



ФИЗИКОХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ЗАЩИТА МАТЕРИАЛОВ



НАУКА

— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

Том 60, номер 6, 2024

Физико-химические процессы на межфазных границах

- Гемосорбенты: материалы, структура и физико-химические свойства. Обзор
А. В. Седанова, Н. В. Корниенко, Л. Г. Пьянова, М. С. Делягина, А. В. Лавренов 561
- Фазовое равновесие и структура растворов полиэфируретана в многокомпонентных растворителях
Т. А. Воробьева, В. В. Матвеев, А. Е. Чалых 589

Наноразмерные и наноструктурированные материалы и покрытия

- Изменение структурных характеристик и состояния воды в композиционных полисульфоновых и полиэфирсульфоновых мембранах
С. И. Лазарев, Ю. М. Головин, Э. Ю. Яновская, О. В. Долгова, И. В. Хорохорина 595
- Модифицирование технического углерода для применения в автономных источниках тока. I. Влияние термической обработки на структуру технического углерода
О. А. Княжева, А. В. Лавренов, О. В. Потапенко, О. А. Кохановская, О. Н. Бакланова, М. В. Тренихин, В. Л. Юрпалов, А. Б. Арбузов, О. В. Горбунова, И. В. Муромцев, Ю. Г. Малиновский 605
- Релаксационные свойства пленок стирол-алкил(мет)акриловых латексных сополимеров в зависимости от фталоцианинового модификатора и свойств частиц латексов
Т. Р. Асламазова, В. А. Котенев, Н. Ю. Ломовская 619

Новые вещества, материалы и покрытия

- Влияние условий процесса и структуры органических добавок на формирование и свойства покрытий при электрохимическом никелировании
Н. Г. Сосновская, Н. В. Истомина, И. Н. Богданова, И. Б. Розенцвейг, М. Д. Тюрин, Н. А. Корчевин 629

Физико-химические проблемы защиты материалов

- Поверхностное модифицирование малоуглеродистой стали 4-амино-4Н-1,2,4-триазол-3,5-дитиолом для ингибирования коррозии в 0,5М растворе серной кислоты
М. Д. Плотникова, М. Г. Щербань, А. Б. Шеин, К. Ю. Шумяцкая 654
- Исследование адсорбционных форм 1,2,3-бензотриазола на поверхности меди методами КР-спектроскопии и DFT-моделирования
Д. В. Белов, С. Н. Беляев, С. С. Арсентьев, Н. А. Сороколетова, Е. И. Серебров, Д. Б. Радищев 662

Методы изучения физико-химических систем

- Эллипсометрическая спектротомография многослойных покрытий-абсорберов гелиоустановок солнечной энергетики
В. А. Котенев, Д. Н. Тюрин 695

===== ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ =====

УДК 661.183.2:544.723.212:544.723.3:547–32:54–438

ГЕМОСОРБЕНТЫ: МАТЕРИАЛЫ, СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА. ОБЗОР

© 2024 г. А. В. Седанова^а, Н. В. Корниенко^а, Л. Г. Пьянова^а,
М. С. Делягина^{а, *}, А. В. Лавренов^а

^аЦентр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН,
ул. Нефтезаводская, 54, Омск – 40, 644040 Россия

*e-mail: medugli@ihcp.ru; medugli@mail.ru

Поступила в редакцию 30.05.2024 г.

После доработки 20.10.2024 г.

Принята к публикации 03.12.2024 г.

В обзоре обобщены физико-химические свойства, характеристики селективных, неселективных и мультимодальных гемосорбентов и систем для сорбции, разрешенных к применению в РФ в сравнении с другими применяемыми в медицинской практике материалами. Основную долю среди исследуемых материалов для экстракорпоральной очистки крови занимают сорбенты на основе углерода, природных и синтетических полимеров. Продолжаются исследования по расширению видов материалов для гемосорбции, методик синтеза, улучшению их физико-химических свойств и структуры, повышению адсорбционных характеристик, селективности и биосовместимости. Среди способов синтеза новых сорбентов выделяют методы функционализации поверхности различными специфическими веществами (лигандами) уже известных гемосорбентов или новых разработанных матриц различной природы. В обзоре представлены литературные данные по созданию новых материалов для гемосорбции за последние 5 лет в России и за рубежом. Показан опыт успешного применения методов экстракорпорального очищения крови с помощью сорбентов как отдельно, так и в сочетании с другими методами для лечения пациентов с COVID-19.

Ключевые слова: гемосорбенты, углеродные материалы, физико-химические свойства, функционализация поверхности, COVID-19

DOI: 10.31857/S0044185624060014, EDN: MQXQKI

1. ВВЕДЕНИЕ

Интерес к сорбционной терапии, как эффективному методу с использованием сорбентов различной природы, основанному на выведении из организма токсичных, балластных веществ экзо- и эндогенной природы, актуален до сих пор. Среди широко применяемых в медицинской практике сорбционных методов в зависимости от способа и принципов выведения токсических агентов различают гемо-, лимфо-, плазмо-, ликворо-, энтеросорбцию, иммуносорбцию, аппликационную сорбцию [1]. Сорбенты в различных формах применяются для лечения интоксикаций при различных видах

воспалительных состояний, симптомах хронической уремии, аутоиммунных заболеваний и др., которые считались классическим показанием к адсорбционной терапии. Перечень заболеваний, при которых возможно и рекомендовано применение сорбционных технологий, растет с каждым годом. В настоящее время возникают новые заболевания, и расширяется перечень требований к применяемым сорбционным материалам. Это приводит к необходимости разработки и создания новых сорбентов или модифицированных различными методами уже применяемых на практике материалов [2, 3].

Гемосорбция – метод сорбционной терапии (экстракорпоральной детоксикации крови),

направленный на прямое удаление из крови различных токсических компонентов путем контакта крови с сорбентом вне организма. При контакте с сорбентом, содержащим поверхностно-активные структуры (функциональные группы), токсичные вещества способны адсорбироваться (фиксироваться на поверхности сорбента) или абсорбироваться (фиксироваться в объеме сорбента) на них [4, 5].

В качестве гемосорбентов применяются углеродные сорбенты, ионообменные смолы, иммуносорбенты. По специфичности своего действия гемосорбенты можно разделить на две группы: неселективные (неспецифические) и селективные (специфические). Основные группы и виды сорбентов представлены в табл. 1 [6, 7].

Наиболее широко используются неселективные сорбенты на основе ископаемого углеродного сырья (БАУ, СКТ-6А и др.), скорлупы орехов (КАУ), карбонизованных полимеров (СКН, СУГС, ФАС и др.) [8]. Гемосорбенты на полимерной основе применяются для сорбции определенных веществ, которые плохо или совсем не элиминируются углеродными сорбентами, например билирубин (Plasorba BR-350, Medisorba BL-300, Япония и др.) [9, 10]. Специфические гемосорбенты направлены извлекают циркулирующие в крови вещества определенной структуры (белки, пептиды, липиды и их производные) и используются в комплексной терапии целого ряда заболеваний [11, 12].

2. ГЕМОСОРБЕНТЫ

2.1 Физико-химические свойства, характеристики и требования к материалам для гемосорбции

Применимость и эффективность процесса очистки крови определяется типом, структурой, адсорбционными свойствами, биосовместимостью, стабильностью, механической прочностью используемого сорбента. В истории применения гемосорбции можно выделить три основных типов материалов: углеродные материалы (активированный уголь), неорганические пористые материалы и полимерные материалы [7, 13].

В качестве первого гемосорбента использовали активированный уголь, полученный из природного сырья (древесина, каменный уголь, битумный уголь, скорлупа орехов и др.), для удаления креатинина, фенолов, салицилатов, барбитуратов и глютетимида. Активированный уголь имеет такие преимущества, как низкая стоимость, широкий спектр применения и высокую степень детоксикации за счет высокой удельной поверхности до 2500 м²/г. Но он имеет низкую селективность, низкую эффективность удаления, побочные эффекты, плохую биосовместимость из-за шероховатой поверхности при контакте с кровью и возможность отложения углерода в органах, что препятствует дальнейшему применению при гемоперфузии.

Таблица 1. Основные группы и виды гемосорбентов

Группа сорбентов	Наименование видов	Принцип действия
Неспецифические	активированные угли ионообменные сорбенты окислительные сорбенты	физическая адсорбция и абсорбция, хемосорбция ионный обмен и окисление
Специфические	аффинные сорбенты ферментные сорбенты иммуносорбенты рецепторные (биоспецифические) сорбенты	специфическое связывание: лиганд-вещество модификация: фермент-субстрат комплементарное связывание: антиген-антитело комплементарное связывание: рецептор-вещество

При контакте с кровью углеродные гемосорбенты должны обладать высокой механической прочностью, проявлять сорбционную активность, минимально травмировать элементы крови, обеспечивать приемлемую гидродинамику и кинетику процессов гемокарбоперфузии, а также не проявлять токсичных и аллергических свойств [14]. Выполнение вышеуказанных медико-биологических требований определяется сырьем и методом получения углеродных гемосорбентов. Выбор условий синтеза влияет на формирование структуры углеродного скелета сорбента. Таким образом, эффективность гемосорбции углеродными материалами заключается в том, что вследствие прямого контакта сорбента с кровью из организма наряду с гидрофильными соединениями могут частично удаляться водонерастворимые вещества гидрофобной природы (порядка 4%). Клинический дезинтоксикационный эффект гемосорбции и ее селективность во многом определяются видом и качеством сорбента [15].

Применение других видов сырья (смола, отходы различных производств) и внедрение технологии капсулирования активированного угля способствуют уменьшению шероховатости поверхности сорбента, но так же и ухудшают адсорбционные свойства материала из-за частично закрытия микро- и мезопор [16].

В настоящее время интересны материалы на основе графена и его оксида. Они привлекают внимание в биомедицинской области благодаря своей пористой структуре, высокой механической прочности и биосовместимости. Исследования *in vivo* показали хорошую адсорбционную способность сорбента в отношении билирубина [17].

Неорганические пористые материалы также широко применяются в области гемоперфузии. Это сорбенты на основе кремнезема, диоксида титана. Мезопористый диоксид кремния характеризуется большой площадью поверхности, однородным размером пор и большим количеством функциональных групп Si-OH на поверхности. Исходный и модифицированный кремнезем обладает хорошей способностью к адсорбции билирубина и мочевой кислоты, но не может адсорбировать ни креатинин, ни фенобарбитал [18]. Диоксид титана TiO_2 является неорганическим биомедицинским материалом с хорошей биосовместимостью, имеет развитую мезопористую структуру и обеспечивает высокие уровни адсорбции гемоглобина [19]. Неорганические пористые материалы имеют ряд недостатков,

а именно высокая стоимость производства, невысокая эффективность удаления патогенных веществ и низкая биосовместимость.

В настоящее время для процедур очистки крови применяют природные и синтетические смолы и полимерные материалы, механизм действия которых в основном основан на полярных и неполярных взаимодействиях. К природным полимерам относятся полисахариды, целлюлоза и их производные. Эти материалы демонстрируют высокую биосовместимость, благодаря сходству компонентов и структуры с удаляемыми веществами. Среди природных полимерных материалов наиболее изучены и доступны материалы на основе целлюлозы. Их основной недостаток — низкая селективность, повысить которую можно различными методами модификации поверхности. Во время синтеза вводят определенные адсорбционные группы путем молекулярного дизайна или модификации поверхности. Синтетические полимерные материалы в связи с их большим разнообразием и простотой крупносерийного производства представляют большой интерес. Основные синтетические полимерные адсорбенты производят из углеродородных полимеров (полиэтилена, полипропилена и полиакрилонитрила), ароматических сополимеров (полисульфона и полиэфирсульфона), алифатических полиамидов (нейлон-6 и нейлон-6), а также некоторые специальные полимеры, такие как поливиниловый спирт и полиметилметакрилат. Среди них на первый план выходят модифицированные ароматические полимеры и полиамиды благодаря возможности варьирования функциональных концевых групп. Они демонстрируют высокую специфическую связывающую способность, предположительно из-за сильной гидрофобности. Единственный синтетический гидрофильный поливиниловый спирт не показал хорошей гемосовместимости из-за своей растворимости в крови [20, 21].

Общим недостатком известных гемосорбентов на основе углерода, неорганических пористых материалов и большинства полимеров является их внутренняя инертность, которая связана с гидрофобностью поверхности. Повышение гидрофильности и биосовместимости сорбентов может быть достигнуто различными методами модификации и прививки лигандов.

С другой стороны улучшение гемосовместимости путем покрытия поверхности гидрофильными и/или антиадгезионными материалами приводит к снижению адсорбционной

способности и селективности сорбентов [11]. Антиадгезионные свойства поверхности материала гемосорбента определяют его биосовместимость, поскольку контакт крови с искусственной поверхностью запускает ряд процессов, включая адсорбцию, адгезию белков и клеток. Таким образом, антиадгезионные модификации и покрытие поверхности с использованием, например, цвиттер-ионных групп вызывают все больший интерес. Сорбенты с цвиттер-ионами обладают высокой устойчивостью к неспецифической адсорбции белков, бактериальной адгезии и образованию биопленок [22].

Исходные сорбенты, имеющие на своей поверхности реакционноспособные группы, можно модифицировать путем одноэтапной поверхностной прививки. По типу взаимодействия между привитыми лигандами и сорбентом лиганды можно условно разделить на два вида: биологические аффинные лиганды и физико-химические аффинные лиганды.

Биологические аффинные лиганды относятся к биомолекулам с хорошей селективностью и высокой биосовместимостью, они представляют собой белки, пептиды, аминокислоты и некоторые другие биомиметические молекулы. Обычно взаимодействие биологических лигандов включает несколько видов межмолекулярных сил. Примеры биологических лигандов для лечения конкретных заболеваний: полимиксин В для связывания эндотоксина при лечении сепсиса и белок А для связывания токсина сибирской язвы. Физико-химические аффинные лиганды относятся к синтетическим лигандам с хорошей стабильностью и низкой стоимостью (полиакрилонитрил, полиэтиленимин и т.д.). Они демонстрируют хорошую устойчивость к биологическому разложению и могут быть легко иммобилизованы для создания адсорбентов с высокоселективным сродством к комплементарным молекулам. Физико-химические аффинные лиганды связываются посредством электростатических и гидрофобных взаимодействий. Когда размеры лигандов или токсичных молекул большие, становятся необходимыми спейсеры (в переводе с английского *“spacer”* означает прокладку, разделитель, заполнитель). Спейсеры могут уменьшить стерические препятствия между лигандами и токсичными молекулами, что приводит к увеличению адсорбционной способности сорбента [23].

Наиболее полно всем требованиям к гемосорбентам отвечают углеродные материалы и материалы на полимерной основе. Они

характеризуются стабильностью в условиях физиологической среды, бифункциональностью и биосовместимостью для применения в гемоперфузии.

Форма сорбентов, применяемых для экстракорпоральной очистки крови, определяется свойствами очищаемой среды, распределением потока крови между частицами материала и требованиями к конструкции адсорбционного устройства (картриджа, колонки и т.д.). Форма и упаковка частиц сорбента в картридж должна обеспечить хорошие транспортные свойства материала и кинетику процесса.

Механизмы адсорбции токсичного вещества в пористых материалах следующие: 1) внешний (межфазный) массоперенос растворенного вещества путем конвекции из объемной жидкости (кровь) и диффузии на внешнюю поверхность сорбента; 2) внутренний (внутрифазный) массоперенос вещества путем конвекции из внешней фазы сорбента во внутреннюю пористую структуру; 3) поверхностная диффузия по поверхности внутренних пор и адсорбция вещества на пористую поверхность [24].

Механизм адсорбции удаляемых из крови веществ определяется материалом, формой, физико-химическими свойствами сорбента, его плотностью упаковки в колонке, а так же свойствами удаляемого токсина. Гидрофобное взаимодействие является основным механизмом удаления растворенных веществ из крови, адсорбция токсических веществ так же происходит за счет Ван-дер-Ваальсовых сил и ионной связи. В данном случае адсорбция носит обратимый характер.

Например, билирубин является наиболее важным токсином, вырабатываемым при печеночной недостаточности, несвязанный билирубин имеет диаметр ≈ 2 нм (гидратированный диаметр ≈ 7 нм) и является липофильным и гидрофобным в среде организма ($\text{pH} = 7.2\text{--}7.4$). Связывание билирубина при гемосорбции может протекать за счет:

1) электростатических взаимодействий между отрицательно заряженными молекулами билирубина и положительно заряженными функциональными группами используемого сорбента (имидазольная группа, аминогруппа);

2) водородных связей между гидроксильными, карбоксильными группами и пиррольным азотом в молекуле билирубина и кислород- или азотсодержащими группами на адсорбенте.

3) гидрофобного взаимодействия между пиррольным кольцом в билирубине

и гидрофобными структурами сорбента, такими как бензольное и пиррольное кольца, а также длинноцепочечные атомы углерода посредством π – π взаимодействий.

Исходя из свойств, структуры и размеров молекулы билирубина, а так же механизмов его связывания можно спрогнозировать характеристики сорбента для его удаления из крови. Адсорбент должен иметь большую площадь поверхности и высокоразвитую структуру пор с широким распределением. Подходящий размер пор должен быть в ≈ 2 – 6 раз больше диаметра молекулы токсина и соответствует размеру мезопор в диапазоне 2 – 50 нм для свободного транспорта в порах сорбента. Следовательно, введение аминогруппы с положительным ионом, увеличение гидрофобной структуры и удельной поверхности, регулирование размера пор и прививка активных лигандов могут эффективно улучшить способность адсорбирующих материалов связывать билирубин [21, 25].

В целом, применяемые для очистки крови сорбенты имеют различную форму: гранулы, волокна, цилиндрические таблетки. Они представляют собой твердые частицы диаметром от 50 мкм до 1.2 см, характеризуются удельной поверхностью от 300 до 1200 м²/г и преимущественным размером пор от 2 до 50 нм.

На 2024 г. согласно данным Федеральной службы по надзору в сфере здравоохранения на территории РФ в государственном реестре медицинских изделий и организаций (индивидуальных предпринимателей), осуществляющих производство и изготовление медицинских изделий зарегистрированы и разрешены к применению следующие медицинские изделия для различных видов сорбционной терапии (табл. 2) [26].

В данном обзоре представлены характеристики гемосорбентов и систем для сорбции, разрешенные к применению в РФ в сравнении с другими известными и применяемыми в медицинской практике материалами.

2.2. Гемосорбенты неселективного действия

В зависимости от природы среди неспецифических гемосорбентов выделяют углеродные и сорбенты на полимерной основе. С помощью углеродных сорбентов из крови удаляются гидрофобные, гидрофильные метаболиты, токсины различной молекулярной массы и разной химической природы. Данные материалы проявляют сорбционную активность по отношению

к “средним молекулам” (пептиды молекулярной массы от 500 до 5000 Да и к более крупным белковым молекулам, молекулярные массы которых могут достигать 10000 – 50000 Да [27].

Неселективные гемосорбенты представлены углеродным гемосорбентом ВНИИТУ-1, СКН, “Симплекс”, сорбентами на основе ископаемого углеродного сырья (БАУ, СКТ-6А и др.), скорлупы орехов (КАУ), карбонизованных полимеров (СУГС, ФАС), а так же сорбентами на полимерной основе (табл. 3) [28–30].

Углеродный гемосорбент ВНИИТУ-1 представляет собой пористый нанодисперсный углеродный материал в виде шлифованных гранул псевдосферической формы с преимущественным размером гранул 0.5 – 1.0 мм и содержанием углерода не менее 99.5% (рис. 1а).

Гемосорбент обладает высокой химической чистотой, высокой механической прочностью гранул, шлифованной поверхностью гранул и отсутствием пыли, что придает ему повышенную кровесовместимость и инертность по отношению к форменным элементам крови и обеспечивает хорошую динамику сорбционной очистки, а наличие преобладающих мезопор способствует высокой степени очистки крови от низко- и среднемолекулярных токсинов (рис. 1б, табл. 4).

Гемосорбент имеет высокую стойкость к стерилизации, нетоксичен, апирогенен. Сорбент эффективен при заболеваниях, сопровождающихся накоплением среднемолекулярных токсических веществ. Используется для детоксикации при сепсисе, гнойных перитонитах, панкреатитах, ожоговой болезни [55].

Медицинские испытания гемосорбента ВНИИТУ-1 были проведены под руководством к.м.н. В.Т. Долгих, в то время заведующего Центральной научно-исследовательской лабораторией ОмГМИ (в настоящее время ОмГМУ, г. Омск) [55].

