержащих большое количество Na и K [48–50]. Представленные данные свидетельствуют о возможности использования экстракционных методов выделения лития на одной из стадий гидрометаллургической переработки отработавших литий-ионных аккумуляторов. Данный подход позволит повысить степень извлечения Li из сырья, а также значительно удешевит процесс путем снижения затрат энергии.

Таким образом, достижения последних лет в области селективной экстракции лития позволят добиться практически полного его извлечения из отработавших литий-ионных аккумуляторов, что обеспечит в совокупности с существующими объемами добычи сырьевую базу для производства новых литиевых источников тока и замкнет товарно-сырьевой цикл.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ литературы позволяет понять, что из существующих подходов к переработке литий-ионных аккумуляторов наиболее актуальными и применимыми на практике являются гидрометаллургические методы. Основными стадиями переработки аккумуляторов должны быть: разрядка, измельчение, сепарация, выщелачивание, селективное выделение ценных компонентов. При этом в литературе описано множество способов реализации этих стадий, которые зачастую трудно сравнивать между собой из-за различия объектов исследования – состава литий-ионных аккумуляторов. В связи с тем, что одним из основных недостатков гидрометаллургических методов является большой расход воды и реагентов, основной задачей должна быть минимизация этих расходов при сохранении эффективности. Переработка продуктов выщелачивания также может быть разнообразной, но описанные в литературе решения чаще всего подобраны и оптимизированы под конкретный тип аккумуляторов, что не позволяет применять их для переработки разнородного переменчивого сырья. В связи с этим, для создания реального технологического процесса необходимо провести анализ существующего сырья и выработать соответствующие общедоступные прогностические модели. Разрабатываемая технология должна иметь в себе универсальную основу, позволяющую легко адаптировать основную технологическую линию к неизбежной переменчивости перерабатываемого сырья.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. U.S. Geological Survey. Mineral Commodity Summaries 2024. 2024. 212 P.
2. *Tsivadze A. Y., Bezdomnikov A. A., Kostikova G. V.* The Lithium Boom: Lithium Sources and Prospects for the Russian Lithium Industry // *Geol. Ore Depos.* 2023. V. 65. № 5. P. 463–468.
3. *Tsivadze A. Y. et al.* Selective Extraction of Lithium from Mineral, Hydromineral, and Secondary Raw Materials // *Her. Russ. Acad. Sci.* 2023. V. 93. № 5. P. 267–274.
4. Cell Database [Electronic resource].
URL: <https://secondlifestorage.com/index.php?pages/cell-database/>
5. *Wang X. et al.* Economic and environmental characterization of an evolving Li-ion battery waste stream // *J. Environ. Manage.* 2014. V. 135. P. 126–134.
6. *Huang B. et al.* Recycling of lithium-ion batteries: Recent advances and perspectives // *J. Power Sources.* 2018. V. 399. P. 274–286.
7. *Chen M. et al.* Recycling End-of-Life Electric Vehicle Lithium-Ion Batteries // *Joule.* 2019. V. 3. № 11. P. 2622–2646.
8. *Harper G. et al.* Recycling lithium-ion batteries from electric vehicles // *Nature.* 2019. V. 575. № 7781. P. 75–86.
9. *Yao Y. et al.* Hydrometallurgical Processes for Recycling Spent Lithium-Ion Batteries: A Critical Review // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2018. V. 6. № 11. P. 13611–13627.
10. *Sun H., Song Q., Xu Z.* A method for using the residual energy in waste Li-ion batteries by regulating potential with the aid of overvoltage response // *Proc. Natl. Acad. Sci.* 2023. V. 120. № 14.
11. *Meshram P., Pandey B. D., Mankhand T. R.* Extraction of lithium from primary and secondary sources by pre-treatment, leaching and separation: A comprehensive review // *Hydrometallurgy.* Elsevier B.V. 2014. V. 150. P. 192–208.
12. *Atia T. A. et al.* Closed-loop hydrometallurgical treatment of end-of-life lithium ion batteries: Towards zero-waste process and metal recycling in advanced batteries // *J. Energy Chem.* 2019. V. 35. P. 220–227.
13. *Woehrle T., Kern R.* Process for the safe shredding of lithium-ion batteries: pat. DE102009027179A1 USA. German. 2009.
14. *Wang Y. et al.* Regeneration and characterization of LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ cathode material from spent power lithium-ion batteries // *Waste Manag.* 2019. V. 95. P. 192–200.
15. *Kim S. et al.* A comprehensive review on the pretreatment process in lithium-ion battery recycling // *J. Clean. Prod.* Elsevier Ltd. 2021. V. 294. P. 126329.
16. *Song D. et al.* Recovery and heat treatment of the Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂ cathode scrap material for lithium ion battery // *J. Power Sources.* 2013. V. 232. P. 348–352.
17. *Zhang X. et al.* A novel process for recycling and resynthesizing LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ from the cathode scraps intended for lithium-ion batteries // *Waste Manag.* 2014. V. 34. № 9. P. 1715–1724.
18. *Gaye N. et al.* Alkaline Leaching of Metals from Cathodic Materials of Spent Lithium-Ion Batteries // *Asian J. Appl. Chem. Res.* 2019. P. 1–7.
19. *Sattar R. et al.* Resource recovery of critically-rare metals by hydrometallurgical recycling of spent lithium ion batteries // *Sep. Purif. Technol.* 2019. V. 209. P. 725–733.

20. *Ebrahimzade H., Khayati G.R., Schaffie M.* Leaching kinetics of valuable metals from waste Li-ion batteries using neural network approach // *J. Mater. Cycles Waste Manag.* 2018. V. 20. № 4. P. 2117–2129.
21. *Chen W.-S., Ho H.-J.* Recovery of Valuable Metals from Lithium-Ion Batteries NMC Cathode Waste Materials by Hydrometallurgical Methods // *Metals (Basel)*. 2018. V. 8. № 5. P. 321.
22. *Vieceli N. et al.* Hydrometallurgical recycling of lithium-ion batteries by reductive leaching with sodium metabisulphite // *Waste Manag.* 2018. V. 71. P. 350–361.
23. *Lv W. et al.* A sustainable process for metal recycling from spent lithium-ion batteries using ammonium chloride // *Waste Manag.* 2018. V. 79. P. 545–553.
24. *Pagnanelli F. et al.* Leaching of electrodic powders from lithium ion batteries: Optimization of operating conditions and effect of physical pretreatment for waste fraction retrieval // *Waste Manag.* 2017. V. 60. P. 706–715.
25. *Hu J. et al.* A promising approach for the recovery of high value-added metals from spent lithium-ion batteries // *J. Power Sources.* 2017. V. 351. P. 192–199.
26. *Liu P. et al.* Recovering valuable metals from LiNixCoyMn1-x-yO2 cathode materials of spent lithium ion batteries via a combination of reduction roasting and stepwise leaching // *J. Alloys Compd.* 2019. V. 783. P. 743–752.
27. *Li L. et al.* Recovery of cobalt and lithium from spent lithium ion batteries using organic citric acid as leachant // *J. Hazard. Mater.* 2010. V. 176. № 1–3. P. 288–293.
28. *Zhang X. et al.* Innovative Application of Acid Leaching to Regenerate Li(Ni 1/3 Co 1/3 Mn 1/3)O2 Cathodes from Spent Lithium-Ion Batteries // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2018. V. 6. № 5. P. 5959–5968.
29. *Cai G. et al.* Process Development for the Recycle of Spent Lithium Ion Batteries by Chemical Precipitation // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014. V. 53. № 47. P. 18245–18259.
30. *Zheng R. et al.* Optimized Li and Fe recovery from spent lithium-ion batteries via a solution-precipitation method // *RSC Adv.* 2016. V. 6. № 49. P. 43613–43625.
31. *Li H. et al.* Recovery of Lithium, Iron, and Phosphorus from Spent LiFePO4 Batteries Using Stoichiometric Sulfuric Acid Leaching System // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2017. V. 5. № 9. P. 8017–8024.
32. *Bian D. et al.* A novel process to recycle spent LiFePO4 for synthesizing LiFePO4/C hierarchical microflowers // *Electrochim. Acta.* 2016. V. 190. P. 134–140.
33. *Zhang J. et al.* Sustainable and Facile Method for the Selective Recovery of Lithium from Cathode Scrap of Spent LiFePO4 Batteries // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2019. V. 7. № 6. P. 5626–5631.
34. *Huang Y. et al.* A stepwise recovery of metals from hybrid cathodes of spent Li-ion batteries with leaching-flotation-precipitation process // *J. Power Sources.* 2016. V. 325. P. 555–564.
35. *Shin E.J. et al.* A green recycling process designed for LiFePO4 cathode materials for Li-ion batteries // *J. Mater. Chem. A.* 2015. V. 3. № 21. P. 11493–11502.
36. *Gao Y. et al.* Opportunity and challenges in recovering and functionalizing anode graphite from spent lithium-ion batteries: A review // *Environ. Res.* 2024. V. 247. P. 118216.
37. *Yang Y. et al.* A process for combination of recycling lithium and regenerating graphite from spent lithium-ion battery // *Waste Manag.* 2019. V. 85. P. 529–537.
38. *Zhang Y. et al.* Co9S8@carbon nanospheres as high-performance anodes for sodium ion battery // *Chem. Eng. J.* 2018. V. 343. P. 512–519.
39. *Zhang W. et al.* Preparing graphene from anode graphite of spent lithium-ion batteries // *Front. Environ. Sci. Eng.* 2017. V. 11. № 5. P. 6.
40. *Kozhevnikova A. V. et al.* Application of Hydrophobic Deep Eutectic Solvents in Extraction of Metals from Real Solutions Obtained by Leaching Cathodes from End-of-Life Li-Ion Batteries // *Processes.* 2022. V. 10. № 12. P. 2671.
41. *Milevskii N.A. et al.* Separation of Li(I), Co(II), Ni(II), Mn(II), and Fe(III) from hydrochloric acid solution using a menthol-based hydrophobic deep eutectic solvent // *Hydrometallurgy.* Elsevier B.V. 2022. V. 207. P. 105777.
42. *Dhiman S., Gupta B.* Partition studies on cobalt and recycling of valuable metals from waste Li-ion batteries via solvent extraction and chemical precipitation // *J. Clean. Prod.* 2019. V. 225. P. 820–832.
43. *Cai C. et al.* An ionic liquid extractant dissolved in an ionic liquid diluent for selective extraction of Li(I) from salt lakes // *Desalination.* Elsevier B. V. 2021. V. 509.
44. *Wang J. et al.* Lithium Recovery from the Mother Liquor Obtained in the Process of Li2CO3 Production // *Ind. Eng. Chem. Res.* American Chemical Society. 2019. V. 58. № 3. P. 1363–1372.
45. *Zhang L. et al.* Lithium recovery from effluent of spent lithium battery recycling process using solvent extraction // *J. Hazard. Mater.* Elsevier. 2020. V. 398. P. 122840.