На первом этапе осуществлена комплексная оценка, анализ эффективности гемосорбции при остром перитоните на разных уровнях интеграции в эксперименте на собаках: организменном, системном, органном, клеточном и ультраструктурном. Моделирование разлитого гнойного перитонита в эксперименте сопровождалось выраженной эндотоксемией, обусловленной накоплением в сыворотке крови веществ средней молекулярной массы (500 – 5000 Да). Они обуславливали: шунтирование кровотока в малом круге кровообращения; централизацию кровообращения; артериальную гипотензию и повышение центрального венозного давления (ЦВД);

Таблица 2. Медицинские изделия, зарегистрированные на территории РФ

Наименование изделия	Регистрационный номер/дата регистрации/срок действия	Производитель
Гемосорбент углеродный в физиологическом растворе стерильный ВНИИТУ-1 (ТУ 32.50.13.190—002—36704515—2004)	ФСР 2008/03492 от 16.09.2019 бессрочно	ЦНХТ ИК СО РАН, Россия
Гемосорбент “ЛПС-ГЕМО” (ТУ ВУ 600050184.005—2014)	РЗН 2023/20826 от 15.08.2023 бессрочно	НП ОДО “Фармавит”, Беларусь
Колонка гемосорбционная однократного применения с гемосорбентом углеродным “Гемос-КС” (ТУ 9444—005—17669405—2008)	ФСР 2009/04135 от 06.02.2009 бессрочно	ООО “НПП Биотех-М”, Россия
Колонка гемосорбционная “Гемос-ДС” (“Десепта”) (ТУ 9444—006—17669405—2012)	РЗН 2013/714 от 03.04.2017 бессрочно	
Колонка иммуносорбционная для афереза атерогенных липопротеидов Липопак® (ТУ 32.50.50—015—17343678—19)	ФСР 2009/05784 от 16.11.2020 бессрочно	ООО НПФ “ПОКАРД” Россия
Колонка иммуносорбционная для афереза атерогенных липопротеидов Липопак®300 (ТУ 32.50.50—016—34694356—23)	РЗН 2023/21177 от 25.09.2023 бессрочно	
Колонка сорбционная для удаления эндотоксинов Токсипак® (ТУ 9444—008—17343678—13)	РЗН 2015/3100 от 27.11.2023 бессрочно	
Колонка сорбционная многоразовая, стерильная, для удаления аутоантител, иммуноглобулинов и циркулирующих иммунных комплексов “Иммуно-Адсопак®” (ТУ 9444—009—17343678—14)	РЗН 2016/4991 от 05.03.2024 бессрочно	
Колонка НуклеоКор для селективной плазмасорбции ДНК (ТУ 32.50.50—012—17343678—180)	РЗН 2022/18982 от 30.11.2022 бессрочно	
Колонка АВО Адсопак® для селективной плазмасорбции антител к антигенам групп крови человека (ТУ 32.50.50—013—17343678—18)	РЗН 2021/14964 от 05.08.2021 бессрочно	
Устройство для экстракорпорального очищения крови Efferon® (ТУ 32.50.50—001—12264678—2018)	РЗН 2019/8886 от 31.03.2023 бессрочно	АО “Эфферон”, Россия
Колонка экстракорпоральная для удаления эндотоксина Toraymixin	РЗН 2023/20300 от 30.05.2023 бессрочно	Toray Industries, Inc., Япония
Колонка экстракорпоральная для удаления эндотоксина Toraymixin PMX-20R	РЗН 2017/5534 от 21.03.2017 бессрочно	
Система на основе полимеров для адсорбции цитокинов CytoSorb стерильная, однократного применения	РЗН 2016/4028 от 17.04.2023 бессрочно	CytoSorbents Inc., США
Колонка сорбционная для плазмафереза Plasorba BR-350	ФСЗ 2009/05124 от 18.02.2019 бессрочно	Asahi Kasei Medical Co., Ltd., Япония
Колонка плазмасорбционная для удаления билирубина, одноразовая, стерильная BS330	РЗН 2022/19232 от 23.12.2022 бессрочно	Jafron Biomedical Co., Ltd, Китай
Адсорбирующий картридж Mediasorb для обработки плазмы	РЗН 2021/13703 от 11.03.2021 бессрочно	Bellco S.r.l., Италия

Таблица 3. Неселективные гемосорбенты

Наименование	Производитель	Основа	Ссылка
Гемосорбент СКН	Институт экспериментальной патологии, онкологии и радиобиологии им. Р.Е. Кавецкого, Украина	на основе полимеров и полимерных смол	[31–32]
Гемосорбент СУГС	Институт физической химии АН, Украина		[33]
Гемосорбент углеродный ФАС	ОАО “ЭНПО “Неорганика”, Россия		[34]
Гемосорбент СКС	Институт сорбции и проблем эндоэкологии АН, Украина		[35]
Гемосорбент Симплекс	НПО “Симлекс”, Россия		[36]
Гемосорбент ИГИ	Института сорбции и проблем эндоэкологии АН, Украина	каменноугольное происхождение	[37]
Гемосорбент КАУ		растительного происхождения	[38]
Гемосорбент БАУ			[39]
Гемосорбент СКТ-6А	ООО НПК “Катюша”, Россия		[40]
Гемосорбент СУМС – 1	Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, ООО “БиоСорб” АОЗТ “Сорби”, Россия	на минеральной основе – γ -оксиде алюминия	[41]
Гемосорбент углеродный в физиологическом растворе стерильный ВНИИТУ-1	ЦНХТ ИК СО РАН, Россия	синтетического происхождения	[42]
BioLogic-DT, BioLogicDTPF	Hemocleanse, Hemo Therapies, США	активированный уголь + катионообменная смола	[43]
Recirculating Dialysis (REDY)	Renal Solutions, США	активированный уголь+ неорганическая ионообменная смола	[44]
BetaSorb	RenalTech International, США	гидрофильный сополимер стирола и дивинила с бензолом	[45]
Hemosorba CH-350	Asahi Medical, Япония	активированный уголь	[46]
Adsorba 150C, Adsorba 300C	Gambro, Швеция	активированный уголь+целлюлоза	[47]
Biocompatible hemoperfusion system Clark	Clark R&D, Inc., США	гепаринизированный полимер + активированный уголь	[48]
Системы детоксикации на микросферах MSD	University of Krems, Австрия	ионообменная смола + активированный уголь + целлюлоза	[49, 50]
BAC-MU, BAC-LG	Япония	синтетические сорбенты из нефтяного пека	[51]
AMBESORB XE-336, AMBESORB XE-344	США	Синтетические сорбенты на основе полимерных материалов	[52]
Adacolumn	Asahi Medical, Япония	плазмсорбент на основе целлюлозы	[53]
Immunosorba PH-350	Asahi Medical, Япония	плазмсорбент на основе агарозы	[54]

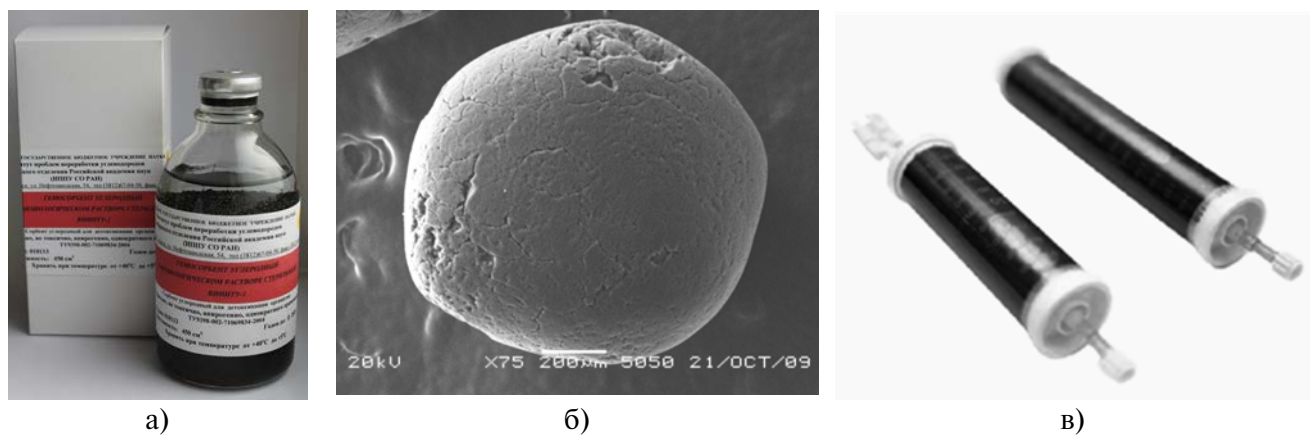


Рис. 1. Вид готового медицинского изделия “Гемосорбент углеродный в физиологическом растворе стерильный ВНИИТУ-1” (а), электронно-микроскопический снимок гранулы сорбента сферической формы (б) и колонка для гемосорбции “Гемос-КС”, содержащая гемосорбент ВНИИТУ-1 (в).

Таблица 4. Физико-химические характеристики гемосорбента углеродного ВНИИТУ-1

Наименование показателя	Норма по ТУ 32.50.13.190-002-36704515-2004
Массовая доля золы, %, не более	0.15
Массовая доля общей серы, %, не более	0.30
Удельная поверхность по адсорбции азота, м ² /г	300–400
Удельная поверхность по адсорбции ЦТАБ, м ² /г	65–125
Йодное число, мг/г	175–245
Количество гранул диаметром (0.5–1.0) мм, %, не менее	90
Количество гранул диаметром менее 0.5 мм, %, не более	10
Прочность гранул при истирании, %/мин, не более	0.30
Концентрация раствора хлорида натрия, равновесного с гемосорбентом, моль/дм ³	0.14–0.15
рН раствора хлорида натрия, равновесного с гемосорбентом	6.0–7.8

разобшение окисления, сопряженного с фосфо-рированием; активацию анаэробного гликоли-за и накопление лактата; угнетение сократимости миокарда и коронарораспзм; снижение синте-за белка в печени; вторичный иммунодефицит и снижение резистентности организма.

Использование сеансов гемосорбента углерод-ного ВНИИТУ-1 у животных с разлитым гнойным перитонитом давало положительный эффект. В частности, возрастала сатурация крови в малом круге кровообращения, свидетельствуя об умень-шении шунтирования кровотока. А также умень-шилась тяжесть централизации кровообращения, повысилось артериальное давление. Улучшилось энергетическое обеспечение органов и тканей, снизилось содержание лактата в сыворотке крови, уменьшилась депрессия сократительной функции

сердца. В сыворотке крови возросло содержание альбуминов, как следствие активации синтеза белка в печени, уменьшилась тяжесть анемии и содержание лейкоцитов в крови.

Особое внимание было обращено изучению влияния новых сорбентов по отношению к клет-кам крови. Испытания гемосорбента ВНИИТУ-1 проводили в сопоставлении с используемыми в клинической практике углеродными материала-ми КАУ-1, КАУ-1, СКС. Данные сорбенты пред-ставляют собой активные угли: КАУ получены на основе скорлупы орехов, СКС – на основе карбонизованных полимеров. Установлено, что по уровню наименьшего прироста свободного гемоглобина в плазме крови гемосорбент ВНИ-ИТУ-1 превосходит все известные гемосорбенты (табл. 5).

Таблица 5. Сравнительные данные по разрушению форменных элементов крови в зависимости от состояния углеродной контактной поверхности

Гематологические изменения	Гемосорбент		
	ВНИИТУ-1	КАУ-1, КАУ-2	СКС
Уменьшение содержания в 1 литре крови:			
тромбоцитов не более, %	10	20	15
лейкоцитов не более, %	6	15	10
Увеличение содержания гемоглобина в плазме крови не более, мг/л	75	150	100

Сопоставление полученных данных и результатов микрофотографий поверхности гранул исследуемых сорбентов наглядно показали: чем больше на поверхности гранул сколов, острых граней, шероховатостей и неоднородное их рельеф, тем больше разрушается клеток крови и приводит к повышению содержания в плазме свободного гемоглобина. Относительно гладкая поверхность гемосорбента ВНИИТУ-1 обеспечивает прирост свободного гемоглобина в плазме крови не более 75 мг/л, в то время как поверхность гемосорбентов КАУ-1 и КАУ-2, имеющих острые грани, обуславливают прирост концентрации свободного гемоглобина в плазме крови до 150 мг/л. Промежуточное положение занимает углеродный сорбент СКС, имеющий меньшее количество острых граней, чем КАУ-1 и КАУ-2, что обеспечивает прирост концентрации свободного гемоглобина в плазме крови не более 100 мг/л.

Стеновые медицинские испытания, а затем и клиническое применение показало, что количество травмированных лейкоцитов и тромбоцитов после контакта с сорбентом не превышает 10–15% [55]. Гемосорбент ВНИИТУ-1 выгодно отличается от других углеродных материалов меньшей способностью травмировать клетки крови.

Пористая структура поверхности углеродных сорбентов представлена в табл. 6. Анализ данных показал, что гемосорбент СКН-1К, имеющий объем мезопор 0.46 см³/г (мезопоры составляют 29% от общего объема пор), величину адсорбционной удельной поверхности 1000–1200 м²/г, коэффициент извлечения молекул средней молекулярной массы достигает 55–70%. Гемосорбент ВНИИТУ-1 позволяет извлечь до 95% молекул средней молекулярной массы при объеме мезопор 0.33 см³/г (объем мезопор составляет 97% от общего объема пор) и величине адсорбционной поверхности 300–400 м²/г.

Клинические испытания гемосорбента углеродного в физиологическом растворе стерильного ВНИИТУ-1 проходили в нескольких медицинских учреждениях г. Москвы [55].

Фирмой ООО “НПП “Биотех-М” (г. Москва) под руководством д.б.н., профессора И. Ю. Саркисова разработана и зарегистрирована колонка гемосорбционная “Гемос-КС” (Патенты РФ № 2422160, № 89131) представляющая собой полимерное устройство, содержащее углеродный гемосорбент ВНИИТУ-1. Колонка предназначена для детоксикации крови, плазмы и лимфы от экзогенных и эндогенных токсических веществ при сепсисе, гнойных

Таблица 6. Пористая структура поверхности углеродных сорбентов

Гемосорбент	Удельная поверхность по адсорбции азота, м ² /г	Массовая доля золы, %	Объем пор, см ³ /г			
			общий	микро, %	мезо, %	макро, %
ВНИИТУ-1	350	0.15	0.36	3.3	90.5	6.0
СКС	1300	—	0.90	—	—	—
СКН-1К	1200	0.14	1.59	32.0	28.8	39.0
СКН-4М	1100	0.03	1.36	33,8	35.7	40.2

перитонитах, панкреатитах, ожоговой болезни, абстинентном синдроме, травмах, независимо от этиологии [56]. Область применения: токсикология, наркология, реаниматология, хирургия, дерматология, экстремальная медицина, медицина катастроф.

Медико-технические характеристики: колонка обладает небольшим объемом заполнения кровью и низким гидродинамическим сопротивлением (табл. 7). Объемный фильтр с 96% пористостью удерживает микрогранулы сорбента от 180 мкм, что обеспечивает высокую сорбционную емкость при малом объеме колонки. Предельное рабочее давление 300 мм рт. ст. Перепад давлений на входе и выходе колонки при скорости перфузии крови 120 мл/мин не превышает 80 мм рт. ст. Направление кровотока через сорбент – сверху вниз, обеспечивается конструкцией колонки. Вход и выход крови находятся внизу колонки.

Колонка снабжена воздухоотводом, инъекционным узлом, гибкими винтовыми коннекторами Луер-Лок и универсальными переходниками для присоединения к трансфузионным или диализным магистралям. Работает в составе экстракорпорального контура любых перфузионных аппаратов. Стерильна, апиrogenна, нетоксична, однократного применения. Выполнена из гипоаллергенных медицинских полимеров и эластомеров. Стерилизована – β/γ радиацией. Срок годности – 2 года. Конструкция колонки позволяет использовать в 2 раза меньшую фракцию сорбента ВНИИТУ-1. Колонка “Гемос-КС.2” 100 мл с таким сорбентом эквивалентна по своей эффективности обычной 200 мл колонке, например, КСО-200, содержащей большегабаритную фракцию гемосорбента СКН.

Показания к применению колонки “Гемос-КС”: колонку используют для детоксикации больных с эндотоксикозе, развивающемся при сепсисе, гнойных перитонитах, панкреатитах, ожоговой болезни и травмах независимо

от этиологии. Колонка эффективна также при заболеваниях, сопровождающихся накоплением среднелекулярных токсических веществ при острой, хронической почечной и печеночной недостаточности, синдроме длительного сдавливания, в постреанимационном периоде, при лечении некоторых кожных и психоневрологических заболеваний, а также при экзотоксикозах, связанных с отравлением фосфорорганическими соединениями и барбитуратами.

К аппаратам для гемосорбции “Гемос” и многофункциональным универсальным аппаратам “Гемос-ПФ” выпускается расходный комплект “Гемосет”, состоящий из магистрали кровопроводящей для гемосорбции “Гемос-МН”, коммутируемой перед процедурой с колонками “Гемос-КС.2” (100 мл) или “Гемос-КС.3” (150 мл). Объем заполнения кровью экстракорпорального контура комплекта “Гемосет” 80 мл (с колонкой “Гемос-КС.2”) и 95 мл (с колонкой “Гемос-КС.3”).

Аппараты серии “Гемос” для оказания высокотехнологичной медицинской помощи в области эфферентной терапии и детоксикации используют в перинатальных центрах, роддомах, наркологических и противотуберкулезных диспансерах, инфекционных больницах, педиатрических клиниках, городских и центральных районных больницах, госпиталях и других медицинских организациях. Всего свыше 1200 лечебно-профилактических учреждений. Накоплен опыт успешного лечения многих заболеваний, в том числе трудно поддающихся медикаментозной терапии.

Клиническая практика показала, что медицинская техника серии “Гемос”:

– успешно применяется при детоксикации в реаниматологии и интенсивной терапии критических состояний;

– эффективна при острых воспалительных заболеваниях органов грудной и брюшной полости, тяжелых травмах, ожогах, отравлениях и инфекционных заболеваниях;

Таблица 7. Медико-технические характеристики колонок “Гемос-КС”

Наименование колонки	Габариты, $\varnothing \times L$ мм	Масса, г	Объем заполнения кровью, мл	Средний объем детокс. крови, л
“Гемос-КС.2” (100 мл)	40 × 240	180	40	5–6
“Гемос-КС.3”(150 мл)	40 × 290	250	55	8–10

- способна удалять аллергены, аутоантитела и иммунные комплексы при аллергиях и аутоиммунных заболеваниях;

- улучшает показатели и реологические свойства крови при постинфарктных состояниях, ишемической болезни сердца, стенокардии;

- выводит продукты нарушенного липидного обмена, нормализует содержание холестерина в крови, что позволяет контролировать течение атеросклероза и его осложнений;

- в состоянии ликвидировать тяжелые последствия лучевой и химиотерапии в онкологии;

- используется для лечения токсикозов у беременных, резус конфликтов, что предупреждает нарушения развития плода и снижает уровень перинатальной смертности.

Аппараты серии “Гемос” доказали свою эффективность при профилактике и лечении хронических интоксикаций, острых отравлениях, профзаболеваний, связанных с вредными условиями труда.

Так же выпускаются гемосорбционные колонки “Гемос-ДС” в различных исполнениях “Десепта” и “Десепта-ЛПС”. Колонка “Десепта” отечественный аналог колонки CytoSorb (США) применяется для удаления из крови и других физиологических жидкостей избытка цитокинов, медиаторов воспаления и снижения уровня эндотоксинов. Колонка “Десепта-ЛПС” отечественный аналог, замещающий колонки Toraymixin-PMX-20R (Япония) и Alteco-LPS (Швеция), применяется для селективного удаления из крови и других физиологических жидкостей эндотоксинов и снижения концентрации цитокинов.

Сорбент в колонках (“Гемос-ДС”) представляет собой наноразмерные “молекулярные сита” из гидрофобного полимера нового поколения сверхсшитой структуры полистирол Стиросорб-514. Изготавливается в виде сферических гранул светло-коричневого цвета диаметром 0.3–0.8 мм преимущественно с двумя группами пор, распределенных в интервалах: 1.5–3.0 нм и 80–100 нм, удельной поверхностью не менее 700–800 м²/г и пористостью 40–50%. Сорбент характеризуется большим количеством микро- и мезо пор по сравнению с угольными сорбентами, не “пылит”, не набухает в изотоническом растворе. При контактом взаимодействии с кровью активирует несколько механизмов санации организма: непосредственно удаляет целевые субстраты за счет их абсорбции в пористой структуре, воздействует на клеточную систему крови. Пористая структура гранул сорбента и гидрофобные свойства материала способствуют тому, что клетки крови не проникают внутрь пор и не фиксируются гранулами сорбента. Малые молекулы электролитов проходят, не задерживаясь, сквозь поры, а “средние” биомолекулы, к которым относится большинство цитокинов, токсинов и других медиаторов воспаления, прочно адсорбируются внутренней поверхностью пор за счет полярных и гидрофобных взаимодействий и удаляются из крови [57–59].

Физико-химические характеристики и внешний вид гранул углеродного гемосорбента ВНИИТУ-1, сорбента Стиросорб-514 в сравнении с другими гемосорбентами представлены на рис. 2 и в табл. 8 [60].

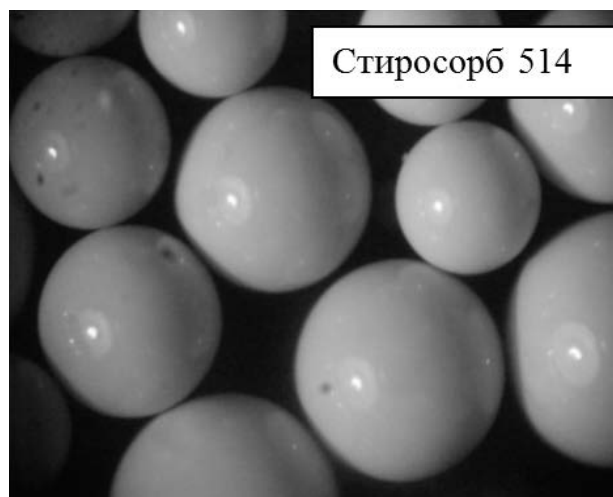
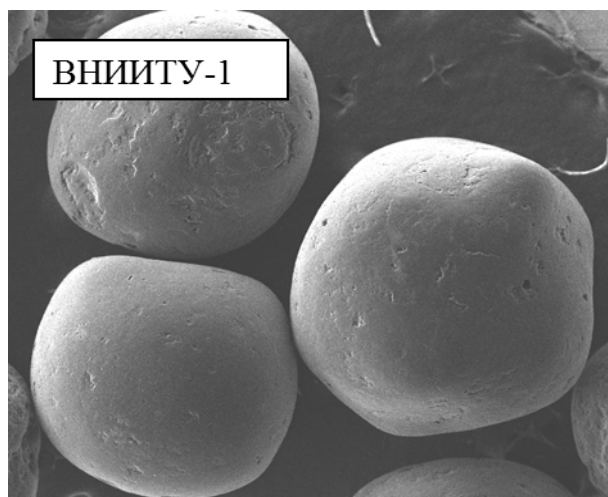


Рис. 2. Внешний вид гранул углеродного сорбента ВНИИТУ-1 (увеличение в 30 раз, (а)) и сорбента Стиросорб-514 (б).

Таблица 8. Основные физико-химические характеристики гемосорбентов

Сорбент (производитель/разработчик)	Основа	Форма и размер гранул, мм	Зола, %	Насыпная плотность, г/см ³	Прочность, %	Структура, поверхность, м ² /г	Суммарный объем пор, см ³ /г
ВНИИТУ-1 (ЦНХТ ИК СО РАН, г.Омск)	дисперсный углерод	сферическая 0.5–1.0	не более 0.15	–	80–90	мезопористая 300–400	0.4–0.6
“Гемос-ДС” НПП “Биотех-М”	сверхсшитый полистирол Стиросорб-514	сферическая 0.3–0.8	–	–		микро- мезопористая 700–800	0.4–0.5
СУМС-1 (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, ООО “БиоСорб” АОЗТ “Сорби”, г. Новосибирск)	пористый силикагель, покрытый пиролитическим углеродом	сферическая 0.5–1.0	–	0.80	95	200–300	0.4
СКН-2М(3М) СКН-1К (Институт экспериментальной патологии, онкологии и радиобиологии им. Р.Е. Кавецкого)	азотсодержащие полимерные смолы	0.3–1.0	не более 0.5	не более 0.50 не более 0.42	не менее 90 не менее 80	мезопористая не менее 600 не менее 1200	0.93 1.59
СУТС (Институт физической химии НАН, Украина)	стиролдивинбензольная смола	0.2–0.8	не более 0.1	0,65	не менее 90	мезопористая 750	1.35
ФАС (НПО “Неорганика”, г. Электросталь)	смола фурфуролового спирта	сфероидальная 1.5–2.0	не более 0.1	менее 0.55	не менее 90	микропористая 1020	0.85–1.22
КАУ (Институт сорбции и проблем эндозологии НАН Украины)	углеродный гемосорбент на основе скорлупы фруктовых косточек	0.5–1.8	не более 0.8	0.57	не менее 80	микропористая 500	1.1

Таблица 8. Окончание.