46. *Tsivadze A. Y. et al.* A New Extraction System Based on Isopropyl Salicylate and Trioctylphosphine Oxide for Separating Alkali Metals // *Molecules*. 2022. V. 27. № 10. P. 3051.
47. *Bezdomnikov A. A. et al.* Dialkyl(5-ethyl-2-hydroxyphenyl)phosphonates as extractants for the selective recovery of lithium from alkaline media // *Desalination*. 2024. V. 579. P. 117446.
48. Патент на изобретение RU2784157C1. Способ селективного экстракционного извлечения лития из водного щелочного раствора, содержащего хлориды лития, натрия, калия и гидроксид натрия: № 2022115330: заяв. 07.06.2022: опубл. 23.11.2022 / Бездомников А.А., Костикова Г.В., Баулин Д.В., Демина Л.И., Баулин В.Е., Цивадзе А.Ю.
49. *Bezdomnikov A. A. et al.* Liquid extraction of lithium using a mixture of alkyl salicylate and tri-n-octylphosphine oxide // *Sep. Purif. Technol.* 2023. V. 320. P. 124137.
50. *Niu Z. et al.* Mechanism and process study of lithium extraction by 2-ethylhexyl salicylate extraction system // *J. Clean. Prod.* 2024. V. 446. P. 141351.

НОВЫЕ ВЕЩЕСТВА,
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 544

ВЫСОКОПОРИСТЫЙ ЭЛЕКТРОДНЫЙ МАТЕРИАЛ
ДЛЯ ГИБРИДНЫХ КОНДЕНСАТОРОВ
ВЫСОКОЙ УДЕЛЬНОЙ ЭНЕРГОЕМКОСТИ¹

© 2024 г. В. В. Слепцов^a, А. О. Дителева^{a,*}, Д. Ю. Кукушкин^a, Р. А. Цырков^a, В. И. Кузькин^a

^aМосковский авиационный институт, Волоколамское шоссе, д. 4, Москва, 125993 Россия

*e-mail: anna.diteleva@mail.ru

Поступила в редакцию 21.03.2024 г.

После доработки 05.09.2024 г.

Принята к публикации 20.11.2024 г.

Разработан электродный материал на основе высокопористого углеродного материала для гибридных конденсаторов, превышающих параметры существующих суперконденсаторов. Показаны основные конструктивные и технологические решения для создания электродных материалов, обеспечивающие принципиальную возможность получения удельной энергоемкости гибридных конденсаторов свыше 300 Вт·ч/кг. Также приведена разработанная тонкопленочная нанотехнология изготовления таких электродных материалов для гибридных конденсаторов.

Ключевые слова: электродный материал, гибридный конденсатор, углеродная матрица, тонкопленочная технология, нанотехнологии

DOI: 10.31857/S0044185624050125, EDN: MSXWSW

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время максимальная удельная энергоемкость достигнута у литиевых химических источников тока (ХИТ) и составляет 260 Вт·ч/кг, у конденсаторов – 5–10 Вт·ч/кг. Традиционная толстопленочная технология производства ХИТ и конденсаторных структур уже в течение более 10 лет не обеспечивает необходимой динамики роста удельной энергоемкости ХИТ и сверхъемких конденсаторных структур, и также наблюдается тенденция существенного снижения удельной энергоемкости с целью повышения уровня безопасности и долговременности функционирования [1–4].

Для развития аккумуляторов с удельной энергоемкостью более 300 Вт·ч/кг перспективной является разработка новых электродных материалов, представляющих из себя

углеродную матрицу с высокой удельной поверхностью, в которой встраивается активный материал. В качестве электродных материалов доминирующее положение сейчас занимают углеродные материалы (графит, аморфный углерод). Альтернативой аноду на основе графита выделяют более безопасные аноды на основе титаната лития, которые способны выдержать большое количество циклов заряда-разряда (до 7000 циклов). Усовершенствование такого материала возможно за счет покрытия наноразмерных частиц титаната лития электропроводящим (например, углеродным) слоем или за счет распределения частиц титаната в объеме углеродистой матрицы [5–8].

Электродный материал может представлять из себя углеродную матрицу с высокой удельной поверхностью, которая заполняется функциональными материалами в виде химически активных и сопутствующих материалов (Li и его сплавы, Si, Al, Na, Sn, Mg, Zn, Ni, Co, Ag и ряд других материалов и их соединений).