Сорбент (производитель/разработчик)	Основа	Форма и размер гранул, мм	Зола, %	Насыпная плотность, г/см ³	Прочность, %	Структура, поверхность, м ² /г	Суммарный объем пор, см ³ /г
СКТ-6А ВЧ ООО НПК “Катюша” (С.-Петербург)	торф	0.5–2.0	не более 7.0	не менее 0.40	не менее 70	микропористая 600–650	1.1
СКС (Институт сорбции и проблем эндоекологии НАН Украины)	хлорметилированный сополимер стирола и дивинилбензола	0.5–1.0	не более 0.1	0.36	не менее 90	1380	1,2
АР-3	каменный уголь	1.0–5.5	до 13.4	0.55	65	400–500	0.70
БАУ (Институт сорбции и проблем эндоекологии НАН Украины)	березовый уголь	1.0–3.2	до 8.0	не менее 0.22	50	660	1.5
ИГИ-40	коксуемый уголь	1.0–3.0	до 22.0	0.44	не менее 80	680	0.7
КАРБОН (Институт сорбции и проблем эндоекологии НАН Украины)	пиролизованная скорлупа кокосового ореха	0.5–1.0	–	–	–	1200–1400	0.92
ТЭТРА (ООО “НТЦ Тэтра”, Московская обл.)	торфяной уголь	0.5–1.0	–	0.35	–	–	0.47
УВГ ОАО “Медполимер, С. Петербург	гидратцеллюлозное волокно	волокна длиной 5.0–15.0				мезопористая 2000–2800	0.9–1.0
Adsorba 300C (Gambro, Швеция)	гранулы активированного угля, покрытые целлюлозой	0.5–1.0	1.5–3.0	–	–	320	–

2.3 Селективные гемосорбенты

Селективные гемосорбенты способны удалять определенные биологически активные вещества (липопротеины, антитела, билирубин и др.) из тока крови. Действие данных гемосорбентов основано на селективном взаимодействии лиганда и удаляемой молекулы либо на менее специфичных, но достаточно разнообразных физико-химических взаимодействиях (“полуселективная сорбция”) [61].

В настоящее время фирмой НП ОДО “Фармавит” (Беларусь) зарегистрировано и реализуется несколько видов специфических гемосорбентов: “Гемо-протеазсорб”, “ЛПС-ГЕМО”, “Анти-IgE-гемо”, “Антилипопротеид” [62]. Продолжаются разработки новых сорбентов из активированных гемосовместимых матриц на основе полипропилена и полиэтилена. Эти матрицы получены в форме шариков диаметром от 0.5 до 3.0 мм, после активации образуют слой реакционных групп, к которым присоединяется лиганд. Получаемые гемосорбенты обладают более высокой емкостью [63]. Селективные сорбенты часто разрабатывают на основе существующих гемосорбентов путем их модифицирования. На основе гемосорбентов, состоящих из полимерных матриц (“Овосорб”, “Нуклеосорб” и др.), получен целый ряд новых биоспецифических сорбентов путем прививки различных лигандов “Протеазсорб-Гемо”, “ЛПС-ГЕМО” и др.

На территории РФ зарегистрирован и разрешен к применению гемосорбент “ЛПС-ГЕМО”, биоспецифический антилиполисахаридный гемосорбент. Липополисахарид (ЛПС) – эндотоксин, компонент стенки грамотрицательных бактерий. В кровотоке эндотоксин находится в виде ассоциатов размером около 1000 кДа, в связи с чем его оптимальное удаление достигается при селективной гемосорбции липополисахаридов и может рассматриваться частью комплексной терапии сепсиса. Сорбент представляет собой полимерную матрицу (полиакриламидный гель, сшитый N,N'-метиленабисакриламидом), с иммобилизованным в нем аффинным лигандом – антибиотиком полимиксинового ряда (полимиксин В, полимиксин Е/колистин, полимиксин М).

Полимиксин представляет собой циклический декапептид, который за счет наличия гидрофобных групп в сочетании с положительно заряженными гидрофильными остатками диаминомасляной кислоты способен связываться со специфическими участками

липолисахаридов и нейтрализовывать их токсический эффект. Биоспецифический лиганд полимиксин избирательно связывает липополисахарид, соединяясь с его липидной частью, блокирует активные химические группировки, что приводит к необратимому разрушению структуры липосахарида. Сорбент предназначен для детоксикации организма при септических состояниях, особенно в случае развития эндотоксического шока, путем избирательного удаления из крови, плазмы и других биологических жидкостей липополисахарида грамотрицательных микроорганизмов. Гемосорбент имеет форму волокон диаметром 0.1–3.0 мм и длиной 5–25 см или гранул различной формы диаметром 0.5–5.0 мм в растворе натрия хлорида изотонического 0.9% [64, 65].

В табл. 9 представлены другие известные и используемые в медицинской практике специфические гемосорбенты для удаления липопротеинов, антител при лечении аутоиммунных заболеваний [66, 67].

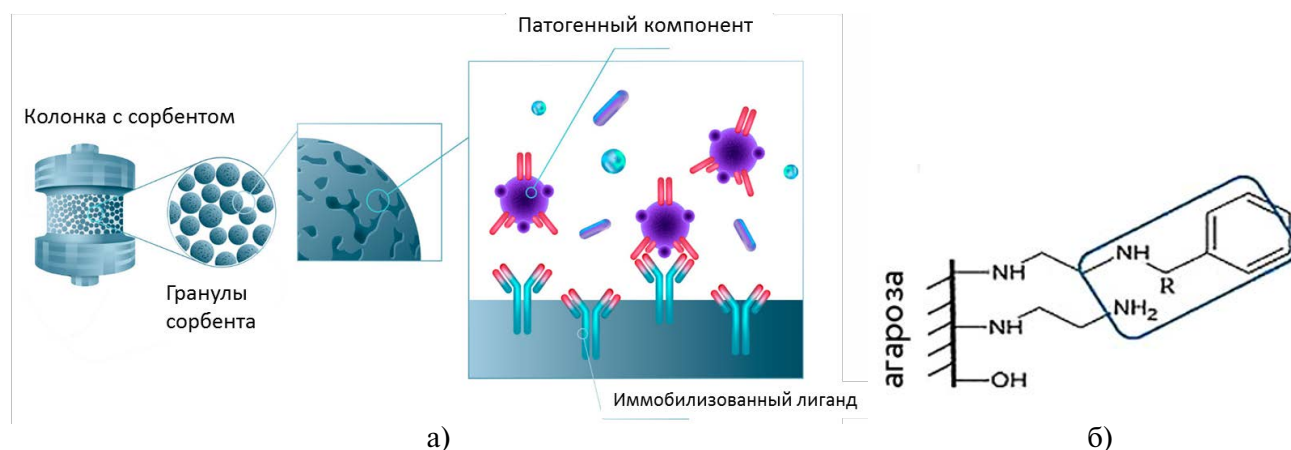
Научно-производственной фирмой Покард (ООО НПФ “Покард”, Россия) разработаны и реализуются несколько видов сорбционных колонок. Колонка представляет собой устройство, предназначенное для специфического связывания и удаления определенных патогенных компонентов, циркулирующих в системном кровотоке. Они предназначены для процедур плазмасорбции, а так же могут быть использованы для работы с цельной кровью, для процедур гемосорбции. Активный компонент колонки сорбент, состоит из инертной матрицы и иммобилизованного на ней лиганда, уникального для каждого вида колонки. Лигандом может быть белок (антитело, фермент), пептид, химическое соединение, олигосахарид, аптамер (рис. 3а) [73].

Разработанный сорбент представляет собой полимерную агарозную матрицу, к которой посредством молекулярного спейсера ковалентно присоединен синтетический лиганд, содержащий ароматическую группу. Сорбент характеризуется высокой удельной поверхностью и развитыми порами. Размер гранул матрицы составляет от 40 до 180 мкм, размер пор позволяет сорбировать вещества с молекулярной массой до 6.3×10^5 кДа.

На поверхности синтезированного сорбента находятся гидроксильные группы моносахаридных остатков агарозы, первичные и вторичные аминогруппы спейсера и бензольные функциональные группы лиганда (рис. 3б). Адсорбция

Таблица 9. Селективные гемосорбенты

Наименование	Производитель	Матрица	Лиганд
Гемосорбенты для удаления липопротеинов			
Liposorber L Liposorber D	Kaneka, Япония	целлюлоза	сульфат декстрана [68]
LDL 300	Государственный НИИ особо чистых биопрепаратов, Россия	целлюлоза	поликлональные антитела к липопротеинам низкой плотности [69]
DALI	Fresenius, Германия	полиакриламид	Полиакрилаты [72]
Гемосорбенты для удаления антител			
Selesorb	Kaneka, Япония	целлюлозный гель	декстрансульфат [70]
Immusorba	Asahi Medical, Япония	поливиниловый спирт	триптофан, фенилаланин [71]
Ig-Therasorb	Plasmaselect Teterow, Германия	сефароза	поликлональные антитела к Ig человека [69]
Miro	Fresenius, St. Wendel, Германия	полиакрилат	C1q-лиганд [72]

**Рис. 3.** Устройство сорбционной колонки: а) строение сорбента; б) структурные компоненты сорбента [73].

компонентов плазмы осуществляется посредством ионообменных, ароматических и гидрофобных взаимодействий [74].

Колонки Липопак® применяется для удаления липопротеинов в процедурах селективной плазмасорбции и иммуносорбции. Повышенный уровень липопротеинов вследствие нарушения липидного обмена один из основных факторов риска развития коронарного атеросклероза, ишемической болезни сердца, инфаркта и инсульта. Основным и наиболее эффективным подходом к коррекции их уровня в настоящее

время являются методы эфферентной терапии, позволяющие удалять до 90% липопротеинов, циркулирующих в плазме крови.

Активный компонент колонки сорбент. Он представлен макрогранулированной агарозной матрицей с иммобилизованным синтетическим лигандом (производным гепарина), специфично связывающего липопротеины [75, 76].

Сорбционная колонка Токсипак® предназначена для селективной сорбции эндотоксинов (липолисахаридов) бактерий в процедурах сорбции при лечении сепсиса и септического шока

процедурами гемо- и плазмсорбции. Специфичность колонки по отношению к эндотоксинам обеспечивает активный ингредиент колонки сорбент. Сорбент синтезирован на основе инертной полисахаридной матрицы и синтетического лиганда, специфичного к липополисахариду грамотрицательных бактерий [77].

Иммунсорбционные колонки Иммуно-Адсопак® используются для удаления аутоантител, иммуноглобулинов всех классов и иммунных комплексов из плазмы крови. Показаниями к применению являются аутоиммунные заболевания и состояния, характеризующиеся наличием аутоантител. Колонка заполнена сорбентом, который представляет собой макрогранулированную агарозную матрицу с иммобилизованным синтетическим лигандом, способным селективно связывать иммуноглобулины G человека, в том числе аутоантитела и иммунные комплексы [78, 79].

Сорбционная колонка НуклеоКор® – это инновационный продукт, обеспечивающий принципиально новый подход к лечению тяжелых заболеваний. Селективная плазмсорбция ДНК с использованием колонки НуклеоКор® применяется для лечения пациентов при прогнозе развития острого почечного повреждения любой стадии с целью уменьшения избыточного образования нейтрофильных ловушек в крови и почечной ткани, предотвращения вторичного повреждения нефронов, запускаемого внеклеточной ДНК плазмы. Активный ингредиент колонки инертная матрица, на которую иммобилизован рекомбинантный белок Гистон H1.3, специфически связывающий внеклеточную ДНК.

Колонки АВО Адсопак® предназначены для удаления антител к антигенам групп крови из плазмы крови пациентов в терапевтической экстракорпоральной процедуре афереза до и после несовместимой трансплантации органов. Колонки заполнены сорбентом, который представляет собой нерастворимую инертную полисахаридную матрицу, на которую иммобилизованы синтетические конъюгаты олигосахаридов (трисахаридные лиганды А или В), имитирующие антигены групп крови. Сорбент получают химическим синтезом, проводимым в специальных условиях, гарантирующих прочную связь лиганда с матрицей и стабильность сорбента [80].

Основоположником колонок для экстракорпоральной терапии сепсиса является колонка Toraymyxin (Toray Medical Co., Ltd Япония). Колонки выпускают в двух исполнениях

Toraymyxin-PMX-20R и Toraymyxin-PMX-05R в зависимости от массы тела пациента. Основа колонки гемосорбент, представляет собой полимиксин В, который ковалентно иммобилизован на поверхности полученных из полистирола и армированных полипропиленом сопряженных волокон-носителей (рис. 4а) [81].

Полимиксин В антибиотик, который оказывает разрушающее действие на мембрану бактерий. Он представляет собой катионный амфифильный циклический декапептид, который за счет наличия гидрофобных групп, совместно с положительно заряженными гидрофильными остатками диаминомасляной кислоты, способен связываться со специфическими участками липосахаридов и нейтрализовать их токсическое действие (рис. 4б). Сорбент позволяет селективно удалять эндотоксины, и при этом не происходит вымывания лиганда. Иммобилизация осуществляется благодаря реакции между аминогруппами фрагментов диаминомасляной кислоты, при этом содержание полимиксина В составляет 5 мг на 1 г полистирола [82–85].

Гемоабсорбционная колонка CytoSorb (CytoSorbents Corporation, США) представляет собой апиrogenную, стерильную, одноразовую адсорбционную систему на основе полимеров, предназначенную для экстракорпорального очищения цельной крови. Показания к применению: наличие повышенного уровня цитокинов, билирубина, миоглобина, ингибитора P2Y₁₂ тикагрелора и (или) ингибитора фактора Ха ривароксабана. Система CytoSorb показана для адсорбции субстанций молекулярным весом до 55 кДа [86–88].

Основа колонки CytoSorb, сорбент в виде гранул специально модифицированного, химически инертного полистирольного сополимера (полистирол-дивинилбензол) с биосовместимым поливинилпирролидоновым покрытием.

Гранулы имеют диаметр 300–600 мкм, плотность 1.02 г/см³, удельную площадь поверхности 850 м²/г и пористость 67.7%. Поры сорбента характеризуются размером 0.8–5.0 нм, что позволяет адсорбировать более мелкие молекулы (<50 кДа) и исключать более крупные белки, например альбумин (70 кДа) или фибриноген (340 кДа). На рис. 5 показан внешний вид гранул сорбента и его внутренняя структура по данным электронной микроскопии [89].

При печеночной недостаточности различной этиологии для удаления билирубина и желчных кислот из крови применяют сорбционную колонку для плазмсорбции Plasorba BR-350 (Asahi Kasei Medical Co., Ltd.). Принцип действия

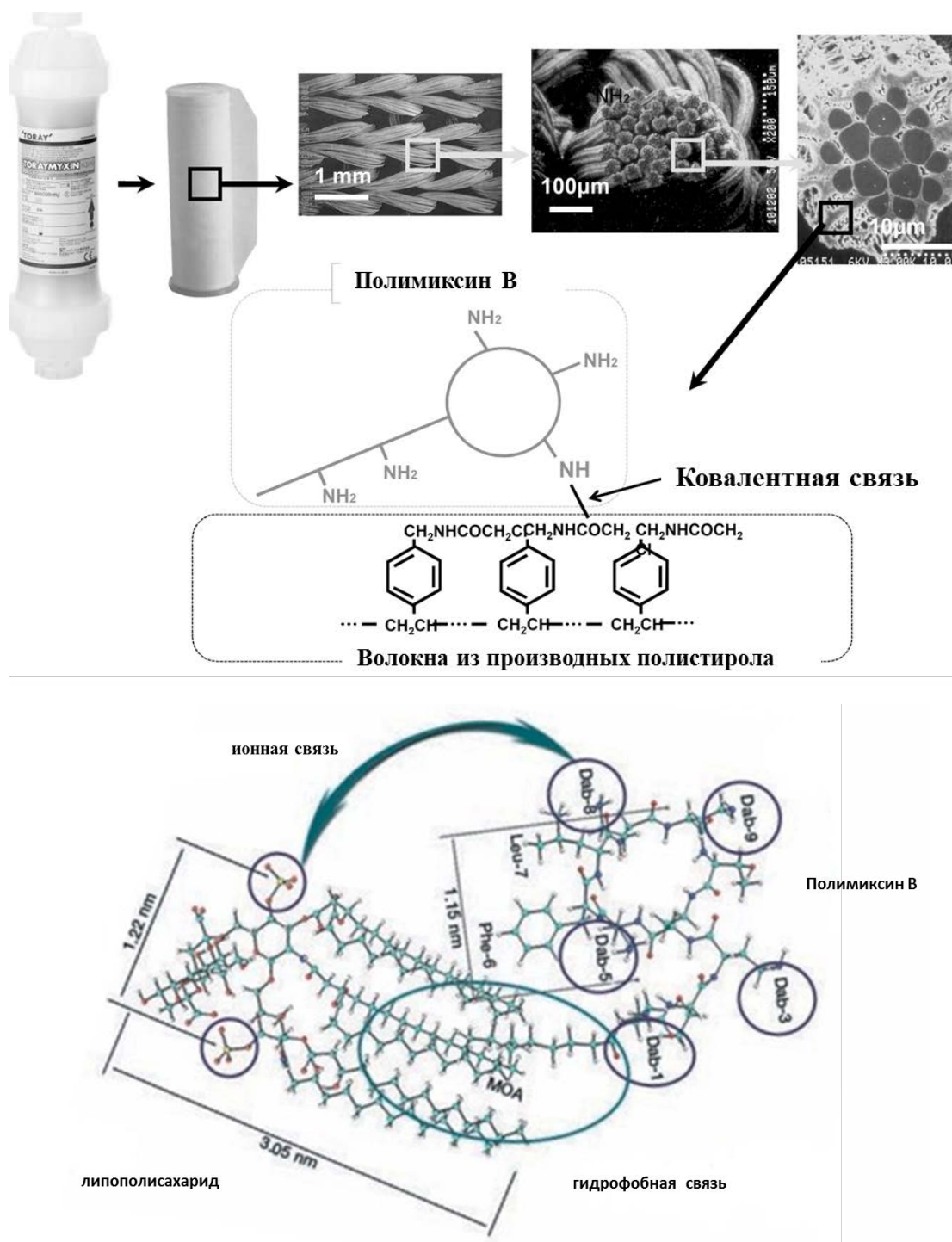


Рис. 4. Конструкция (а) и принцип действия (б) колонки Toraymyxin™.

колонки основан на ионном обмене. Основным компонентом выступает сополимер стирола и дивинилбензола, а лигандом билирубина является четвертичная аммониевая соль. Поскольку поверхность Plasorba BR350 имеет положительный заряд благодаря лиганду, отрицательно

заряженный билирубин может быть удален из плазмы крови. Сорбционная способность колонки Plasorba BR-350 основана на принципе ионного обмена для удаления билирубина и желчных кислот из крови при печеночной недостаточности различной этиологии [90].

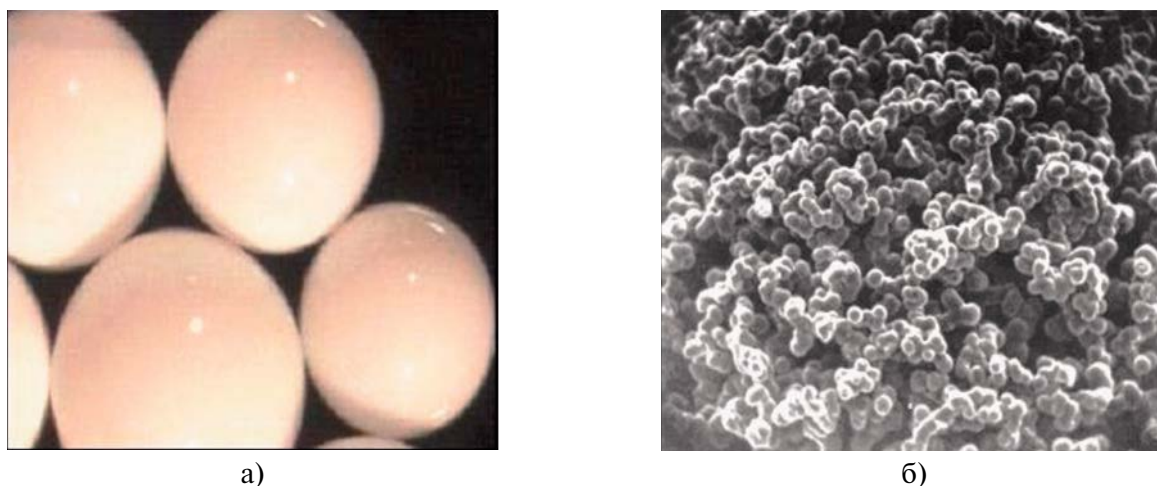


Рис. 5. Внешний вид (а) и внутренняя структура (б) гранул сорбента CytoSorb [89].

На рис. 6 представлены электронно-микроскопические фотографии сорбента Plasorba BR-350. Диаметр гранул составляет около 400 мкм, сорбент имеет пористую структуру. Поскольку поверхность Plasorba BR350 имеет положительный заряд благодаря лиганду, отрицательно заряженный билирубин может быть удален из плазмы крови [91–94].

Колонка плазмсорбционная BS330 (Китай, Jafron Biomedical Co., Ltd.) предназначена для использования в экстракорпоральных процедурах для удаления билирубина и желчных кислот из плазмы крови пациента. В качестве сорбента используют анионообменную смолу Diaion HPA25L (Mitsubishi Chemical Corporation, Япония) с адсорбционной емкостью 0.50 мг-экв/мл, удельной поверхностью 500 м²/г, размер пор 30–60 нм и размером частиц 250 мкм. Diaion HPA25L

представляет собой сильноосновную анионообменную смолу высокопористого типа, матрицей выступает сополимер стирола с дивинилбензолом. Поверхность сорбента имеет функциональные группы триметиламмониевые. Смола находится в ионной форме Cl[–] (рис. 7) [95].

При перфузии крови через сорбент, заполняющий картридж, целевые молекулы проникают в поры гранул и адсорбируются за счет гидрофобного и ионного взаимодействия. Форменные элементы крови при этом не взаимодействуют с сорбентом [96–98].