¹ Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России, номер темы FSFF-2023-0008.

Актуальной и своевременной является разработка конструкции и тонкопленочной нанотехнологии изготовления гибридных конденсаторных структур, в которых электрическая энергия накапливается как в двойном электрическом слое, так и за счет протекания электрохимического процесса.

Целью работы являлась разработка соответствующего электродного материала и технологии его изготовления для гибридных конденсаторов, обеспечивающих возможность накопления электрической энергии с удельной энергоемкостью свыше 300 Вт·ч/кг.

Для решения достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Разработка и создание лабораторной тонкопленочной нанотехнологии изготовления электродных материалов для гибридных конденсаторов.

2. Создание электродные материалы из высокопористого углеродного материала по разработанной тонкопленочной нанотехнологии и на их основе изготовление ионисторов с удельной энергоемкостью более 10 Вт·час/кг и рабочим напряжением более 4В, которые являются основой для создания гибридных конденсаторов с высокой удельной энергоемкостью.

3. Теоретическое и экспериментальное обоснование возможности накопления удельной энергоемкости более 300 Вт·час/кг в таких гибридных конденсаторах по разработанной модели электродного материала.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Разработанная модель электродного материала [10] представляет из себя электродный материал на основе токопроводящей углеродной матрицы с высокой удельной поверхностью с туннельно-тонким слоем диэлектрика с высокой диэлектрической проницаемостью и наноструктурированным химически активным материалом, изготовленным по тонкопленочной технологии. Конденсатор с такими электродами является гибридным конденсатором, в котором энергия накапливается как в ДЭС, так и за счет протекания химических реакций.

На основании разработанной модели перспективного электродного материала были созданы электродные материалы на основе высокопористого (1200 м²/г) углеродного волокна типа “Бусофит” (рис. 1), производства

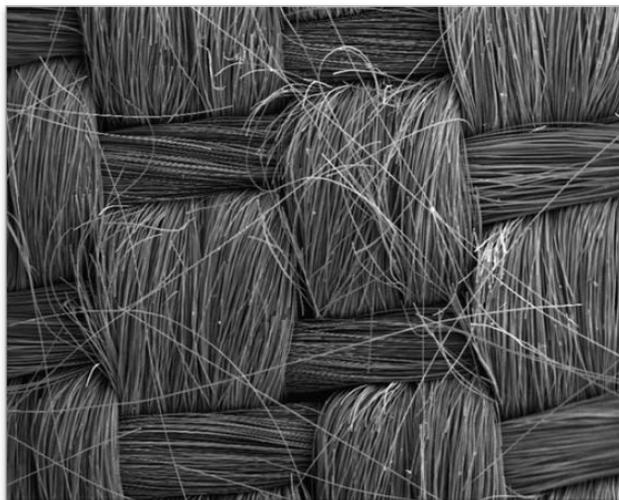


Рис. 1. Углеродное волокно типа “Бусофит”.

“Химволокно” (Белоруссия). Для создания такого электродного материала использовалась разработанная тонкопленочная нанотехнология, которая обеспечивает нанесение функциональных и вспомогательных наноструктур на поверхность углеродной матрицы с высокой удельной поверхностью (600–1000 м²/г и выше); формирует наночастицы материалов и позиционирует их на поверхность углеродной матрицы; позволяет создавать материалы с высокой диэлектрической проницаемостью (более 10⁵).

Металлизация углеродной матрицы происходила в два этапа. На первом этапе наносился слой титана в вакууме по магнетронной технологии на рулонной установке типа УМРМ-1. Титан выбран как материал, имеющий низкие весовые характеристики и обеспечивающий, в дальнейшем, формирование на его основе полититанатов натрия и калия, а также являющимся безопасным для использования его в накопителях энергии. Металлизированное титаном волокно типа “Бусофит” представлено на рис. 2. Титан покрывает всю поверхность нити Бусофита и толщина покрытия составила ~2,5 мкм. Пленка титана состояла из слоев проводящего титана, а также оксидной диэлектрической пленки.

Для формирования туннельно-тонкого диэлектрика на высокопористой матрице перспективно использовать полититанаты калия. Обработка металлизированного титаном волокна типа “Бусофит” в кислотных и щелочных растворах позволила получить покрытие с высокой диэлектрической проницаемостью

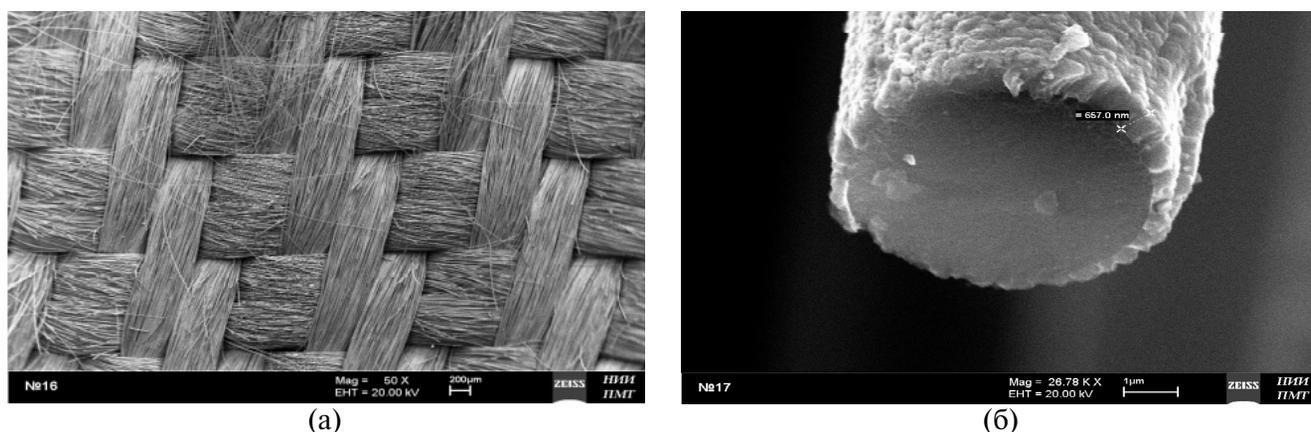


Рис. 2. Металлизированное титаном волокно (а) типа “Бусофит” и отдельно взятая нить (б).

(более 10^6) [11]. Поверхность пленки титана после обработки состояла как из слоев проводящего титана и оксидной диэлектрической пленки, так и пористого слоя тетратитаната калия (рис. 3). Таким образом, на данном этапе электродный материал являлся углеродной матрицей с высокой удельной поверхностью с туннельно-тонким слоем диэлектрика, имеющим высокую диэлектрической проницаемость.

На втором этапе для формирования более глубоких слоев и нужной наноструктуры, использовалась электроимпульсная технология, которая позволяет одновременно формировать наночастицы и позиционировать их на поверхность углеродной матрицы. На электродный модуль, изготовленного из необходимого для получения наночастиц материала, крепится оснастка из ABS-пластика, на которую закрепляется обрабатываемый материал Бусофит (рис. 4). Система заполняется дистиллированной водой и между электродами подаются мощные импульсы электрического тока, которые вызывают эрозию электродов и образование наночастиц диспергируемого материала, который осаждается на материал. С помощью электроимпульсной технологии получилось нанести тонкопленочное покрытие на пористый углеродный материал Бусофит, а также получить покрытие с высокой удельной поверхностью.

Были нанесены наночастицы серебра, магния, цинка, алюминия и титана (рис. 5). Такой пористый углеродный материал, металлизированный титаном и наночастицами, является гибкой матрицей, на основе которой можно создать слой с высокой диэлектрической проницаемостью, что также соответствует разработанная тонкопленочная нанотехнология.

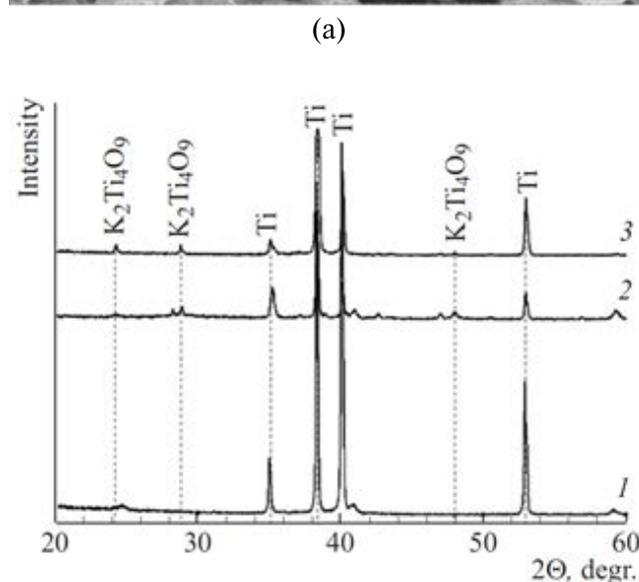
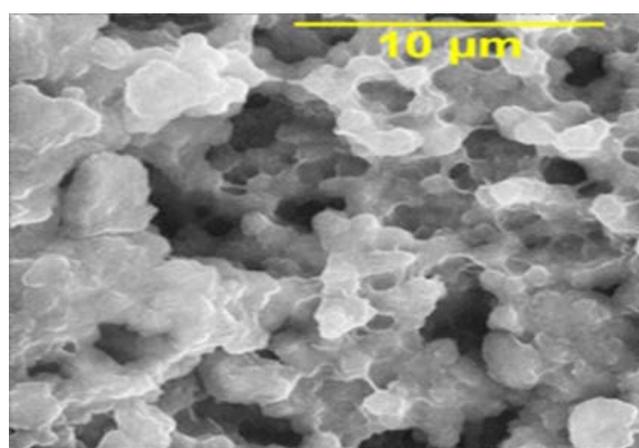


Рис. 3. Модифицированная поверхность пленки титана, состоящая из слоев проводящего титана, оксидной диэлектрической пленки и пористого слоя тетратитаната калия.



Рис. 4. Электроимпульсная установка для получения и одновременного позиционирования наночастиц в углеродную матрицу.