Адсорбирующий картридж Mediasorb (Bellco S.r.l. Италия) применяется в процедурах CPFA. Это комбинированная процедура, позволяющая проводить одномоментно плазмофильтрацию, плазмоадсорбцию и гемофильтрацию. CPFA, метод экстракорпоральной терапии для

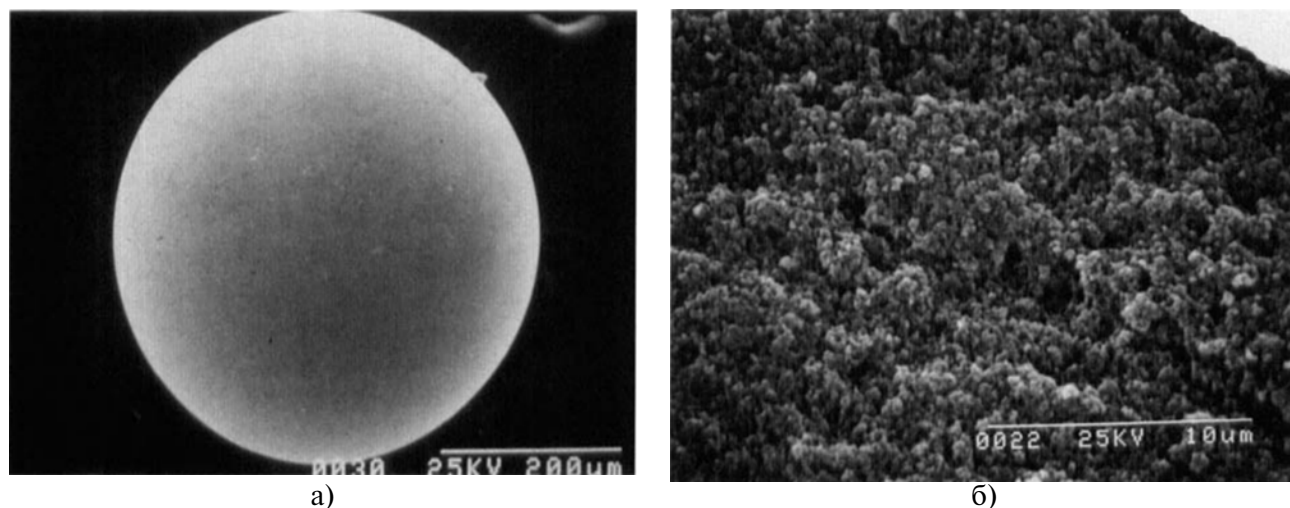


Рис. 6. Электронно-микроскопические снимки гранулы (а) и поверхности (б) сорбента Plasorba BR-350.

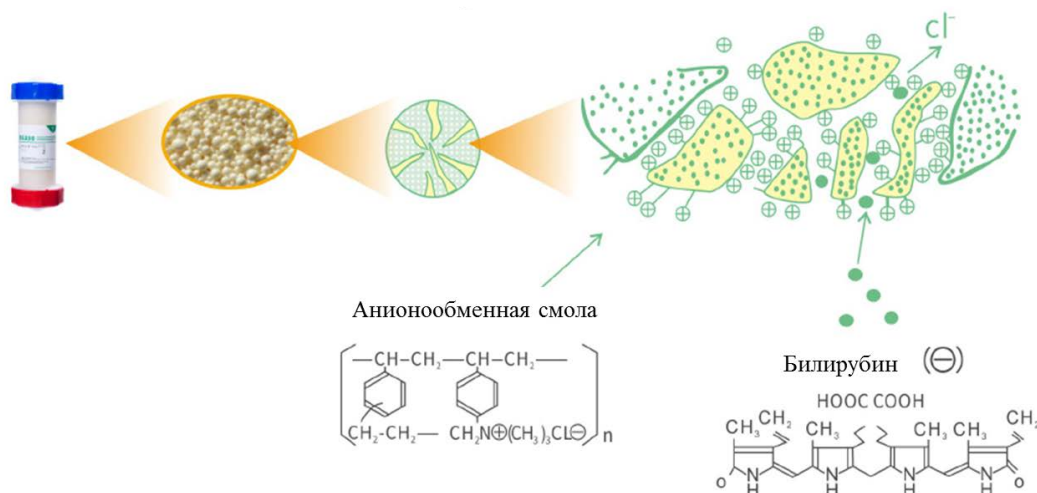


Рис. 7. Схематическое строение и механизм действия колонки BS330 [95].

пациентов с полиорганной недостаточностью и сепсисом с использованием сорбционного картриджа. Ионообменная смола содержит стироловую смолу макропористой структуры с удельной площадью поверхности порядка $700 \text{ м}^2/\text{г}$. Используется в картридже и разработана специально для этих показаний, позволяет адсорбировать основные медиаторы воспаления. В ходе процедуры в картридже Mediasorb происходит неселективная сорбция цитокинов и медиаторов воспаления [99, 100].

Мультимодальные гемосорбенты сочетают в себе свойства селективного и неселективного сорбента. Создание таких сорбентов осуществляется методами поверхностной модификации пористых полимерных материалов биоспецифическими лигандами, не оказывающими негативного влияния на их пористую структуру. К таким материалам относят сорбент, входящий в состав устройства для экстракорпорального очищения крови Efferon® (АО “Эфферон”, Россия). Efferon® является первым представленным устройством для ЛПС-гемосорбции на основе мультимодального сорбента. Устройство предназначено для экстракорпорального очищения крови путем селективной адсорбции липополисахаридов, неселективной адсорбции цитокинов и продуктов клеточного распада [101, 102].

В качестве матрицы гемосорбента используется сополимер стирола и дивинилбензола, на поверхность которого ковалентно привиты специфичные по отношению к липополисахаридам (ЛПС) синтетические лиганды. Удельная площадь поверхности гемосорбента составляет $800\text{--}1000 \text{ м}^2/\text{г}$ и размер гранул до 1.5 мм.

Принцип действия мультимодального гемосорбента основан на избирательном связывании двух разнородных типов терапевтических мишеней: молекулы ЛПС и избыток цитокинов. Сорбция цитокинов происходит в мезопорах полимерной матрицы по неселективному механизму. Связывание ЛПС происходит за счёт взаимодействия с лигандом, селективно связывающим липополисахаридный домен Липид А. Адсорбция ЛПС происходит за счет аффинного связывания с лигандом заряженных фосфатных групп консервативного домена ЛПС, липида А и внутренних фрагментов ЛПС. Кроме этого, осуществляется гидрофобное взаимодействие липида А с гидрофобной поверхностью полистирола. Удерживание сорбентом других веществ происходит по механизму адсорбции на поверхности и механизму объемного заполнения микропор за счет неселективного гидрофобного и $\pi\text{--}\pi$ взаимодействия сорбент—сорбат (рис. 8) [103–105].

Основные преимущества устройства для экстракорпорального очищения крови Efferon® с мультимодальным гемосорбентом [106–108]:

- прочный и стабильный полимер,
- высокая гемосовместимость, низкая тромбогенная активность,
- мезопористая структура поглощает избыток цитокинов, миоглобина и других воспалительных медиаторов, не поглощает альбумин или более крупные белки плазмы,
- ЛПС-селективный синтетический лиганд,
- ковалентная иммобилизация, прочное связывание ЛПС,
- продолжительная эффективность терапии.

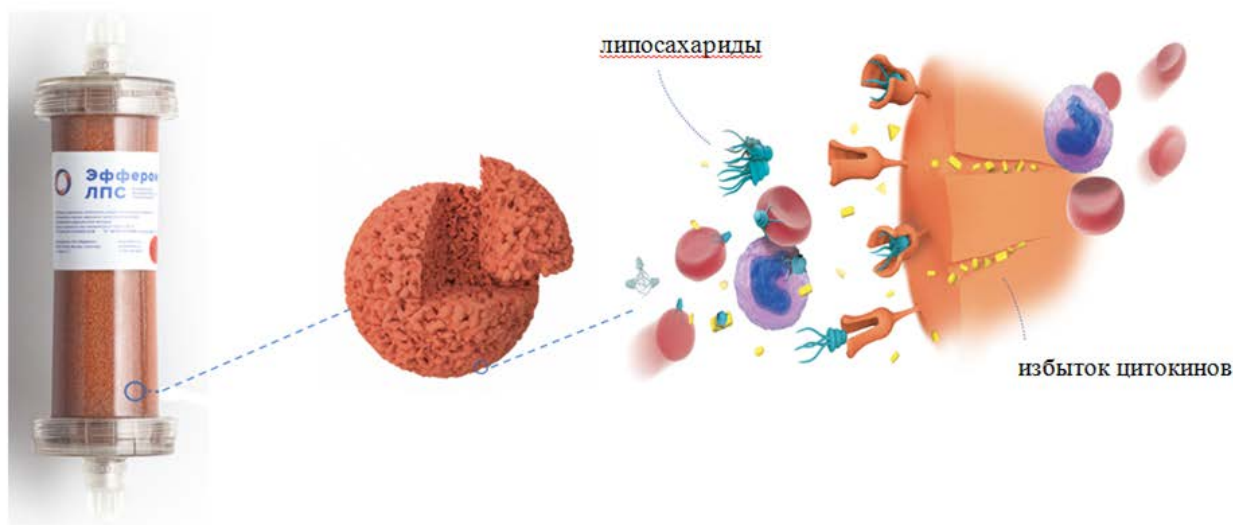


Рис. 8. Устройство и принцип действия колонки Efferon®.

3. РАЗРАБОТКА И СИНТЕЗ НОВЫХ ГЕМОСОРБЕНТОВ

Разработка и синтез новых гемосорбентов остается актуальным направлением для медицины и продолжается в настоящее время. Основную долю среди исследуемых материалов для экстракорпоральной очистки крови занимают сорбенты на основе углерода, природных и синтетических полимеров. Среди способов синтеза новых сорбентов выделяют методы функционализации поверхности различными специфическими веществами (лигандами) уже известных гемосорбентов или новых разработанных матриц различной природы. Представлены литературные данные по созданию новых материалов для очистки крови за последние 5 лет в России и за рубежом [109, 110].

Коллективом авторов из Ташкентского научно-исследовательского института химической технологии синтезирован новый сорбент со специфическими свойствами: химическая чистота, низкая зольность, высокая совместимость и инертность к клеткам крови. В ходе исследования были получены гемосорбенты сферической формы размером 1 мм путем химической и термохимической обработки синтетических ионитов (смола ионообменная, катионит КУ 2–8 Na^+ форма) в водном растворе серной кислоты. Микропоры сорбента объемом $0.44 \text{ см}^3/\text{г}$ обеспечивают эффективное поглощение токсичных веществ с низкой или средней

молекулярной массой. Обработка серной кислотой существенно влияет на объем, прочность и пористость продукта, получаемого в процессе получения гемосорбента. Серная кислота взаимодействует с функциональными группами синтетического ионита и придает специфическую структуру. Были синтезированы образцы сорбентов с высокой химической активностью путем обработки серной кислотой синтетических ионообменных смол с ароматическим кольцом, продукты которых нетоксичны по своим свойствам. Сорбирующие материалы могут быть использованы в биологии и медицине [111].

Ученые из Казахстана разработали гемосорбент, представляющий собой углеродные блоки сотовой структуры: диаметр – 7 мм, длина – 10 см. Сорбенты были получены путем смешения измельченной фракции рисовой шелухи с лигнином в качестве связующего, последующей экструзии тестообразной массы через фильеры желаемого диаметра, провяливания, карбонизации, активации и выщелачивания темплатов, с последующей отмывкой дистиллированной водой от силиката натрия и сушкой [112].

В Институте нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН синтезирован модифицированный антипротеиназный гемосорбент для селективного удаления из крови активированных протеолитических ферментов путем сополимеризации акриламида, акриловой кислоты и N,N'-метиленабисакриламида с макромономером ингибитора протеиназ

овомукоида. Модификация гемосорбента “Ово-сорб” введением в его состав звеньев акриловой кислоты позволяет повысить сорбционную способность иммобилизованного овомукоида и его тромборезистентность, а также существенно упростить технологию получения гемосорбента [113].

В Узбекистане разработан способ получения гемосорбента посредством химической и физической модификации натурального шелка и волокнистых отходов, получаемых при переработке коконов шелкопряда *Bombyx Mori*. Путем модификации гидролизованного фиброина под воздействием физических факторов были получены полифункциональные волокнистые гемосорбенты с длиной волокон 5–7 мм и высокими сорбционными свойствами. Их сорбционная активность по отношению к витамину B_{12} составляла 95% мас. [114].

Группой ученых из Санкт-Петербурга (ФГБОУ “Национальный медицинский исследовательский центр имени В.А. Алмазова” Министерства здравоохранения Российской Федерации) проводятся исследования *in vitro* возможности применения в качестве гемосорбентов разработанных авторами материалов СПС и Силохром. Сорбент СПС на полимерной основе представлен гранулами темно-коричневого цвета размером 0.3–1.2 мм, удельная поверхность 800–1000 м²/г, суммарный объем пор 1.0–1.1 см³/г. Гемосорбент нейтрален, не содержит функциональных групп, обладает гидрофобной поверхностью. Минерально-углеродный сорбент Силохром С-120 имеет гранулы белого цвета неправильной формы размером 0.3–0.5 мм с удельной поверхностью 130 м²/г и средним размером пор 28 нм. Разработан в качестве контактного гемоактиватора клеточных компонентов крови для лечения больных с различными заболеваниями методом малообъемной гемоперфузии [115].

Новосибирскими учеными запатентован способ получения гемосорбента с нормотимическими свойствами, на основе матрицы оксида алюминия и последующей иммобилизации активной молекулы лития цитрата четырехводного и кремнийорганического полимера полидиметилсилоксана. Включение в структуру сорбента препарата лития обеспечивает его дозированное поступление в кровь при процедурах гемосорбции с одновременной сорбцией из крови токсических агентов разной молекулярной массы. Сорбент характеризуется удельной поверхностью 180 м²/г, объемом пор 0.32 см³/г, адсорбция

красителя метиленового голубого составила 32 мг/г [116].

Авторами Белорусского государственного медицинского университета (г. Минск, Республика Беларусь) проведена оценка сорбции белков крови гемосорбентом на основе полимерной матрицы полисульфона. Полисульфон, аморфный термопласт, состоящий из ароматических соединений (фениленов), дополненный сульфоновыми, изопропилиденовыми или эфирными фрагментами. Медицинский полисульфон отвечает основным требованиям, применяемым к изделиям медицинского назначения: стерилизуемость, гидролитическая стабильность, нетоксичность, химическая и биологическая инертность. Он обладает высокой удельной поверхностью и микропористой структурой (размер пор от 15 до 100 мкм), и может быть использован для разработки специфических гемосорбентов. Функционализация полисульфона может осуществляться введением активных группировок на стадии полимеризации или после образования полимера. После функционализации полисульфона возможно проведение иммобилизации различных лигандов [117]. Так же авторами изучено применение олигопептидов как перспективных молекул для использования их в качестве лигандов в гемосорбентах из-за их высокой специфичности, низкой иммуногенности и недорогого метода получения. Рассмотрена возможность использования компьютерных технологий для моделирования и химической модификации с целью повышения эффективности олигопептидов. Экспериментально оценено взаимодействие олигопептида Ser-Phe-Tyr-Arg с ИЛ-6 и его удаление из плазмы крови с помощью иммобилизованного в гель олигопептида. Полученные результаты подтвердили высокую связывающую активность олигопептида Ser-Phe-Tyr-Arg по отношению к ИЛ-6 [118].

В Институте химии силикатов имени И. В. Гребенщикова РАН (Санкт-Петербург, Россия) с целью разработки новых эффективных медицинских сорбентов синтезированы алюмосиликаты подгруппы каолинита с заданной морфологией частиц: пластинчатой, сферической, губчатой и трубчатой, которая определяет их сорбционные свойства. Впервые была показана возможность одностадийного получения без применения органических и иных модификаторов, соединений со структурой галлуазита ($Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot nH_2O$) с удельной поверхностью 350–470 м²/г и выше, с наногубчатой морфологией. По своим сорбционным характеристикам,

в том числе к белковым молекулам, синтезированный сорбент превосходит не только природные структурные аналоги и синтетические алюмосиликаты другой морфологии, но и ряд известных промышленных сорбентов. Характеристики данных материалов позволяют предполагать их перспективность для получения универсальных сорбентов широкого назначения, в том числе гемосорбентов [119].

Китайскими учеными создан новый класс нанокомпозитных адсорбентов на основе винилтриэтоксисилана, функционализированного частицами гидроксиапатита и неионными стирол-дивинилбензольными смолами с использованием суспензионной полимеризации. Сорбент имеет развитую мезопористую структуру (удельная площадь поверхности $770 \text{ м}^2/\text{г}$, объем пор $2.2 \text{ см}^3/\text{г}$, средний размер пор 11 нм) и показал высокую адсорбционную емкость 40.3 мг/г в отношении билирубина в модельных условиях. Полученные гранулы средним диаметром $300\text{--}500 \text{ мкм}$ характеризуются превосходной биосовместимостью. Экстракорпоральная гемоперфузия *in vivo* подтвердила эффективность и безопасность адсорбента для прямого удаления билирубина из цельной крови животных, данный материал потенциально может быть использован в коммерческих адсорбционных колонках для гемоперфузии [120]. Также для удаления билирубина предложен сорбент в форме композитных волокон или гранул из пористого ароматического каркаса (ПАК), и полиэфирсульфон в качестве полимерной матрицы. Пористые органические каркасы получены органическим синтезом и характеризуется удельной поверхностью $150\text{--}200 \text{ м}^2/\text{г}$, объемом пор $0.12\text{--}0.16 \text{ см}^3/\text{г}$. Высокая адсорбционная емкость по билирубину в модельных условиях для гранул и волокон гемосорбента составляет 448.8 и 562.2 мг/г , обусловлена электростатическим взаимодействием между бензольными кольцами ПАК и пиррольными кольцами билирубина [121]. Синтезирован новый адсорбент из сверхсшитого полистирола, модифицированный пиридином, посредством реакции пост-сшивки Фриделя-Крафтса с использованием низкомолекулярного сшивающего агента. Результаты физико-химических исследований показали, что сорбент имеет высокопористую структуру с удельной площадью поверхности $761 \text{ м}^2/\text{г}$, объемом пор $0.74 \text{ см}^3/\text{г}$ и средним размером пор 8 нм . В экспериментах *in vitro* адсорбент продемонстрировал отличные адсорбционные свойства, как по отношению к белковым токсинам

(билирубин), так и к средне- и крупномолекулярным токсинам (гормоны, интерлейкины), и хорошую гемосовместимость. В совокупности это недорогой и экологически чистый метод изготовления. Эффективность адсорбции широкого спектра и гемосовместимость делают данный материал перспективным для перфузии цельной крови в клинической практике [122].

В последние годы в Центре новых химических технологий ИК СО РАН (ранее Институте проблем переработки углеводородов СО РАН, г. Омск, Россия) на основе разработанных углеродных сорбентов медицинского назначения созданы полимермодифицированные сорбенты биоспецифического действия для различных целей сорбционной терапии:

- избирательного извлечения провоспалительных цитокинов из плазмы крови;
- снижения вирусной нагрузки при гепатите В;
- антибактериального и противогрибкового действия;
- противовоспалительного и иммунокорригирующего действия для животных.

Данные материалы получены путем химического модифицирования углеродной поверхности азот- и кислородсодержащими модификаторами с целью придания сорбентам биоспецифических свойств. Для этого используются различные способы модифицирования: окисление, фторирование, функционализация полимерами аминокислот и гидроксикислот, иммобилизация аминокислот и т.д. [55]. Используемые в процессе синтеза модификаторы должны соответствовать медицинским требованиям. Они нетоксичны, имеют в своем составе реакционноспособные функциональные группы ($-\text{COOH}$, NH_2 -, $-\text{N}-\text{CO}-$ и др.), проявляющие биологическую активность (антибактериальные, противогрибковые свойства) при взаимодействии с патогенными белками, с патогенной микрофлорой.

Основные направления синтеза модифицированных углеродных сорбентов медицинского назначения ЦНХТ ИК СО РАН представлены в табл. 10.

Модифицированные сорбенты для медицины были получены на основе мезопористого углеродного гемосорбента ВНИИТУ-1. При химическом модифицировании углеродных сорбентов одна из главных задач, это определение параметров модифицирования и условий, позволяющих получить на поверхности полимер, не содержащий токсичные примеси мономера, или

Таблица 10. Направления синтеза модифицированных углеродных сорбентов медицинского назначения с биоспецифическими свойствами

На- прав- ле- ние	Исходный углеродный сорбент	Модификаторы	Способ химического модифици- рования	Получаемый материал	Биоспецифические свойства	Наблюдаемая эффективность
I	Гемосорбент углеродный ВНИИТУ-1	аминокапроновая кислота	поликонденсация	изделие ме- дицинского назначения, гемосорбент	иммуно- корригирующие	снижение концентрации провоспалительных цитокинов
II		фтор, этилендиамин, полиальбумин	фторирование с последующим замещением фтора на аминогруппы и иммобилизацией биоплиганды		противовирусные	связывание вирусных частиц гепатита В (снижение содержания поверхностного антигена вируса гепатита В -HBsAg)
III		винилпирролидон	полимеризация	изделие ме- дицинского назначения, ап- пликационный материал	детоксикационные, антибактериальные	удаление токсинов, антибактериальное действие
IV		гидроксикислоты	поликонденсация		детоксикационные, антибактериальные, противогрибковые	удаление токсинов, антибактериальное, противогрибковое действие
V		аргинин	поликонденсация		противовоспалительные	противовоспалительное действие

внесение в поры сорбента модификатора, установление его наличия и количества на сорбенте. Использование физико-химических методов является необходимым условием для получения образцов высокого качества, соответствующих медицинским и ветеринарным требованиям.

Исследование рельефа углеродных материалов методом растровой электронной микроскопии позволяет в целом представить характер распределения модификатора на поверхности сорбента, оценить влияние способа нанесения модифицирующего агента и его количества на морфологию получаемого образца. В зависимости от поставленной задачи и используемого направления синтеза модификатор наносится на углеродный сорбент, либо неравномерно и локально в виде “островков” (например, при синтезе гемосорбентов избирательного назначения), либо по всей поверхности с заполнением пор при создании аппликационных материалов, энтеросорбентов.

Определение текстурных характеристик, в том числе определение удельной площади поверхности, и проведение термического анализа синтезированных углеродных материалов позволяют оценить влияние процесса модифицирования и определить количество модификатора, заполнившего поры сорбента. При модифицировании углеродной поверхности наблюдается закономерное уменьшение удельной площади поверхности и объема пор, что связано с заполнением пористого пространства сорбента биологически активными веществами, олиго/полимерами.

Выбранные направления модифицирования углеродной поверхности позволяют получить широкий спектр эффективных специфических углеродных материалов медицинского назначения нового поколения.

На основе клинико-лабораторных инструментальных методов исследования и стендовых, экспериментальных испытаний, в Омском государственном медицинском университете при ряде заболеваний (разлитом гнойном перитоните с онкопатологией, хроническом эндометрите) отмечена высокая эффективность углеродных сорбентов, разработанных в ЦНХТ ИК СО РАН. Установлено, что разработанные модифицированные материалы обладают высокой сорбционной активностью и выраженными биоспецифическими свойствами по отношению к противовоспалительным цитокинам, вирусным частицам гепатита В, патогенным микроорганизмам и дрожжеподобным грибам.

4. ГЕМОСОРБЕНТЫ ДЛЯ “БОРЬБЫ” С COVID-19

Успешное применение методов экстракорпорального очищения крови с помощью сорбентов как отдельно, так и в сочетании с другими методами неоднократно упоминается в литературе, посвященной лечению пациентов с COVID-19 [123–126].

Методика сорбции цитокинов с помощью отечественного гемосорбента Efferon® (АО “Эфферон”, Россия) показала свою клиническую эффективность у больных с тяжелым течением COVID-19 при раннем (до 10 суток) начале терапии, снижая летальность и уменьшая длительность лечения [127].

Проведены исследования, подтверждающие, что проведение гемосорбции с сорбентом “Гемо-Протеазосорб” (НП ОДО “Фармавит”, Беларусь) у пациентов с тяжелым течением COVID-19 приводит к значительному снижению уровня провоспалительных цитокинов и снижению выраженности “цитокиновой бури” либо ее предотвращении. Это позволяет сделать вывод о существенном вкладе гемосорбции при лечении пациентов с тяжелым течением COVID-19 с развившейся “цитокиновой бурей” путем ее непосредственного подавления [128].

Известны исследования применения колонки Toraymixin PMX-20R в комплексном лечении пациентов с тяжелой формой COVID-19. Показано, что количество лимфоцитов улучшалось на ранних стадиях терапии с применением гемосорбента с иммобилизованным полимиксином В в дополнение к стероидам и иммуномодуляторам, улучшилась оксигенация и снизились уровни различных медиаторов. Это указывает на положительный клинический результат [129–130].

Несмотря на отсутствие крупных клинических исследований, во всем мире наблюдается значительный интерес к использованию CytoSorb у пациентов с COVID-19 в критическом состоянии, и число вылеченных пациентов постоянно растет. Адсорбционная технология очистки крови с применением CytoSorb, разработанная для устранения повышенных уровней цитокинов и других медиаторов воспаления из крови, используется в качестве дополнительной терапии при COVID-19 путем модуляции цитокинового шторма [131–133].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

За последние десятилетия были достигнуты значительные успехи в разработке и применении углеродных, полимерных и модифицированных материалов в гемоперфузии для лечения различных заболеваний.

В настоящее время продолжают исследования по расширению видов материалов для гемосорбции, методик синтеза, улучшению их физико-химических свойств и структуры, повышению адсорбционных характеристик, селективности и биосовместимости.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект FWUR-2024–0039).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mott V.L., Finley V., Truslow J. et al. // *Artif. Organs*. 2020. V. 44. № 7. P. 753–763.
2. Kasimov N.A., Sadikov R.A., Khakimov D.M. et al. // *New Day in Medicine*. 2021. № 1(33). P. 243–250.
3. Рачковская Л.Н., Летягин А.Ю., Бурмистров В.А. и др. // *Сибирский научный медицинский журнал*. 2015. Т. 35. № 2. С. 47–54.
4. Фомин А.М. // *Токсикологический вестник*. 2020. № 3. С. 14–18.
5. Kirichuk O.P., Mayevskaya E.N., Burkova N.V. et al. // *Cell and Tissue Biology*. 2020. V. 14. № 3. P. 202–208.
6. Афанасьева М.И., Дмитриева О.А., Афанасьева О.И. и др. // *Кардиологический вестник*. 2019. № 3. С. 26–32.
7. Nuruly A., Akhnazarov S., Apaydin-Varol E. et al. // *Revista Materia*. 2020. V. 25. № 4. P. 1–7.
8. Lykov A.P., Opoku M., Rachkovskaya L.N. et al. // *Nanotechnol. Russia*. 2022. № 17. P. 219–226.
9. Baranwal J., Barse B., Fais A. et al. // *Polymers*. 2022. № 14. P. 983–1005.
10. Dworak A., Utrata-Wesołek A., Otulakowski Ł. et al. // *Polymers*. 2019. V. 64. № 10. P. 645–655.
11. Dou W., Wang J., Yao Z. et al. // *Mater. Adv.* 2022. № 3. P. 918–930.
12. Касимов Н.А. // *Журнал теоретической и клинической медицины*. 2021. № 2. С. 9–12.
13. Ankawi G., Fan W., Pomarè Montin D. et al. // *Blood Purif.* 2019. V. 47. № 1–3. P. 94–100.
14. Snezhkova E., Redl H., Grillari J. et al. // *Journal of Carbon Research*. 2023. V. 9. № 3. Art. 72.
15. Жандосов Ж.М., Хоуэлл К.А., Байменов А.Ж. и др. // *Вестн. Казахского национального мед. унив-та*. 2020. № 4. С. 429–433.
16. Li Z., Huang X., Wu K. et al. // *Mater. Sci. Eng. C Mater. Biol. Appl.* 2020. V. 106. Art. 110282.
17. Kim Y., Patel R., Kulkarni C.V. et al. // *Gels*. 2023. V. 9. № 12. P. 967–988.
18. Tang T., Li X., Xu Y. et al. // *Colloids Surf B Biointerfaces*. 2011. V. 84. № 2. P. 571–578.
19. Kang J.H., Super M., Yung C.W. et al. // *Nat. Med.* 2014. V. 20. № 10. P.1211–1216.
20. Li Q., Zhang L. // *CIESC Journal*. 2020. V. 71 (S2). P.12–23.
21. Wu S., Yue P., Ma Y. et al. // *Adv. Mater.* 2023. V. 11. Art. 2305152.
22. Cai N., Li Q., Zhang J. et al. // *J. Colloid Interface Sci.* 2017. V. 503. P. 168–177.
23. Ingavle G.C., Baillie L.W., Zheng Y. et al. // *Biomaterials*. 2015. V. 50. P. 140–153.
24. Damianaki A., Stambolliu E., Alexakou Z. et al. // *Kidney Res. Clin. Pract.* 2023. V. 42. P. 298–311.
25. Ronco C., Bellomo R. // *Crit Care*. 2022. V. 26. № 1. P. 135–147.
26. Федеральная служба по надзору в сфере здравоохранения [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://roszdravnadzor.gov.ru/services/misearch>.
27. Комов В.В., Каблашова Н.А., Компанец И.А. и др. // *Вестн. Российской академии медицинских наук*. 2010. № 1. С.12–18.
28. Anisimova N.Y., Spirina T.S., Titov K.S. et al. // *Bull. Exp. Biol. Med.* 2011. V. 151. № 2. P. 273–274.
29. Valueva T.A., Valuev I.L., Vanchugova L.V. et al. // *Prikl. Biokhim. Mikrobiol.* 2014. V. 50. № 1. P. 108–111.
30. Бакалинская О.Н., Коваль Н.М., Картель Н.Т. // *Эфферентная терапия*. 2005. Т. 11. № 1. С. 33–39.
31. Сергиенко В.И., Петросян Э.А., Оноприев В.И. и др. // *Общая реаниматология*. 2007. Т. 3. № 2. С. 39–42.
32. Петросян Э.А., Оноприев В.И., Лайпанов Х.И. и др. // *Кубанский науч. мед. вестн.* 2006. № 3–4. С. 97–100.
33. Нуралиев М.А., Исмаилов Е.Л., Ералина С.Н. и др. // *Вестник*. 2016. № 1. С. 44–49.
34. Бородин Ю.И., Коненков В.И., Пармон В.Н. и др. // *Успехи совр. биол.* 2014. Т. 134. № 3. С. 236–248.
35. Морозова А.А., Ананьева Н.В., Масько А.А. // *Химико-фарм. журнал*. 2000. № 5. С.44–46.
36. Якубевич Р.Э., Предко В.А., Снас В.В. и др. // *Анестезиол. и реаним.* 2015. Т. 60. № 5. С. 67–70.

37. Кильдебекова Р.Н. Методы детоксикации в клинической токсикологии: учеб.-метод. пособие. 2012. 88 с.
38. Zheng Y. Activated carbon & carbon-cryogel composites for haemoperfusion based applications. 2013. 283 p.
39. Рудковский А.В., Еремина А.О., Таран О.П. // Вестн. Томского гос.унив-та. Химия. 2021. № 22. С. 24–37.
40. Кузнецов С.И., Киричук О.П., Буркова Н.В. и др. // Трансляционная медицина. 2021. Т. 8. № 5. С. 57–66.
41. Королев М.А., Рачковская Л.Н., Коненков В.И. и др. // Сибирский науч. мед. журнал. 2020. Т. 40. № 2. С. 40–46.
42. Суровикин В.Ф., Пьянова Л.Г., Лузянина Л.С. // Российский хим. журн. 2007. Т. LI. № 5. С. 159–165.
43. Ash S.R. // Artif Organs. 2022. V. 46. № 4. P. 715–719.
44. Van Gelder M.K., Mihaila S.M., Jansen J. // Expert Rev. Med. Devices. 2018. V. 15. P. 323–336.
45. Reiter K., Bordoni V., Galloni E. et al. // Blood Purification. 2002. V. 20. № 4. P. 380–388.
46. Segev G, Cowgill L.D. // J. Vet. Emerg. Crit. Care. 2018. V. 28. № 2. P. 163–167.
47. Wang L.J., Eric N., Yu M.M. et al. // World J. Emerg. Med. 2013. V. 4. № 4. P. 290–293.
48. Mikhailovsky S.V. // Perfusion. 2003. V. 18. P. 47–54.
49. Weber C., Rajnoch C., Loth F., et al. // Int. J. Artif. Organs. 1994. V. 17. № 11. P. 595–602.
50. Brandl M., Hartmann J., Posniecek T. et al. // International Conference on Biocomputation, Bioinformatics, and Biomedical Technologies. Bucharest. Romania. 2008. P. 120–124.
51. Ghosh U., Weber A.S., Jensen J.N. et al. // Water Environ. Res. 1999. V. 71. № 2. P. 232–240.
52. Bobeck J.D., Cipoletti J.J., Wexler M. // Kidney Int. Suppl. 1978. V. 8. P. 163–169.
53. Okuno T., Yoshida Y., Takaki Y. et al. // Ther Apher Dial. 2019. V. 23. № 3. P. 210–216.
54. Ikononov V., Samtleben W., Schmidt B. et al. // Int. J. Artif. Organs. 1992. V. 15. P. 312–319.
55. Долгих В.Т., Лихолобов В.А., Пьянова Л.Г. и др. Углеродные сорбенты: технология получения и применения их в медицинской практике. Монография: Издательство ИП Макшеевой Е. А. 2018. 156 с.
56. Научно-производственное предприятие БИО-ТЕХ-М [Электронный ресурс]. — Режим доступа: <https://www.gemos.ru/>.
57. Громов М.И., Пивоварова Л.П., Шляпников С.А. и др. // Журнал инфекции в хирургии. 2015. Т. 13. № 3. С. 15–18.
58. Анисимова Н.Ю., Даванков В.А., Будник М.И. и др. // Вестн. Адыгейского унив-та. Серия 4: естественно-математические и технические науки. 2011. № 1. С. 93–100.
59. Morozov A.S., Kopitsyna M.N., Bessonov I.V. et al. // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2016. V. 90. № 12. P. 2465–2470.
60. Анисимова Н.Ю., Должикова Ю.И., Даванков В.А. и др. // Российский биотерапевтический журнал. 2012. Т. 11. № 1. С. 23–27.
61. Кирковский В.В., Колесникова И.Г., Лобачева Г.А. и др. // Неотложная медицинская помощь. Журнал им. Н. В. Склифосовского. 2016. № 2. С. 16–19.
62. НП ОДО ФАРМАВИТ [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://farmavit.by/>.
63. Введенский Д.В., Кирковский В.В., Голубович В.П. и др. // Вестн. Российской академии медицинских наук. 2009. № 10. С. 40–43.
64. Белявский Н.В., Якубцевич Р.Э., Курбат М.Н. // Журн. Гродненского гос. мед. унив-та. 2022. Т. 20. № 3. С. 330–334.
65. Кирковский В.В., Дзядзько А.М., Гапанович В.Н. и др. // Здравоохранение (Минск). 2019. № 5. С. 51–55.
66. Griskevicius A., Audzijonienė J., Griskevicius L. et al. // Transfus. Apher. Sci. 2013. V. 48. № 2. P. 183.
67. Гендель Л.Л., Соколов А.А., Губанова С.Н. и др. // Вестн. анестезиол. и реаним. 2017. Т. 14. № 5. С. 42–50.
68. Otto C., Kern P., Bambauer R. et al. // Artif. Organs. 2003. V. 27. P. 1116–1122.
69. Афанасьева О.К., Алтынова Е.В., Болдырев А.Г. и др. // Бюл. эксперим. биол. и мед. 2006. Т. 142. № 11. С. 532–536.
70. Asahi T, Yamamoto T, Kutsuki H. // Ther. Apher. Dial. 2003. V. 7. № 1. P. 73–77.
71. Hirata N, Kuriyama T, Yamawaki N. // Ther. Apher. Dial. 2003. V. 7 № 1. P. 85–90.
72. Рябцева Т.В., Макаревич Д.А., Старостин А.В. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2021. Т. 21. № 4. С. 577–583.
73. Научно-производственная фирма ПОКАРД [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://rosocard.ru/>.
74. Дмитриева О.А., Овчинникова Е.Д., Уткина Е.А. и др. // Acta Naturae. 2021. Т. 13. № 4. С. 47–52.
75. Уткина Е.А., Афанасьева О.И., Ежов М.В. и др. // Клиническая лабораторная диагностика. 2016. Т. 61. № 8. С. 461–466.
76. Карандин В.И., Рожков А.Г., Шкловский Б.Л. и др. // Госпитальная медицина: наука и практика. 2018. Т. 1. № 3. С. 45–52.

77. Gendel L.L., Sokolov A.A., Gubanova S.N. et al. // Messenger of anesthesiology and resuscitation. 2017. V. 14. № 5. P. 42–50.
78. Malard B., Lambert C., Kellum J.A. // Intensive Care Medicine Experimental. 2018. V. 6. P. 1–13.
79. Krenn C.G., Steltzer H. // Med. Klin. Intensivmed Notfmed. 2021. V.116. № 5. P. 449–453.
80. Рубцов М.С., Шукевич Д.Л. // Анестезиология и реаниматология. 2019. №4. С. 20–30.
81. Tomoharu S., Toru M., Naomi Kitamura et al. // Transfus. Apher. Sci. 2017. V. 56. № 5. P. 682–688.
82. Ken-ichi S., Ryotaro T., Kumiko T. et al. // Colloids Surf. B. 2012. V. 90. P. 58–61.
83. Shimizu T., Miyake T., Tani M. // Ann. Gastroenterol. Surg. 2017. V. 1. № 2. P. 105–113.
84. Chew C.H., Cheng L.W., W. T. Huang et al. // J. Biomed. Mater. Res. Part B. Appl. Biomater. 2020. V. 108. P. 2903–2911.
85. De Rosa S., Samoni S., Ronco C. // Blood Purif. 2020. V. 49. № 4. P. 502–508.
86. Mehta Y, Mehta C, Kumar A. et al. // World J. Crit. Care Med. 2020. V. 9. № 1. P. 1–12.
87. Köhler T, Schwier E, Praxenthaler J. et al. // Int. J Mol. Sci. 2021. V. 22. № 23. Art. 12786.
88. Gong A, Li Y, Yang M. et al. // J Clin. Med. 2024. V.13, No 3. P. 763.
89. Morris C, Gray L, Giovannelli M. // J. Intensive Care Soc. 2015. V. 16. № 3. P.257–264.
90. Фомин А.М., Лобаков А.И., Титова Г.В. и др. // Альманах клинич. мед. 2015. № 40. С. 101–108.
91. Takenaka Y. // Therapeutic Apheresis. 1998. V. 2. № 2. P. 129–133.
92. Adani G.L., Lorenzin D., Currò G. et al. // Transplant Proc. 2007. V. 39. № 6. P. 1904–1906.
93. Фомин А.М. // Вестник анестезиол. и реаним. 2021. Т. 18. № 5. С. 40–46.
94. Holz R., Christidis G., Walther J. et al. // Zeitschrift Für Gastroenterologie. 2016. V. 54. P. 8–15.
95. Dos Santos MMO, de Menezes LHS, do Espirito Santo EL et al. // Food Sci Biotechnol. 2022 . V. 32. № 5. P. 689–696.
96. Marcello M., Lorenzin A., De Cal M. et al. //Blood Purif. 2023. V. 52. № 4. P. 345–351.
97. Li M., Wang Z., Wang Y. et al. // Exp. Ther. Med. 2016. V. 12. № 4. P. 2582–2584.
98. Lei Y., Liang Y., Zhang X. et al. // Clinical Case Reports. 2021. V. 9. № 12. P. 05220–05225.
99. Ярустовский М.Б., Абрамян М.В., Кротенко Н.П. и др. // Анестезиол. и реаним. 2015. Т. 60. № 5. С. 75–80.
100. Donati G, Angeletti A, Gasperoni L. et al. //J. Nephrol. 2021. V. 34. № 1. P. 77–88.
101. Сорбционные технологии очищения крови АО Эфферон [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://efferon.ru/>.
102. Бессонов И. В., Морозов А. С., Копицына М. Н. Патент РФ 2653125, 2018.
103. Ушакова Н.Д., Тихонова С.Н., Розенко Д.А. // Обшая реаниматология. 2020. Т. 16. № 4. С. 14–20.
104. Бабаев М.А., Дымова О.В., Матвеева Н.А. и др. // Анестезиол. и реаним. (Медиа Сфера). 2021. № 5. С. 40–47.
105. Магомедов М.А., Ким Т.Г., Масолитин С.В. и др. //Общая реаниматология. 2020. Т. 16. № 6. С. 31–53.
106. Рей С.И., Кулабухов В.В., Попов А.Ю. и др. // Вестн. интенсивной терапии им. А. И. Салтанова. 2023. № 4. С. 60–71.
107. Громов М.И., Пивоварова Л.П., Осипова И.В. и др. // Вестн. хирургии им. И. И. Грекова. 2022. Т. 181. № 2. С. 76–81.
108. Полушин Ю.С., Соколов Д.В., Древаль Р.О. и др. // Вестн. анестезиол. и реаним. 2023. Т. 20. № 1. С. 6–16.
109. Dou W., Wang J., Yao Z. et al. // Materials Advances. 2022. V. 3. P. 918–930.
110. Damianaki A., Stambolliu E., Alexakou Z. et al. // Kidney Res. Clin. Pract. 2023. V. 42. P. 298–311.
111. Ортиков Н.Т., Джалилов А.Т., Каримов М.У. // Universum: технические науки : электрон. научн. журн. 2020. Т. 12. № 81.
112. Жандосов Ж.М., Хоуэлл К.А., Байменов А.Ж. и др. // Вестн. Казахского национального мед. унив-та. 2020. № 4. С. 429–433
113. Валуев И.Л., Ванчугова Л.В., Обыденнова И.В. и др. // Высокомол. соедин. Сер. Б. 2022. Т. 64. № 3. С. 234–237.
114. Сарымсаков А.А., Ярматов С.С., Юнусов Х.Э. // Журнал прикладной химии. 2022. Т. 95. № 7. С. 894–901.
115. Кузнецов С.И., Киричук О.П., Буркова Н.В. и др. // Трансляционная медицина. 2021. Т. 8, № 5. С. 57–66.
116. Рачковская Л. Н., Момот А. П., Рачковский Э. Э. и др. Патент РФ 2797212, 2023.
117. Макаревич Д.А., Рябцева Т.В., Дусь Д. Д. // Биохимические исследования в медицине : сборник материалов Международной научной конференции, посвященной 100-летию кафедры биологической химии БГМУ. Минск. 06 октября 2023 года. Минск: Белорусский гос. мед. унив-т. 2023. С. 157–161.
118. Рябцева Т.В., Таганович А.Д., Макаревич Д.А. // Медико-биол. пробл. жизнед. 2022. № 2(28). С. 99–104

119. Голубева О.Ю., Аликина Ю.А., Бразовская Е.Ю. // Труды Кольского науч.центра РАН. Сер.: Технические науки. 2023. Т. 14. № 1. С. 74–80.
120. Chai Y., Liu Z., Du Y. *et al.* // Bioact. Mater. 2021. V. 6. № 12. P. 4772–4785.
121. Zhao R., Ma T., Cui F. *et al.* // Adv. Sci. (Weinh). 2020. V. 7. № 23. Art. 2001899.
122. Liu Y., Peng X. // Front Chem. 2022. V. 9. P. 789814–789828.
123. Якубцевич Р.Э., Ракашевич Д.Н., Невгень И.Н. // Изв. Национальной АН Беларуси. Сер. мед. наук. 2022. Т. 19. № 1. С. 112–119.
124. Ракашевич Д.Н., Якубцевич Р.Э., Парфинович И.А. и др. // Журн. Гродненского гос. мед. ун-та. 2023. Т. 21. № 3. С. 250–261.
125. Соколов А.А., Соколов Д.В., Певзнер Д.В. и др. // Вестн. анестезиол. и реаним. 2020. Т. 17. № 4. С. 31–40.
126. Якубцевич Р.Э., Ракашевич Д.Н. // Общая реаним. 2022. Т. 18. № 5. С. 10–17.
127. Ратников В.А., Щеглов А.Н., Абрамовский С.В. и др. // Общая реаним. 2023. Т. 19. № 1. С. 20–26.
128. Якубцевич Р.Э., Ракашевич Д.Н., Протасевич П.П. и др. // Журн. Гродненского гос. мед. ун-та. 2021. Т. 19. № 2. С. 159–165.
129. Kuwana T., Kinoshita K., Ihara S. *et al.* // Infect. Drug Resist. 2022. V. 15. P. 4819–4828.
130. Katagiri D., Ishikane M., Asai Y. *et al.* // J. Clin. Apher. 2021. V. 36. № 3. P. 313–321.
131. Ruiz-Rodríguez J.C., Molnar Z., Deliargyris E.N. *et al.* // Crit Care Res Pract. 2021. V. 17. Art. 7769516.
132. Wei S., Zhang Y., Zhai K. *et al.* // Front Immunol. 2023. V. 14. Art. 1067214.
133. Stockmann H., Thelen P., Stroben F. *et al.* // Crit. Care Med. 2022. V. 50. № 6. P. 964–976.

ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ И СТРУКТУРА РАСТВОРОВ ПОЛИЭФИРУРЕТАНА В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ¹

© 2024 г. Т. А. Воробьева^a, В. В. Матвеев^a, А. Е. Чалых^{a, *}

^aИнститут физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН
Ленинский пр., 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

*e-mail: chalykh@mail.ru

Поступила в редакцию 14.12.2023 г.

После доработки 29.11.2024 г.

Принята к публикации 03.12.2024 г.

На примере сложных полиэфируретанов в многокомпонентных растворителях продемонстрированы широкие возможности регулирования морфологии высокополимерных конденсационных структур, получаемых методом диффузионного обогащения этих растворов нерастворителем. Для определения размеров и конформации структурных элементов растворов, определяющих разнообразие образующихся структур, использован метод динамического светорассеяния. Полученные результаты позволили сделать выводы об особенностях строения этих структур. Неопределенность значений составов выделяющихся фаз и их свойств при использовании многокомпонентных растворителей пока не дает возможности определения размеров этих структур указанным способом.

Ключевые слова: фазовая диаграмма, структура раствора, полиэфируретан

DOI: 10.31857/S0044185624060027, EDN: MQLWWQ

ВВЕДЕНИЕ

В принятой в настоящее время технологии получения пленочных материалов используют метод конденсационного структурообразования, при котором путем диффузионного обогащения исходных гомогенных растворов высокомолекулярных соединений нерастворителем (осадителем) достигается переход в двухфазное (гетерогенное) состояние с образованием различного рода конденсационных дисперсных систем и структур [1]. Накопленные в процессе разработки метода результаты, обобщенные в ряде монографий и сборников трудов, например [2, 3], свидетельствуют, что требуемый комплекс физико-механических, химических и эксплуатационных свойств материалов, получаемых таким способом, достигается выбором полимера, составом

раствора и осадительной ванны, и что принципиальное значение для реализации возможности регулирования структурно – морфологических характеристик конечных систем и материалов имеет информация об обобщенной диаграмме фазового состояния системы полимер-растворитель-нерастворитель (осадитель) с указанием траектории движения фигуративной точки системы. Получаемая из диаграмм состояния информация дает представление о составе равновесных фаз, но не дает представления о морфологии образующихся двухфазных систем. В случае низкомолекулярных компонентов система может достигать равновесия с образованием плоской границы раздела 2-х фаз. В случае, если один из компонентов является полимером, возникающие двухфазные дисперсные системы и структуры во многих случаях представляют собой в той или иной степени неравновесные образования и эта неравновесность – причина фиксации образующихся конденсационных структур.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ

Развитие представлений об архитектуре макромолекул и их растворов (наличие линейных, циклических, сетчатых, звездо- и гребнеобразных молекул и топологически связанных разнообразных фрагментов полимерных молекул) [4] показало, что именно структура молекул полимера, величина молекулярной массы (ММ) и выбранный растворитель определяют свойства (размер и форму) структурных элементов раствора и, следовательно, положение пограничных кривых диаграмм состояния систем полимер-растворитель или полимер-растворитель-осадитель в координатах состав-температура.

В этом отношении возможности влияния на состав, а, следовательно, и свойства таких структурных образований, могут быть существенно расширены в результате использования многокомпонентных систем [5]. В [6] приведены результаты нашего исследования возможностей регулирования морфологии высокомолекулярных конденсационных структур на примере растворов сложного полиэфируретана (ПЭУ) Санпрен18 при использовании многокомпонентных растворителей. Важные представления о структурных элементах в изученных системах были получены при сравнении величин характеристических вязкостей. Полученные результаты свидетельствуют о том, что размеры структурных элементов полимера в системах, содержащих в качестве модифицирующей добавки морфолин, крупнее, чем в системах, содержащих мочевины. Эти результаты качественно согласуются с положением бинодальных кривых квазибинарных диаграмм состояния исследованных систем. В системе, содержащей морфолин, область гетерогенности больше сдвинута в сторону оси ординат по сравнению с диаграммой состояния системы, содержащей мочевины, что находится в соответствии с представлениями Гильдебранда [7] о влиянии соотношения размеров молекул компонентов бинарной системы на положение бинодалей на диаграммах состояния этих систем.

Такой подход с учетом представлений о размерах структурных элементов растворов по результатам определения характеристической вязкости позволил объяснить различия в пористости полученных из этих растворов пленок.

В настоящей работе сделана попытка получения сведений о размерах и морфологии структурных элементов растворов сложных ПЭУ методом динамического светорассеяния.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использован ПЭУ Санпрен LQ-X5 (Япония). Конденсационные структуры получены из 20% раствора ПЭУ LQ-X5 при введении мочевины (2%) (а) и морфолина (10%) (б) в качестве добавок к растворителю ДМФА (табл. 1). Структуры получали в одинаковых условиях нанесением раствора с помощью ракля с зазором 1 мм на стеклянную подложку, с последующим погружением ее в среду осадителя (воды), промывкой полученной структуры в деионизованной воде, отжимом и сушкой при комнатной температуре на воздухе.

Диаграммы фазового состояния в квазибинарных системах получали методом точек помутнения [8] в диапазоне температур от 5°C до 30°C и составов от 2% до 25% ПЭУ (рис. 1). При этом содержание воды в растворах приближено к тем концентрациям, при которых растворы начинают мутнеть (опалесцировать) в результате начала процесса фазового распада. Для растворителя (а) — это 5%, для растворителя (б) — 7%. Фазовую структуру пленок исследовали методом

Таблица 1. Составы многокомпонентных растворителей

Растворитель	а	б
Мочевина	2	
ДМФА	98	90
Морфолин		10

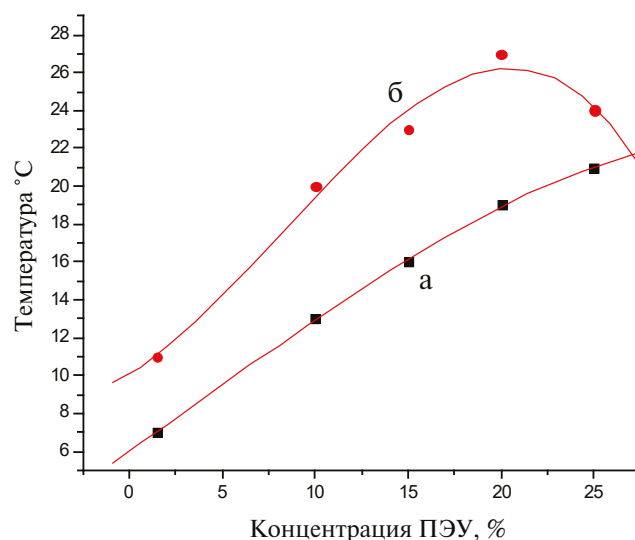


Рис. 1. Квазибинарные диаграммы состояния растворов ПЭУ в растворителе ДМФА-мочевина-вода (а) и в растворителе ДМФА-морфолин-вода (б).

одноступенчатых углеродно-платиновых реплик с помощью трансмиссионного электронного микроскопа EM-301 Philips (рис. 2).

Установлено, что диаграммы состояния и пористость образцов, полученных в [7] из Санпрен18 и Санпрен LQ-X5 с использованием одних и тех же многокомпонентных растворителей, находятся в хорошем соответствии, что позволяет предполагать аналогичную топологическую структуру растворов ПЭУ.

Размер рассеивающих свет наночастиц ПЭУ исследовали методом динамического рассеяния света на приборе Malvern Zetasizer Nano-ZS, поверенном на стандартном полистирольном латексе в кварцевых и акриловых кюветах. Растворы полимеров перед измерением фильтровали через политетрафторэтиленовый фильтр (насадка на шприц) с размером пор 0,45 мкм.

Диапазон измерений прибором размеров частиц составляет от 0,6 до 6000 нм. В качестве источника света в приборе установлен монохроматический He-Ne лазер, генерирующий излучение длиной волны 632,8 нм. Растворы предварительно термостатировали при температуре измерения в течение не менее 2 ч в закрытых кюветах. Результаты эксперимента представлены по трем-четырем последовательным циклам измерений, каждый из которых, в свою очередь, был результатом автоматической обработки 10 ÷ 15 “прогонов”. Основной сигнал от рассеивающих частиц прибор регистрировал в области 1–1000 нм. В отдельных случаях были зафиксированы сигналы в областях <1 нм и >1 мкм, которые мы посчитали артефактами. Обработка данных проводилась в программах Zetasizer Software v.6.20 и MSOffice Excel 2003. В основе расчетов лежит обработка данных о временных флуктуациях интенсивности света, рассеиваемого диспергированными в жидкости частицами. Скорость релаксации этих флуктуаций Γ связана с коэффициентом диффузии частиц D соотношением [9]:

$$\Gamma = Dq^2\eta, \quad (1)$$

где q — модуль волнового вектора рассеянного света.

В свою очередь, коэффициент диффузии сферических частиц в воде с коэффициентом вязкости η , связан с диаметром d этих частиц уравнением Стокса — Эйнштейна:

$$D = 4kT/3\pi\eta d, \quad (2)$$

где k — константа Больцмана, T — температура.

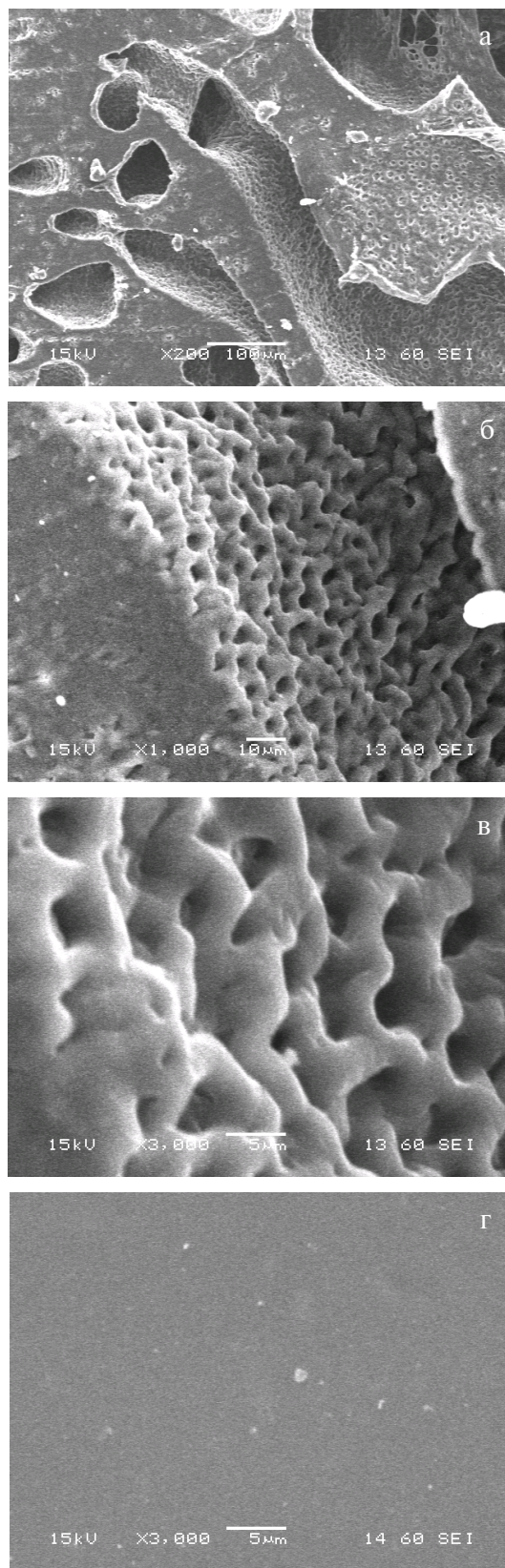


Рис. 2. Фазовая структура пленок полученных из раствора, содержащего в качестве компонента растворителя морфолин (а, б, в) и мочевины (г).

Для учета полидисперсности частиц при обработке экспериментальных данных программным обеспечением предусмотрена специальная процедура: весь диапазон размеров частиц разбивают на 70 участков, для каждого из которых методом наименьших квадратов подбирается оптимальная величина Γ и рассчитываются оптимальные значения D и d . Результатом такой обработки является получение распределения интенсивности рассеяния, числа или объема частиц по размерам.

На рис. 3 и 4 приведены полученные таким образом результаты. Напомним, что использованные растворы, помимо указанных растворителей а и б, содержат нерастворитель (осадитель) — воду, в количествах, указанных выше.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Измерение на приборе Malvern, не представляет сложностей [10]. Однако оценка размеров по формуле Стокса—Эйнштейна (2) требует

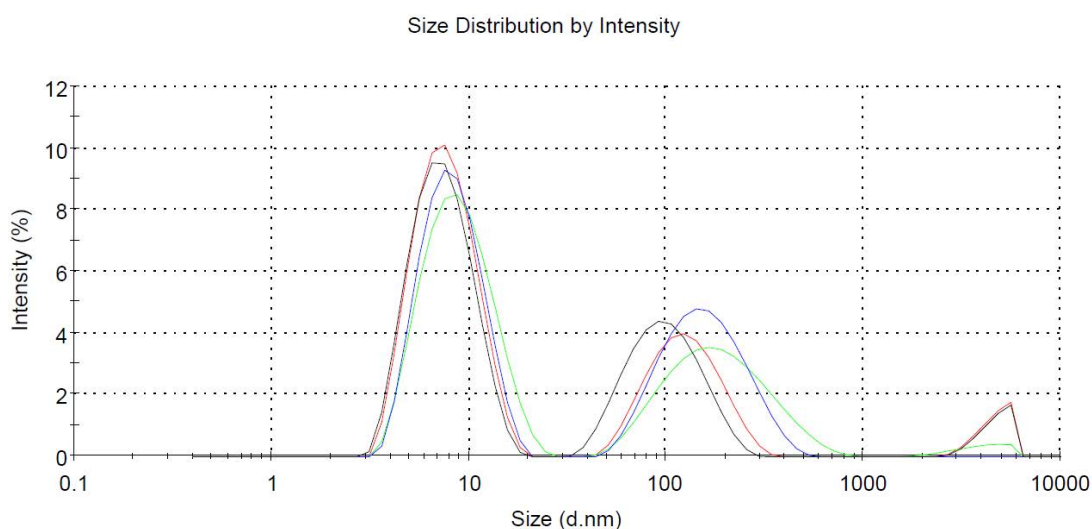


Рис. 3. Результаты автоматической обработки измерений интенсивности динамического рассеяния света сферическими структурами в растворе ПЭУ-растворитель (б).

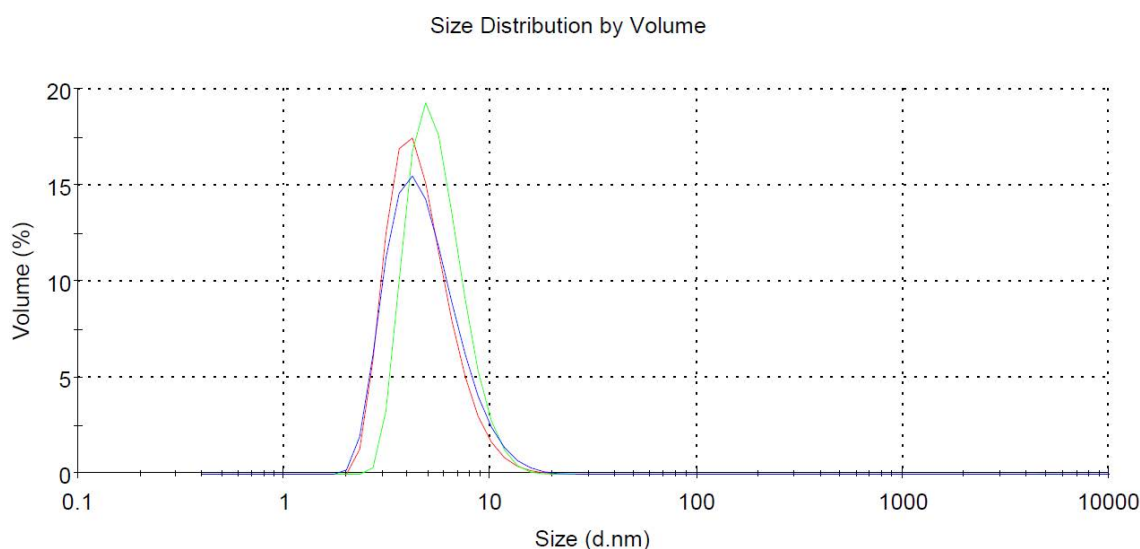


Рис. 4. Результаты автоматической обработки измерений интенсивности динамического рассеяния света цилиндрическими структурами в растворе ПЭУ-растворитель (а).

использования некой структурно-морфологической модели. При этом точность результата достигается соответствием использованной модели реальному состоянию полимерных макромолекул и их ассоциатов с компонентами растворителя в исследуемом растворе. Программное обеспечение спектрометра Malvern предусматривает использование самых простых моделей (сферы, спирали и цилиндра) для определения размеров этих элементов. Традиционно принятое программное обеспечение проводит экспертную оценку достоверности полученных результатов с учетом соответствия использования выбранной модели реальным структурным элементам и условий измерения. Однако, вероятность попадания представляющих во многих случаях реальный интерес многокомпонентных растворов в предлагаемый разработчиками алгоритм очень низка, т.к. предлагаемые алгоритмы не учитывают многих факторов, определяющих пространственное распределение компонентов, и конформационные факторы, которые определяют структуру исследованных растворов полимеров. В многокомпонентных системах феноменологическое и математическое описание моделей сопряжено с большими трудностями в связи с присутствием в растворах различных по природе и составу флуктуаций концентраций. В таких системах редко достигается количественная точность расчета размера [11]. В нашем случае молекулы сложного ПЭУ содержат блоки гибко- и жесткоцепного полимеров. При разнообразии групп, входящих в эти блоки, и групп, входящих в состав многокомпонентных растворителей, естественным является предположение, что в растворе его компоненты могут ассоциировать с образованием нескольких видов кластеров. При этом различные по химическим и структурным свойствам кластеры существуют не сами по себе, а могут являться фрагментами одной и той же молекулы, представляя собой модель “ожерелье” и, следовательно, закономерности их диффузии будут отличаться от закономерностей диффузии индивидуальных клубков сферической формы. В случае систем, в которых новая полимерная фаза выделяется в виде раствора в хорошем растворителе, (а как следует из [6], растворы, содержащие мочевины, относятся к таким системам), модель не только описать, но пока и представить особенно трудно. По неочевидным причинам структурные элементы, представляющие собой растворы полимеров

в хорошем растворителе, при постепенном повышении концентрации нерастворителя в какой-то момент, оказываются недоступными для нерастворителя. Как следует из рис. 4, в растворах, содержащих в качестве добавки к растворителю морфолин (б), при измерении интенсивности рассеяния и последующей обработке полученных результатов с использованием модели сферической формы, фиксируются два пика, что соответствует наличию в растворе двух размеров структурных образований. При этом экспертная оценка результата, данная установленной в приборе программой, указала на невозможность получения численных значений размеров обнаруженных сферических образований. Мы связываем такое заключение с тем, что использование программой сферической модели не дает возможности получения количественных результатов именно из-за ее несоответствия поведению системы не индивидуальных, как в модели, но связанных в “ожерелье” сферических частиц, реально существующих в изученной системе.

Для раствора, содержащего в качестве добавки к растворителю мочевины (а) в том же указанном диапазоне концентраций ПЭУ, первоначально (формально) мы задали прибору сферическую модель. Оснований для такого выбора не было. Полученные нами качественные сведения о структурах в изученных системах были с одной стороны противоречивыми, с другой – вообще необъяснимыми. Если в обоих случаях структуры сферические, то в системе (а) они могут быть более рыхлыми, и, возможно, поэтому более крупными, чем в системах (б), т.к. при увеличении концентрации нерастворителя качество растворителя хотя и ухудшается в обеих системах, но в системах (а) выделяющаяся полимерная фаза представляет собой раствор полимера в “хорошем” растворителе, тогда как в системе (б) – это раствор полимера в “плохом” растворителе. Однако величины характеристических вязкостей и взаимное расположение бинодалей на диаграммах состояния, свидетельствуют о том, что структурные элементы в растворах с мочевиной меньше по размеру, чем в системах, содержащих морфолин. И недоступность этих структурных образований для воды также подразумевает какую-то особенность этих образований. Как и следовало ожидать, в растворах с концентраций 0,3%, 0,6% и 0,9% ПЭУ прибор не фиксировал наличия сферических частиц, связывая этот факт с низкой

концентрацией частиц в растворе, и программа в разделе “экспертная оценка” просила повысить концентрацию раствора. Повышение концентрации ПЭУ до 9% не изменило ситуацию. Невозможность получения при использовании сферы в качестве модели какого-либо результата для системы, содержащей растворитель (а), – свидетельство того, что эта модель полностью не соответствует структуре реально существующих в растворе элементов. При использовании модели “цилиндр” прибор фиксирует наличие структурных элементов в растворе, но размеров частиц не дает. Таким образом, был получен качественный результат, подтверждающий, что в системах с растворителем (а) структурные элементы имеют анизометрическую форму.

В одной из своих ранних работ [12, 13] М. Бенген описал удивительную способность мочевины образовывать с белками нестехиометрические образования, так называемые аддукты (клатраты), или каналные соединения включения. Постепенно экспериментальные исследования расширяли круг веществ, способных вступать в нестехиометрическое взаимодействие с мочевиной. В 1971 году в [14] были собраны известные к тому времени сведения об этом явлении, о структурных особенностях этих соединений, об их практическом использовании. В работе [15] с помощью метода рентгеноструктурного анализа было установлено, что в растворах аддуктов n -парафинов C_{10} – C_{50} мочевины меняет ромбическую структуру, принимая форму тройной спирали с внутренним каналом, достаточным для размещения в нем зигзагообразной молекулы углеводорода. Отмечается также, что “в аддуктах гигроскопические свойства мочевины не проявляются”. С этим утверждением может быть связан тот факт, что образующиеся в присутствии мочевины кластеры в растворе ПЭУ, становятся недоступными для диффундирующего в раствор нерастворителя (воды). В [16, 17] описано разворачивание глобулярной структуры молекул поливинилового спирта (ПВС) и переход макромолекулы в волокнообразное состояние. Авторами делается предположение, что хеомодсорбированные на гидроксильных группах мономерных звеньев ПВС молекулы мочевины “эффективно изменяют внутримолекулярные расстояния между сегментами, разворачивая их относительно друг друга и изменяя (выпрямляя) конформацию цепей в целом”. Отмечается, что модифицированный таким образом

ПВС более растворим в воде, чем исходный полимер.