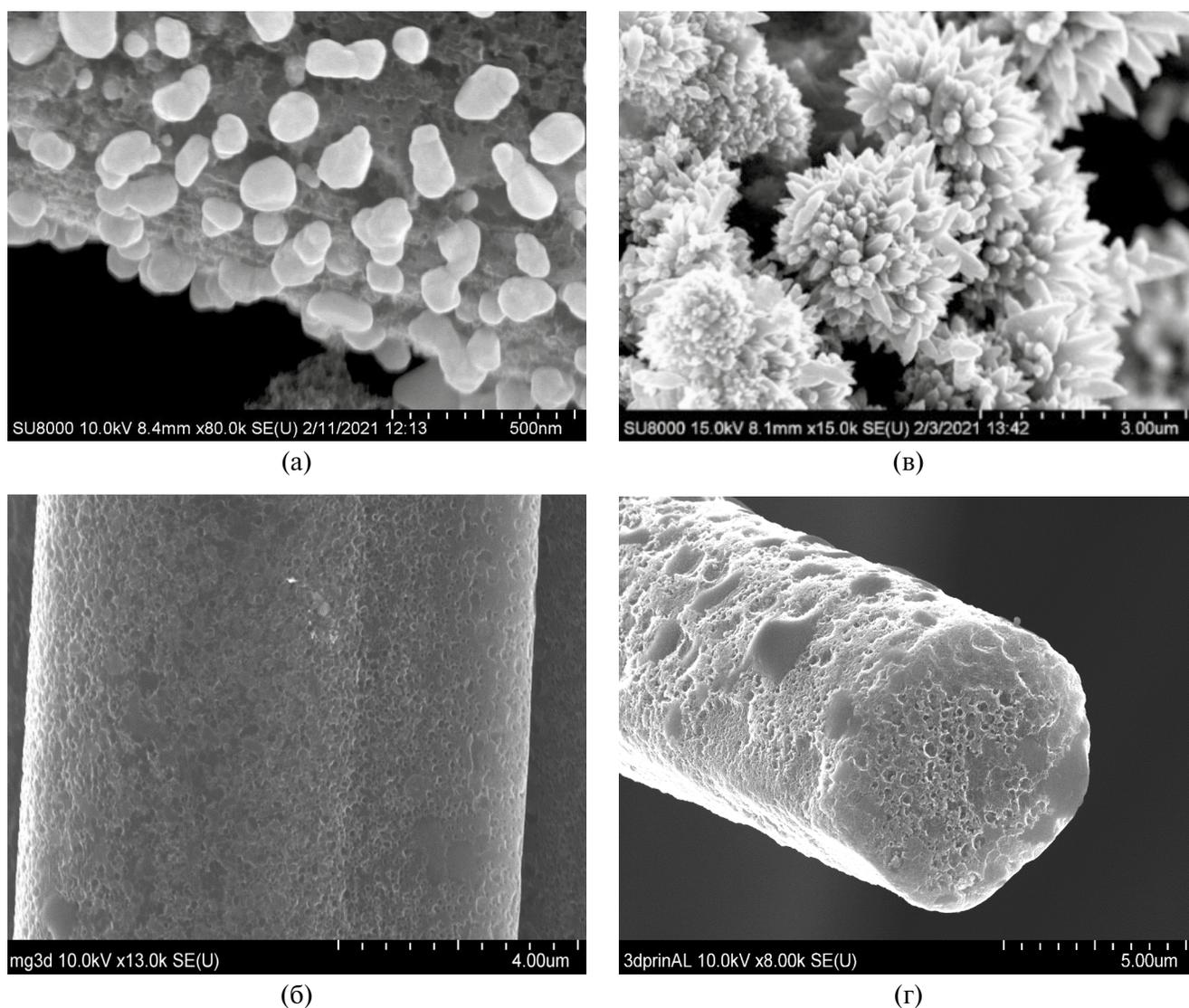


Рис. 5. Сформированные наноструктуры из наночастиц серебра (а), магния (б), цинка (в), алюминия (г) на нитях углеродного волокна Бусофит по тонкопленочной нанотехнологии.

Также разработанная технология позволяет работать с высокопористыми материалами и осаждать наночастицы в объеме такого материала.

На основе изготовленного электродного материала были изготовлены ячейки гибридных конденсаторов. Удельная энергоёмкость изготовленных гибридных конденсаторов, металлизированных только титаном составила ~21 Вт·ч/кг с рабочим напряжением 4,5В на полимерном электролите. Гибридные конденсаторы со слоем тетратитаната калия показали их устойчивую работу при 6 В. Нанесение наночастиц серебра по электроимпульсной технологии на поверхность металлизированного титаном электродного материала позволило снизить в на 70% и увеличить удельную энергоёмкость на 32%. Таким образом, полученные результаты разработанного гибридного конденсатора превышают параметры существующих суперконденсаторов, удельная энергоёмкость которых составляет 5–10 Вт·ч/кг и рабочее напряжение 4,5 В, и показывают перспективу создания электродных материалов на основе токопроводящей высокопористой углеродной матрицы с туннельно-тонким слоем диэлектрика, изготовленной по разработанной тонкопленочной нанотехнологии.