Принимая во внимание полученные нами в [6] результаты и наблюдения, приведенные в [15], мы предполагаем, что установленные нами структурные перестройки конформационного состояния сферических клубков ПЭУ при введении в состав раствора мочевины связаны с образованием аддуктов, что может быть подтверждено изучением структуры мочевины в этой системе методом рентгеноструктурного анализа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ребиндер П.А., Влодавец И.Н. Международный ежегодник Наука и человечество. М.: Знание. 1968. С. 346.
2. Папков С.П. Студнеобразное строение полимеров. С. П.: Химия. 1974.
3. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. Издание 4-е, перер. и доп. М.: Научный мир. 2017.
4. Иржак В.П. Топологическая структура полимеров. М-во образования и науки. Казань: Изд. КНИТ У. 2013. С. 520.
5. Эскин В.Е. Рассеяние света растворами полимеров и свойства макромолекул. Л.: Наука. 1986. С. 288.
6. Воробьева Т.А., Герасимов В.К., Матвеев В.В., Чалых А.Е. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2020. Т. 56. № 6. С. 660.
7. Hildebrand J.H. // Discussions of the Faraday Society. 1953. V. 15. P. 9.
8. Алексеев В.Ф. // Горный журнал. 1879. Т. 4. № 10. С. 83.
9. Справочное руководство к прибору.
10. Коллоидная химия. Практикум и задачник под ред. В. В. Назарова и А.С. Гродского. СПб.: Лань. 2019. С. 436.
11. Джеймисон А., Макдонелл М. Новейшие Инструментальные методы исследования структуры полимеров / Пер. с англ. под ред. Платэ Н.А. М.: Мир. 1982.
12. Bengen M.F. Герм.патент OZ123438(18I/III 1940).
13. Bengen M.F. // Angewandte Chemie. 1951. V. 63. P. 207.
14. Нестехиометрические соединения. / Пер. с англ. под ред. д.х.н. проф. К. В. Астахова. М.: Химия. 1971. С. 607.
15. Lei Ch., Wang Q., Li L. // J. of Applied Polymer Science. 2009. V. 114. P. 517.
16. Розенберг М.Э. Полимеры на основе винилацетата. Л.: Химия. 1983. С. 176.
17. Просанов И.Ю., Матвиенко А.А., Боханов Б.Б. // ФТ Т. 2011. Т. 53. № 6. С. 1234.

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 544

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК И СОСТОЯНИЯ
ВОДЫ В КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОЛИСУЛЬФОНОВЫХ
И ПОЛИЭФИРСУЛЬФОНОВЫХ МЕМБРАНАХ

© 2024 г. С. И. Лазарев^{a,*}, Ю. М. Головин^a, Э. Ю. Яновская^b,
О. В. Долгова^a, И. В. Хорохорина^a

^a Тамбовский государственный технический университет,
Советская, 106, Тамбов, 392000 Россия

^b Российский национальный исследовательский медицинский университет
имени Н.И. Пирогова, Островитянова, 1, Москва, 117997 Россия

*e-mail: lazarev.sergey.1962@mail.ru

Поступила в редакцию 05.09.2024 г.

После доработки 27.10.2024 г.

Принята к публикации 02.12.2024 г.

В работе представлены результаты интерпретации и анализа ИК-НПВО спектров композиционных ультрафильтрационных (УФ) мембран из полисульфона (ПС) и полиэфирсульфона (ПЭС) в воздушносухом и водонасыщенном состояниях с целью оценки структурных изменений активного слоя, вызванных статическим и динамическим водонасыщением. Сравнительный анализ ИК-спектров воздушносухого и водонасыщенного образцов установил, что в области скелетных колебаний частоты полос поглощения функциональных групп ПС и ПЭС не происходит смещений. Это позволяет утверждать о стабильности химической структуры матрицы активного слоя мембран данного типа. Проявление в ИК-НПВО спектрах УФ мембран воздушносухого состояния широкой полосы поглощения при $\sim 3305\text{ см}^{-1}$ предполагает наличие в активном слое ПС и ПЭС суперпозиции различных OH^- -групп, участвующих в образованиях N-мерных водородных связей.

Относительные изменения формы и интенсивности полосы с высокочастотной стороны спектра для водонасыщенных образцов скрывают перераспределение водородных связей адсорбированной воды и OH^- — группами полиэтиленгликоля (ПЭГ), и позволяют предположить, что структура воды в поровом пространстве активного слоя мембраны существенно меняется, демонстрируя увеличение слабосвязанной “жидкой воды”. Уменьшение количества молекул ПЭГ является регулярным, вероятнее всего, при значительной гидратации молекул ПЭГ в адсорбированной воде и свидетельствует о частичном вымывании (выщелачивании), но не полном исчезновении.

Ключевые слова: ИК-НПВО спектры, полисульфон, полиэфирсульфон, мембраны, водонасыщение, структура химическая, выщелачивание, конформация

DOI: 10.31857/S0044185624060039, **EDN:** MQDZFU

ВВЕДЕНИЕ

Мембранные технологии благодаря простоте эксплуатации, воздействию на окружающую среду, высокой разделительной способности и водопроницаемости при переносе конкретных компонентов находят применение

в различных областях, от биомедицины и охраны окружающей среды до электроники.

Значительный интерес проявляется к разработке новых видов мембран, позволяющих увеличить скорость разделения и обеспечить высокую водопроницаемость. Мембрана служит средой для транспортировки протонов

в объеме аппарата, являясь ключевым фактором, определяющим эффективность и скорость процесса разделения. Направления исследований разработки новых мембранных материалов сосредоточены на полимерных соединениях. Мембраны, изготовленные из полимеров, рассматриваются как ключевой компонент мембранной технологии для оптимизации производительности процесса разделения [1, 2].

Среди широкого спектра существующих полимерных мембран особый интерес вызывают композиционные сульфированные полимеры, относящиеся к классу иономеров. Среди них важное место занимают мембраны из органических полимеров из-за их низкой стоимости и простоты модификации, а именно поливинилиденфторид, полиакрилонитрил, полисульфон (ПС) и полиэфирсульфон (ПЭС) [3].

Мембраны из органических полимеров, в том числе из ПС и ПЭС, механически прочны, технологичны, химически стойки и термически стабильны. Благодаря этому они находят широкое применение при очистке воды, в биомедицине, разделении молочной сыворотки и др. [4–7].

Для уменьшения гидрофобности ПС и ПЭС мембраны различным образом изменяют. Воздействуют на них индуцированной плазмой, ультрафиолетом, обрабатывают и модифицируют поверхности и др. [4, 8–10]. Однако, зачастую, предлагаемые методы модификации сложны, их трудно внедрить в промышленность.

Самым перспективным способом уменьшения гидрофобности ПС и ПЭС мембран на сегодняшний день является введение в их состав добавок, которые в процессе получения оказывают влияние на формирование структуры, увеличивая или предотвращая образование макропористостей, усиливая образование пор, улучшая взаимосвязь пор и/или придавая гидрофильность. Добавками могут быть неорганические соли, низкомолекулярная органика, поверхностно-активные вещества, полимеры, минеральные наполнители или их смеси. Среди добавок при изготовлении ПС и ПЭС одними из лучших считаются поли(винилпирролидон) и поли(этиленгликоль) (ПЭГ). ПЭГ действует как подавитель макрообразования и придает ПС и ПЭС мембранам гидрофильный характер, за счет снижения температуры стеклования. Ко вторичной роли влияния ПЭГ можно отнести образование пор, улучшение термической и химической стабильности [11, 12].

В работе [13] проведены исследования структурной организации поверхностного (селективного) слоя ультрафильтрационных мембран из органических полимеров (производных ацетата целлюлозы) методом колебательной спектроскопии. Установлено, что вода оказывает деструктивное воздействие на структурную упорядоченность ацетатцеллюлозной основы рабочего слоя полупроницаемых мембран.

Выполненный литературный обзор работ [1–13] показал, что физические методы исследования являются фундаментальными способами изучения изменения структурных характеристик, состояния адсорбированной воды в поровом пространстве активных слоев композиционных ультрафильтрационных мембран.

Поэтому целью данной работы является ИК-спектроскопические исследования изменения структурных характеристик в активном слое полисульфоновых и полиэфирсульфоновых мембран на основе их статического и динамического водонасыщения.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для исследования были подготовлены образцы мембран ПС и ПЭС (полисульфоновые и полиэфирсульфоновые) в трех состояниях: (а) – воздушносухой, (б) – статически водонасыщенный, (в) – рабочий (динамически насыщенный пермеатом). Образцы вырезались из произвольных мест мембраны, водонасыщенный образец выдерживался в чистой воде в течение двух часов, затем влагу с поверхности удаляли фильтровальной бумагой. Поверхность рабочего образца мембраны (использовался в лабораторной ультрафильтрационной установке при разделении раствора органических кислот) промывали чистой водой с последующей сушкой фильтровальной бумагой. Образцы хранили в эксикаторе при комнатной температуре. ИК-НПВО спектры регистрировали с применением Фурье-спектрометра (Jasco FT/IR 6700) на приставке НПВО с кристаллом ZnSe (угол отражения 45°) в области частот 500–4000 см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹, количество сканов 32. Данные были преобразованы из файлов Spectrum в файлы ASCII для дальнейшей обработки ИК-НПВО спектров с использованием программного обеспечения ОИДЖИН 7.5. Были проведены исследования структуры дренажного слоя полисульфоновых

и полиэфирсульфоновых мембран методом оптической микроскопии. Микрофотографии поверхности дренажного слоя образцов исследуемых мембран (воздушносухих и рабочих) выполнены с применением Thermo Scientific DXR Raman Microscope при 100-кратном увеличении.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показаны ИК-НПВО спектры в двух спектральных интервалах образцов ультрафильтрационных полисульфоновых (УФ ПС) мембран – воздушносухой (*а*), статического водонасыщения (*б*), рабочий (*в*) – динамического водонасыщения. Область скелетных колебаний (“отпечатков пальцев”) функциональных групп ПС представлена от 500 см^{-1} до 1750 см^{-1} , а область валентных колебаний от 2750 см^{-1} до 3750 см^{-1} . Отметим, основываясь на литературных данных [14, 15], что спектры всех образцов содержат отчетливые характеристические полосы поглощения, соответствующие функциональным группам мономерного звена ПС – SO_2 , $\text{C}-\text{SO}_2-\text{C}$, $\text{C}-\text{O}-\text{C}$, C_6H_6 , 2CH_3 . В частности, полосы при $\sim 1487\text{ см}^{-1}$ и $\sim 1584\text{ см}^{-1}$ обусловлены колебаниями углеродных атомов $\text{C}=\text{C}$ бензольных колец, сильные полосы поглощения при $\sim 1239\text{ см}^{-1}$ и $\sim 1022\text{ см}^{-1}$ – колебаниями ароматического эфира (режимы асимметричного и симметричного растяжения $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ -связей). Симметричные и асимметричные деформационные колебания CH_3 – групп проявляются при $\sim 1365\text{ см}^{-1}$, $\sim 1395\text{ см}^{-1}$ и при $\sim 1410\text{ см}^{-1}$ соответственно. Типичные полосы при $\sim 1294\text{ см}^{-1}$, $\sim 1322\text{ см}^{-1}$

(дублет) и $\sim 1150\text{ см}^{-1}$ соответствуют асимметричным и симметричным валентным колебаниям атомов сульфоновых SO_2 – групп. Асимметричный и симметричный типы валентных колебаний метильных CH_3 – групп наблюдаются при $\sim 2966\text{ см}^{-1}$ и $\sim 2928\text{ см}^{-1}$ соответственно. При $\sim 946\text{ см}^{-1}$, $\sim 793\text{ см}^{-1}$, $\sim 658\text{ см}^{-1}$ и $\sim 632\text{ см}^{-1}$ – деформационные колебания $\text{C}-\text{H}$, $\text{C}-\text{S}$, $\text{C}-\text{C}$ – групп при бензольном кольце. Слабые полосы при $\sim 3040\text{ см}^{-1}$, $\sim 3030\text{ см}^{-1}$ и $\sim 3100\text{ см}^{-1}$ на фоне широкой полосы между 3100 см^{-1} – 3750 см^{-1} соотносятся с валентными колебаниями метиновых групп бензольных колец.

Сравнения ИК-НПВО спектров в области “отпечатков пальцев” образцов (рис. 1 спектры *б*, *в*) водонасыщенных мембран с образцом воздушносухой мембраны (рис. 1 спектр *а*) указывают на полное совпадение частот полос поглощения структурных звеньев ПС без смещений. Этот факт свидетельствует о химической стабильности макромолекул активного слоя УФ ПС мембраны. Однако, при тщательном анализе полос поглощения метильных групп при $\nu_{\text{ас}}(\text{CH}_3) = 2966\text{ см}^{-1}$ и $\nu_{\text{с}}(\text{CH}_3) = 2928\text{ см}^{-1}$ (рис. 1) просматриваются изменения их интенсивностей. При набухании кинетическая подвижность полимерных сегментов увеличивается, а, следовательно, происходит и конформационная перестройка макромолекул.

Если отношение пиковых интенсивностей, рассчитанных по $I[\nu_{\text{ас}}(\text{CH}_3)]/I[\nu_{\text{с}}(\text{CH}_3)]$ согласно [16], для образца воздушносухой мембраны (рис. 1 спектр *а*) оказалось равным 0.75, то для образцов водонасыщенной и рабочей мембран (рис. 1 спектры *б*, *в*) равно 0.84 и 1.1 соответственно. Эти данные иллюстрируют конформационные

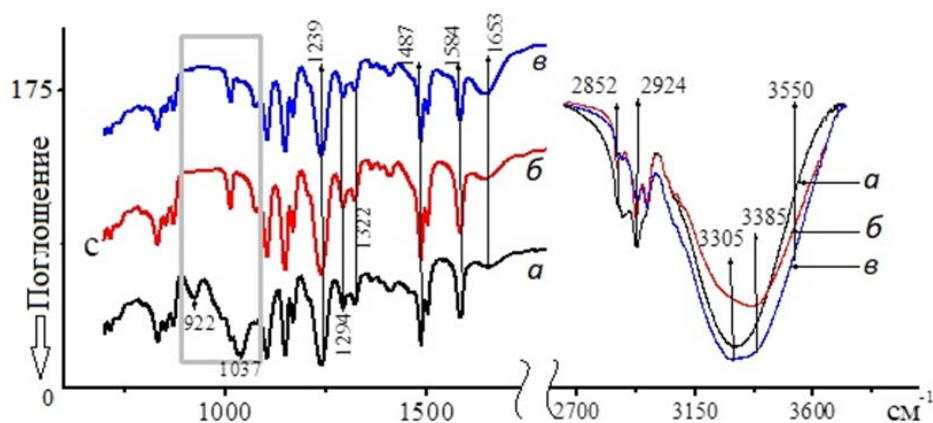


Рис. 1. Копии ИК-НПВО спектров образцов УФ ПС мембраны в 2-х спектральных областях от 500 см^{-1} до 1750 см^{-1} и от 2750 см^{-1} до 3750 см^{-1} . (образцы: *а* – воздушносухой (нерабочий), *б* – водонасыщенный, *в* – рабочий).

перестройки макромолекул при водонасыщении мембраны. Проявление “лишних” полос поглощения в ИК-НПВО спектре образца нерабочей мембраны (рис. 1 спектр *а*) при $\sim 922\text{ см}^{-1}$ и $\sim 1037\text{ см}^{-1}$ (выделено прямоугольником), которые полностью исчезают в спектрах водонасыщенных образцов (рис. 1 спектры *б*, *в*) с заметным уменьшением интенсивности полос при $\sim 2853\text{ см}^{-1}$, $\sim 2870\text{ см}^{-1}$ явно указывают на присутствие полимерного модификатора ПЭГ, не иммобилизованного на функциональных группах ПС. Характерные полосы поглощения ПЭГ в области ($1180\text{--}1000\text{ см}^{-1}$) валентных колебаний С–О – групп полиэфирной основы, деформационные колебания групп CH_2 – ножничные, твистовые ($1400\text{--}1180\text{ см}^{-1}$), веерные и маятниковые ($700\text{--}1000\text{ см}^{-1}$), в основном маскируются в полосах поглощения ИК-НПВО спектрах ПС, не вызывая заметного влияния на их интенсивность [17–19].

Фактически, спектр от коммерческой УФ мембраны представляет собой обычное аддитивное сложение двух полимерных спектров ПС + ПЭГ.

Известно [18], что полоса сложной структуры при $\sim 1037\text{ см}^{-1}$, являясь основной аналитически ценной полосой в ИК-НПВО спектрах систем, содержащих ПЭГ, соотносится с группой алифатического эфира С–О–С. Контур этой полосы определяет аддитивная сумма пяти независимых квантовых вибраторов С–С, С–ОН, С–О, С–О–С транс- и гош- конформации мономерного звена макромолекул ПЭГ и зависит от гидратации полимера. Отмечается [20, 21], что дегидратация приводит к агрегации молекул, изменяя локальную надмолекулярную структуру водного раствора ПЭГ. Следовательно, исчезновение полосы при $\sim 1037\text{ см}^{-1}$ в процессе набухания мембраны можно объяснить как разрушение этой надмолекулярной структуры, но, отнюдь, не полного удаления ПЭГ, о чем свидетельствует уменьшение интенсивности полос поглощения CH_2 – групп при $\sim 2853\text{ см}^{-1}$ и $\sim 2870\text{ см}^{-1}$ в водонасыщенных образцах (рис. 1 спектры *б*, *в*). Молекулы ПЭГ удерживаются в поровом пространстве активного слоя УФ мембраны за счет водородных связей между кислородом эфирной группы и водородом молекул воды.

Наличие OH^- – групп в активном слое УФ мембраны предполагает, по крайней мере, наложение двух событий, которые интерпретируются следующим образом: внутри пористых мембран, изготовленных с использованием

метода инверсии фаз, всегда присутствует небольшое количество неизбежно захваченной воды [11]. Вода обнаруживается в результате, во-первых, образования водородных связей между OH^- группой воды и атомами кислорода С–О–С, SO_2 – групп ПС на поверхностях пор, во-вторых, происходит появление воды от концевых OH^- – групп оставшегося ПЭГ в поровом пространстве мембранной структуры на завершающем технологическом этапе сушки гетерогенных мембран. Это наглядно проявляется в ИК-НПВО спектрах широкой полосой поглощения при $\sim 3305\text{ см}^{-1}$, которая обусловлена суперпозицией различных OH^- – групп, участвующих в образованиях N-мерных водородных связей.

Сравнение ИК-НПВО спектров водонасыщенных образцов (рис. 1 спектры *б*, *в*) в диапазоне валентных колебаний OH^- – групп ($3000\text{--}3750\text{ см}^{-1}$), со спектром нерабочей мембраны (рис. 1 спектр *а*) свидетельствуют о незначительном увеличении полуширины полосы поглощения при $\sim 3305\text{ см}^{-1}$ и асимметричности ее формы в синей области спектра с явным проявлением дополнительного максимума при $\sim 3368\text{ см}^{-1}$. Кроме этого, увеличивается интенсивность полосы при $\sim 1653\text{ см}^{-1}$, соответствующая деформационным Н–О–Н колебаниям молекул воды. Несомненно, такие спектральные особенности указывают, что OH^- – группы воды в порах взаимодействуют со всеми компонентами полимерной системы ПС + ПЭГ с образованием N-мерных водородных связей.

Для оценки наблюдаемых изменений в ИК-НПВО спектрах нами отслеживались приведенные пиковые интенсивности полос поглощения при 1645 см^{-1} , 2853 см^{-1} и 3550 см^{-1} (3550 см^{-1} – характерная частота поглощения OH^- – групп слабосвязанной воды или “жидкой воды” [22] относительно пиковой интенсивности полосы колебаний атомов углерода бензольного кольца С=С при 1584 см^{-1}). На рис. 2 показано нормализованное отношение пиковых интенсивностей полос поглощения при 2853 см^{-1} , 1645 см^{-1} и 3550 см^{-1} .

Данные указывают, что относительная интенсивность полосы при 2853 см^{-1} в образце (рис. 2 *в*) по отношению к образцу (рис. 2 *а*) уменьшается на $\sim 60\%$ напротив, интенсивность полосы при 3550 см^{-1} увеличивается на $\sim 51\%$. Соотношение для полосы при 2853 см^{-1} в образце (рис. 2 *б*) статически водонасыщенной мембраны уменьшается на $\sim 36\%$, а для полосы при 3550 см^{-1} , увеличивается на $\sim 14\%$.

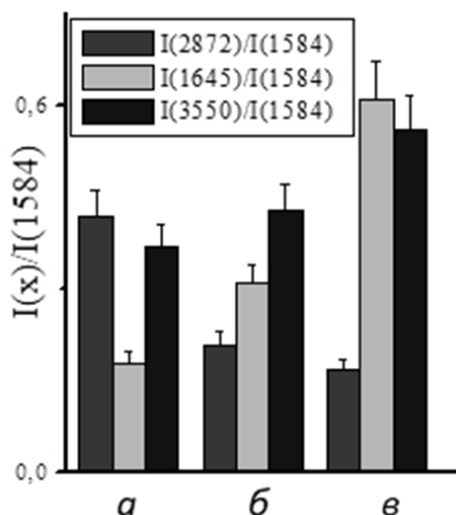


Рис. 2. Диаграмма приведенных пиковых интенсивностей полос поглощения при 2853 см^{-1} , 1645 см^{-1} , 3550 см^{-1} для образцов УФ ПС мембраны (образцы: *a* – воздушносухой (нерабочий), *б* – водонасыщенный, *в* – рабочий).

Основываясь на этих результатах, можно утверждать, что структура воды в поровом пространстве активного слоя мембраны существенно меняется, демонстрируя увеличение слабосвязанной “жидкой воды”. Эта тенденция более выражена в образце рабочей мембраны (рис. 2 *в*), т.е. при динамическом набухании. Уменьшение количества молекул ПЭГ, является регулярным, вероятнее всего, при значительной гидратации молекул ПЭГ в адсорбированной воде и свидетельствует о частичном

вымывании (выщелачивании), но не полном исчезновении.

Таким образом, представленные ИК-НПВО спектры образцов УФ ПС мембраны при различных процессах набухания (статического (рис. 2 *б*), динамического (рис. 2 *в*)) демонстрируют, прежде всего, стабильность химической структуры активного слоя, но, при этом происходит конформационная перестройка макромолекул. Увеличение объема “жидкой воды” в порах приводит к разрушению надмолекулярной структуры полиэтиленгликоля не вызывая полного вымывания молекул.