Достижение удельной энергоёмкости свыше 300 Вт·ч/кг возможно при добавлении в такой электродный материал химически

активного материала. Ячейки с такими электродными материалами являются гибридными конденсаторами, в которых энергия накапливается как в ДЭС, так и за счет протекания химических реакций. По разработанной математической модели были рассчитано, что при добавлении химически активного материала $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ в разработанный электродный материал с туннельно-тонким диэлектриком (диэлектрической проницаемостью 10^2) теоретическая удельная энергоёмкость таких гибридных конденсаторов составит ~600 Вт·ч/кг на полимерном электролите (рис. 6).

При исследовании влияния роста рабочего напряжения на удельную энергоёмкость за счет роста толщины диэлектрика, было выявлено, что теоретическую удельную энергоёмкость свыше 1000 Вт·ч/кг можно получить при рабочем напряжении ячеек от 6В (рис. 7). Также рост удельной энергоёмкости свыше 1000 Вт·ч/кг связан с созданием гибридных конденсаторов с металл-воздушной системой. Для гибридного конденсатора с туннельно-тонким диэлектриком (диэлектрической проницаемостью 10^2) на полимерном электролите с металл-воздушной системой LiO_2 теоретическая удельная энергоёмкость составила ~5,5 кВт·ч/кг (рис. 8), что во многом превышает параметры литиевых химических источников тока.

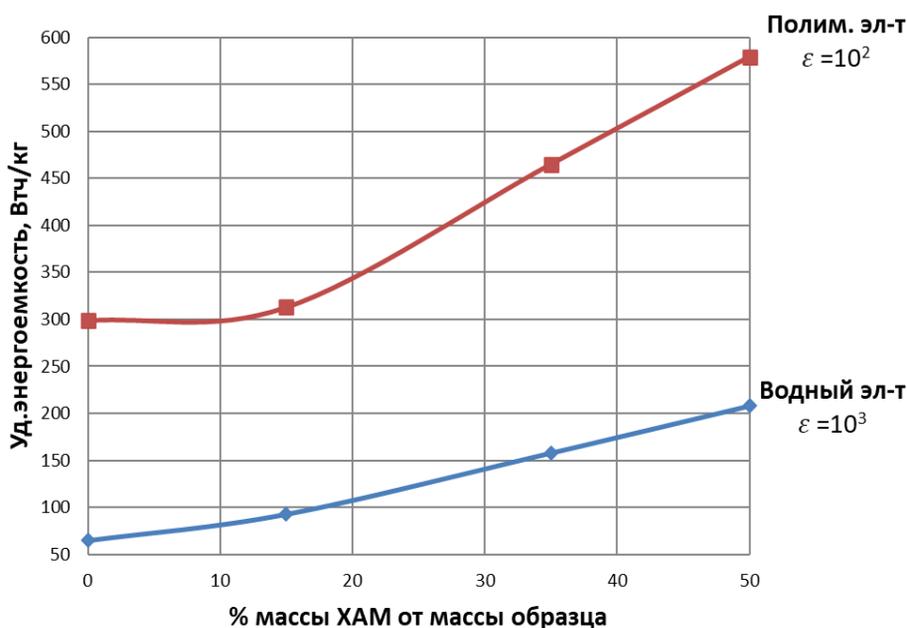


Рис. 6. Зависимость теоретических удельных энергоёмкостей гибридных конденсаторов с туннельнотонким диэлектриком при добавлении химически активного материала $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$.

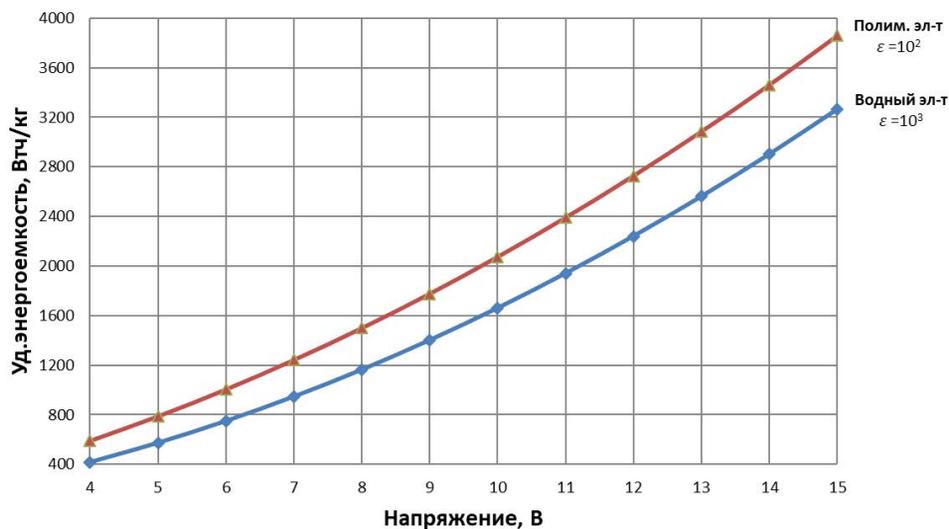


Рис. 7. Зависимость теоретических удельных энергоемкостей гибридных конденсаторов при увеличении напряжения до 15В за счет роста толщины диэлектрика.

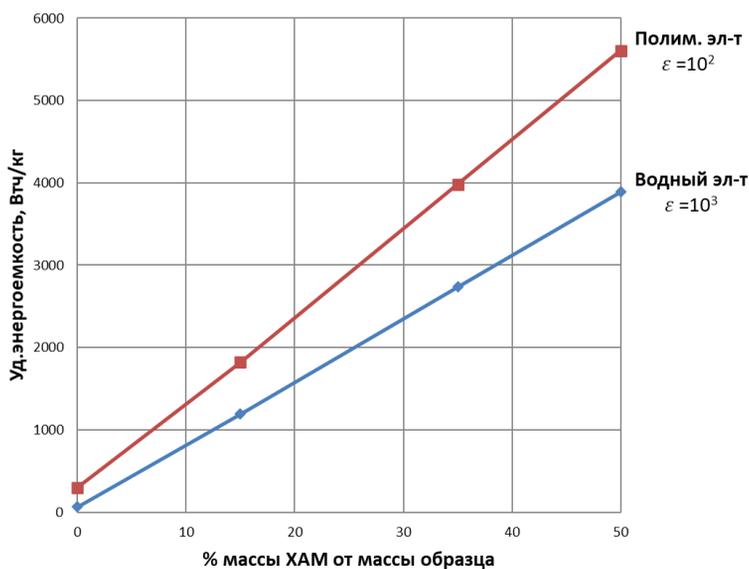


Рис. 8. Зависимости теоретических удельных энергоемкостей гибридных конденсаторов с металл-воздушной системой LiO_2 .

ВЫВОДЫ

Увеличение удельной энергоемкости конденсаторной структуры свыше 300 Вт·ч/кг может быть достигнуто за счет использования электродных материалов на основе токопроводящей углеродной матрицы с высокой удельной поверхностью (более 1000 м²/г) с туннельно-тонким слоем диэлектрика с высокой

диэлектрической проницаемостью (до 10⁵) и наноструктурированной химически активным материалом.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России, номер темы FSFF-2023–0008.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Козадеров О.А.* Современные химические источники тока / Учебное пособие 2-е изд. стер. Санкт-Петербург: Лань. 2017. ISBN 978-5-8114-2121-3.
2. *Ji Ung Choi, Natalia Voronina.* Recent Progress and Perspective of Advanced High-Energy Co-Less Ni-Rich Cathodes for Li-Ion Batteries: Yesterday, Today, and Tomorrow. // *Adv. Energy Mater.* 2020. V. 10. 2002027.
3. *Кицюк Е.П.* Исследование и разработка процессов формирования наноструктурированных электродов электрохимических устройств накопления энергии. // Дис. к-та тех. Наук: 05.27.06. Москва. 2017.
4. *Reitz C., Breitung B., Schneider A., Wang D., Von L.M., Leichtwei T., Janek J, Hahn H., Brezesinski T.* Hierarchical carbon with high nitrogen doping level: a versatile anode and cathode host material for long-life lithium-ion and lithium-sulfur batteries // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2016 г.
5. *Корнилов Д.Ю.* Оксид графена — новый электродный наноматериал для химических источников тока // Дис. д-ра тех. наук: 05.16.08. Москва. 2020 г.
6. *Громов Д.Г., Галперин В.А., Лебедев Е.А., Кицюк Е.П.* Развитие электрохимических накопителей электрической энергии на основе наноструктур // Нанотехнологии в электронике. Москва: Техносфера. 2015.
7. *Hui Shao, Yih-Chyng Wu.* Nanoporous carbon for electrochemical capacitive energy storage // *Chem. Soc. Rev.* 2020. V. 49. P. 3005–3039.
8. *Andres Velasco, Yu Kyoung Ryu.* Recent trends in graphene supercapacitors: from large area to micro-supercapacitors // *Sustainable Energy Fuels.* 2021. V. 5. P. 1235–1254.
9. *Elinson V. M., Shchur P. A.* Antiadhesion fluorocarbon coatings with induced surface charge for protection against biodegradation // *High Temperature Material Processes: An International Quarterly of High-Tech-nology Plasma Processes.* 2023. V. 27. №. 4. С. 33–38. DOI: 10.1615/HighTempMatProc.v27.i4.40
10. *Слепцов В.В., Гоффман В.Г., Дителева А.О., Ревенок Т.В., Дителева Е.О.* Физическая модель электродного материала для гибридных конденсаторов // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2023. Т. 59. № 2. С. 1–6. DOI: 10.31857/S0044185623700171
11. *Гоффман В.Г., Слепцов В.В., Гороховский А.В., Горшков Н.В., Ковычева Н.Н., Севрюгин А.В., Викулова М.А., Байняшев А.М., Макарова А.Д., Ч. Зо Лвин.* Накопители энергии с бусофитовыми электродами, модифицированными титаном // *Электрохимическая энергетика.* 2020. Т.20. №1. С. 20–32. DOI: 10.18500/1608-4039-2020-20-1-20-32