На рис. 3 показаны ИК-НПВО спектры образцов УФ ПЭС мембран. В области частот “отпечатка пальцев” представленные ИК – спектры образцов типичны спектрам полимера ПЭС и хорошо согласуются с литературными данными [11, 23]. Мономерная группа ПЭС является одной из частей мономера полисульфона и состоит из двух арильных, двух сульфоновых SO_2 и одной ароматической эфирной группы $\text{Ar}-\text{O}-\text{Ar}$. Поэтому в области частот скелетных колебаний функциональных групп ИК-НПВО спектры несколько похожи со спектрами ПС.

Сравнительный анализ ИК-НПВО спектров (рис. 3) с литературными данными позволяет идентифицировать основные фундаментальные полосы поглощения ПЭС. В частности, сильные полосы поглощения при $\approx 1576 \text{ см}^{-1}$ и $\approx 1485 \text{ см}^{-1}$ соответствуют колебаниям атомов углерода бензольного кольца $\text{C}=\text{C}$ в молекуле полиэфирсульфона. Дублет при $\nu_{(\text{ас})}=1320-1296 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_{(\text{с})}=1148 \text{ см}^{-1}$, относятся к колебаниям сульфоновой группы $\text{S}=\text{O}$. Полосы поглощения

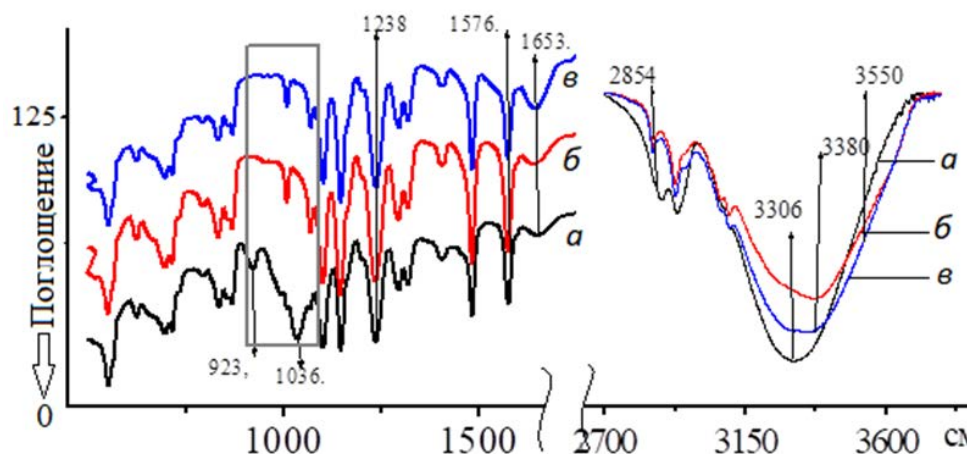


Рис. 3. Копии ИК-НПВО спектров образцов УФ ПЭС мембраны в 2-х спектральных областях от 500 см^{-1} до 1750 см^{-1} и от 2750 см^{-1} до 3750 см^{-1} (образцы: *a* – воздушносухой (нерабочий), *б* – водонасыщенный, *в* – рабочий).

при $\approx 1238 \text{ см}^{-1}$ и 1103 см^{-1} характерны для ПЭС и обычно приписываются асимметричным и симметричным колебаниям эфирной Ar-O-Ar -группы. При этом заметим, что частоты полос поглощения структурных звеньев ПЭС для всех образцов УФ ПЭС мембраны совпадают (рис. 3 спектры *а*, *б*, *в*). Эта важная особенность свидетельствует об отсутствии каких-либо химических изменений макромолекул активного слоя УФ ПЭС мембраны в процессе набухания.

В тоже время наблюдается заметное увеличение полуширины и интенсивности полосы поглощения при $\approx 1238 \text{ см}^{-1}$, характерных для ПЭС отнесенной к асимметричным колебаниям эфирной группы C-O-C . Если сделать несколько смелое, но, тем не менее, достаточно разумное предположение, что производная дипольного момента эфирной группы C-O-C при вращении бензольного кольца вокруг связей O-C и C-SO_2 увеличилась, то, в соответствии с классической теорией электромагнитного ИК-поглощения [24, 25], интенсивность асимметричного колебания ароматической эфирной группы C-O-C должна увеличиваться. Расчет приведенных пиковых интенсивностей полосы поглощения при $\approx 1238 \text{ см}^{-1}$ относительно $\approx 1576 \text{ см}^{-1}$ ($I_{(1238)} / I_{(1576)}$) показал следующие значения для образцов нерабочей, водонасыщенной и рабочей мембраны: 1.2; 1.8; 1.3 соответственно. Эти результаты показывают существенный уровень структурной перестройки макромолекул ПЭС при статическом водонасыщении.

Однако основными изменениями ИК-НПВО спектров УФ ПЭС являются появление “лишних” полос поглощения при $\approx 923 \text{ см}^{-1}$ и $\approx 1036 \text{ см}^{-1}$, полностью исчезающих (отмечено прямоугольником рис. 3) в водонасыщенных образцах, а интенсивность сопутствующих полос при $\approx 2854 \text{ см}^{-1}$ и $\approx 2936 \text{ см}^{-1}$ уменьшается. Поскольку эти полосы отсутствуют в ИК-спектрах чистых ПЭС, их присутствие в спектре воздушносухой (нерабочей) мембраны позволяет предположить, что в порах активного слоя наиболее вероятно содержится остаточный компонент водного раствора ПЭГ, не иммобилизованного на функциональных группах ПЭС. Присутствие в ИК-спектре широкой полосы при $\approx 3306 \text{ см}^{-1}$ свидетельствует о наличии OH^- -групп молекул воды (остаточной воды внутри мембраны), участвующих в образовании N-мерных водородных связей со всеми компонентами полимерной системы ПЭС + ПЭГ. Относительные изменения формы и интенсивности полосы с высокочастотной стороны спектра для водонасыщенных образцов скрывают

перераспределение водородных связей адсорбированной воды и OH^- -группами ПЭГ. В частности, увеличивается полуширина полосы и проявляется заметный дополнительный максимум при $\approx 3380 \text{ см}^{-1}$ (рис. 3 спектры *б*, *в*). Кроме этого, увеличивается интенсивность и полуширина полосы поглощения деформационных колебаний молекул H_2O при $\approx 1653 \text{ см}^{-1}$ (рис. 3 спектры *б*, *в*). Два пика при $\approx 3096 \text{ см}^{-1}$ и $\approx 3070 \text{ см}^{-1}$ могут быть отнесены к растяжениям метинных групп бензольных колец. Фактически, спектры от коммерческой микрофилтрационной ПЭС мембраны представляют собой обычное аддитивное сложение двух полимерных спектров ПЭС + ПЭГ.

Количественные изменения ИК спектров определялись сравнениями приведенных пиковых интенсивностей полос при 2854 см^{-1} , 1653 см^{-1} и 3550 см^{-1} по отношению к интенсивности полосы колебаний атомов углерода бензольного кольца C=C при 1576 см^{-1} .

На рис. 4 представлены нормализованные отношения пиковых интенсивностей указанных полос поглощения УФ ПЭС мембраны. Результаты свидетельствуют, что соотношение пиковых интенсивностей в образце (рис. 4 *в*) по отношению к образцу (рис. 4 *а*) для полосы поглощения при 2854 см^{-1} уменьшается на $\sim 52\%$, а для полосы при 3550 см^{-1} увеличивается на $\sim 42\%$. В тоже время в образце (рис. 4 *в*) соотношение для полосы

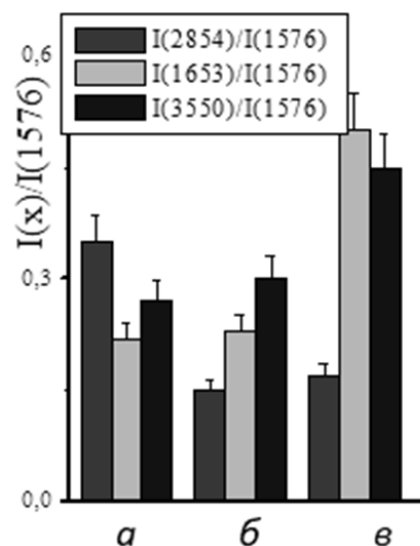


Рис. 4. Диаграмма приведенных пиковых интенсивностей полос поглощения при 2854 см^{-1} , 1653 см^{-1} , 3550 см^{-1} для образцов УФ ПЭС мембраны (образцы: *а* – воздушносухой (нерабочий), *б* – водонасыщенный, *в* – рабочий).

при 2854 см^{-1} уменьшается на $\sim 57\%$, а для полосы при 3550 см^{-1} увеличивается на $\sim 10\%$.

В целом, данные демонстрируют, увеличение объема “жидкой воды” в поровом пространстве УФ ПЭС мембраны и частичное вымывание (выщелачивание) молекул полимерного модификатора ПЭГ в процессе водонасыщения.

Таким образом, анализ ИК-НПВО спектров образцов (рис. 4) УФ ПЭС мембраны подтвердил постоянство химической структуры и конформационную перестройку макромолекул активного слоя.

Изменения в спектрах образцов (рис. 4 б, в) водонасыщенных УФ ПЭС мембраны четко прослеживаются по полосам поглощения при $\approx 923\text{ см}^{-1}$ и при $\approx 1036.5\text{ см}^{-1}$, исчезающих в водонасыщенных образцах и по уменьшению интенсивности полос при $\approx 2854\text{ см}^{-1}$ и $\approx 2936\text{ см}^{-1}$ соответствующих метиленовым группам CH_2 . Это свидетельствует прежде всего о разрушении надмолекулярной структуры ПЭГ в процессе гидратации и частичного вымывания в результате увеличенного объема “жидкой воды” в порах активного слоя.

Анализ процесса водонасыщения ПС и ПЭС мембран при сохранении одинаковых условий определения относительных пиковых интенсивностей полос поглощения 2854 см^{-1} и 3550 см^{-1} , позволяет достаточно точно сравнить процент

выщелачивания ПЭГ и структуру адсорбированной воды в порах активного слоя. Так для ПС мембраны объем “жидкой воды” увеличивается на 51% , а для ПЭС на 42% . Количество ПЭГ в ПС мембране уменьшается на 60% , а для ПЭС на 52% . Установить корреляцию с размерами и структурой пор невозможно без дополнительных исследований, тем не менее можно сделать вывод: чем больше свободной “жидкой воды”, тем больше выщелачивается полимерный модификатор ПЭГ.

Кроме этого представлялось важным оценить состояние активного слоя ПС и ПЭС мембран. На рис. 5 а, б, 6 а, б представлены микрофотографии подложки исследуемых мембран, увеличенных в 100 раз, их воздушносухих и рабочих образцов, а также трехмерные графики подложки, выполненные в программе OriginPRO. После анализа оптических изображений и трехмерных графиков образцов ультрафильтрационных мембран ПС и ПЭС, полученных до и после действия трансмембранного давления, было отмечено изменение в их морфологии, в частности уплотнение волокон у рабочих образцов мембран. Вследствие этого можно предположить, что структурная перестройка макромолекул подложки ПС и ПЭС мембран влияет на конформацию макромолекул активного слоя, то есть происходит перераспределение соотношения аморфных и кристаллических сегментов мембран [26].

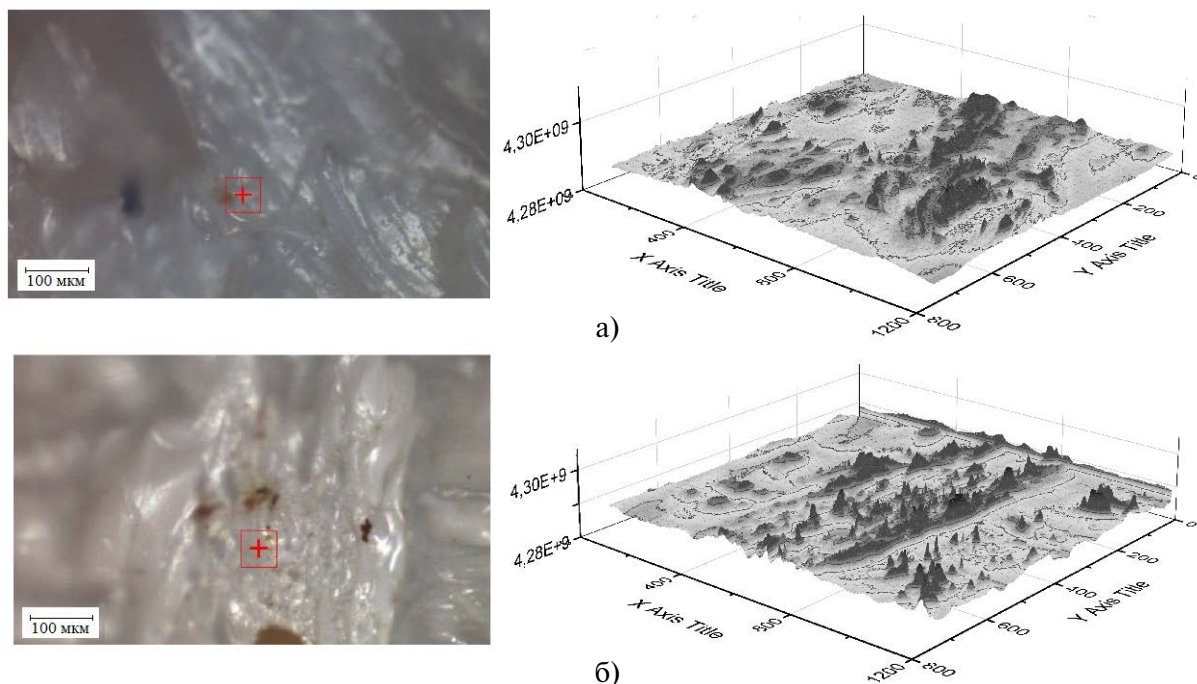


Рис. 5. Микрофотография и трехмерный график полимерного дренажного слоя мембраны из полисульфона: а – сухой образец; б – рабочий образец.

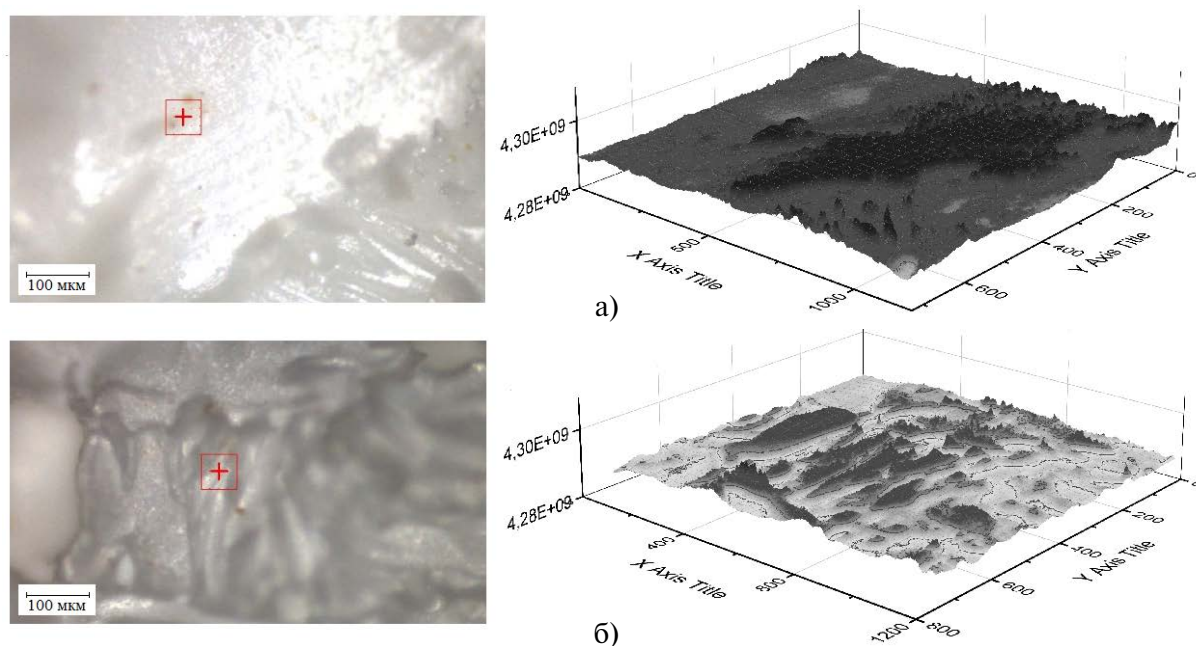


Рис. 6. Микрофотография и трехмерный график полимерного дренажного слоя мембраны из полиэфирсульфона: а – сухой образец; б – рабочий образец.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ и интерпретация ИК-НПВО – спектров активного слоя полисульфоновых и полиэфирсульфоновых ультрафильтрационных мембран в воздушносухом состоянии, в состояниях статического и динамического водонасыщения, позволяют сделать следующие выводы:

1. ИК-спектры всех образцов содержат отчетливые характеристические полосы поглощения, соответствующие функциональным группам мономерного звена ПС – SO_2 , $\text{C}-\text{SO}_2-\text{C}$, $\text{C}-\text{O}-\text{C}$, C_6H_6 , 2CH_3 . В частности, полосы при $\sim 1487\text{ см}^{-1}$ и $\sim 1584\text{ см}^{-1}$ обусловлены колебаниями углеродных атомов $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ бензольных колец, сильные полосы поглощения при $\sim 1239\text{ см}^{-1}$ и $\sim 1022\text{ см}^{-1}$ – колебаниями ароматического эфира (режимы асимметричного и симметричного растяжения $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ -связей). Асимметричный и симметричный типы валентных колебаний метильных CH_3 – групп наблюдаются при $\sim 2966\text{ см}^{-1}$ и $\sim 2928\text{ см}^{-1}$ соответственно. При $\sim 946\text{ см}^{-1}$, $\sim 793\text{ см}^{-1}$, $\sim 658\text{ см}^{-1}$ и $\sim 632\text{ см}^{-1}$ – деформационные колебания $\text{C}-\text{H}$, $\text{C}-\text{S}$, $\text{C}-\text{C}$ – групп при бензольном кольце. Слабые полосы при $\sim 3040\text{ см}^{-1}$, $\sim 3030\text{ см}^{-1}$ и $\sim 3100\text{ см}^{-1}$ на фоне широкой полосы между 3100 см^{-1} – 3750 см^{-1} соотносятся с валентными колебаниями метинных групп бензольных колец.

2. Присутствие OH^- – групп в активном слое УФ мембраны предполагает наличие двух факторов: во-первых, образование водородных связей между OH^- воды и атомами кислорода $\text{C}-\text{O}-\text{C}$, SO_2 – групп ПС на поверхностях пор, во-вторых, образование водородных связей от концевых OH^- – групп оставшегося ПЭГ в поровом пространстве мембранной структуры на завершающем технологическом этапе сушки гетерогенных мембран. То есть, внутри полупроницаемых мембран, изготовленных с использованием метода инверсии фаз, всегда присутствует небольшое количество неизбежно захваченной воды. Это наглядно проявляется в ИК-НПВО спектрах широкой полосой поглощения при $\sim 3305\text{ см}^{-1}$, которая обусловлена суперпозицией различных OH^- – групп, участвующих в образованиях N-мерных водородных связей.

3. Полученные ИК- спектры образцов УФ ПС и ПЭС мембраны при различных процессах водонасыщения демонстрируют, прежде всего, стабильность химической структуры активного слоя, но, при этом происходит конформационная перестройка макромолекул. Увеличение объема “жидкой воды” в порах приводит к разрушению надмолекулярной структуры полиэтиленгликоля, не вызывая полного вымывания молекул.

4. Анализ процесса водонасыщения ПС и ПЭС мембран, при сохранении одинаковых условий определения относительных пиковых интенсивностей полос поглощения 2854 см^{-1} и 3550 см^{-1} , позволяет достаточно точно сравнить процент выщелачивания ПЭГ и структуру адсорбированной воды в порах активного слоя. Так, для ПС мембраны объем “жидкой воды” увеличивается на 51%, а для ПЭС на 42%. Количество ПЭГ в ПС мембране уменьшается на 60%, а для ПЭС на 52%. Установить корреляцию с размерами и структурой пор невозможно без дополнительных исследований, но можно сделать следующий вывод: чем больше свободной “жидкой воды”, тем больше выщелачивается полимерный модификатор ПЭГ.

5. Установлено, что при отсутствии химических изменений полимерных молекул активного слоя, матрица дренажного слоя ПС и ПЭС мембран претерпевает практически одинаковые структурные перестройки.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках проведения исследований по государственному заданию, проект №FEMU-2024–0011.

Исследование выполнено с использованием оборудования научно-образовательного центра “Безотходные и малоотходные технологии” и центра коллективного пользования “Получение и применение полифункциональных наноматериалов” Тамбовского государственного технического университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nazif A., Karkhanechi H., Saljoughi E. *et al.* // Journal of Water Process Engineering. 2022. V. 47. 102706. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.102706>
2. Liu Y., Wang J. // J. Membr. Sci. 2020. V. 596. P. 1016. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117591>
3. Harris J.E. // Polysulfone. Engineering Thermoplastics. CRC Press. 2020.
4. Kheiriah S., Asghari M., Afsari M. // Reviews in Chemical Engineering. 2018. V. 34. № 5. P. 657. doi:10.1515/revce-2017-0011
5. Serbanescu O.S., Voicu S.I., Thakur V.K. // Materials today chemistry. 2020. V. 17. 100302. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2020.100302>
6. Abdel-Karim A., Leaper S., Alberto M. *et al.* // Chemical Engineering Journal. 2018. V. 334. P. 789. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.10.069>
7. Лазарев С.И., Хорохорина И.В., Филимонова О.С. и др. // Вестник технологического университета. 2024. Т.27. №7. С. 62.
8. Ma Y., Shi F., Ma J. // Desalination. 2011. V. 272. №1–3. P. 51. doi:10.1016/j.desal.2010.12.054
9. Zhu J., Liao J., Jin W. *et al.* // Reactive and Functional Polymers. 2019. № 138. P.104. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2019.02.006>
10. Yu S., Zhua J., Liao J. *et al.* // Separation and Purification Technology. 2021. V. 257. 117874. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117874>
11. Belfer S., Fainchtein R., Purinson Y. *et al.* // Journal of Membrane Science. 2000. V. 172. P. 113–124. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)00316-1](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)00316-1)
12. Sinha M.K., Purkait M.K. // Journal of Membrane Science. 2013. V. 437 P. 7. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.03.003>
13. Лазарев С.И., Головин Ю.М., Хорохорина И.В. и др. // Исследования поверхностного ацетатцеллюлозного слоя в композиционных мембранах методом колебательной спектроскопии. Химическая физика. 2020. Т. 39. № 9. С. 80. DOI: 10.31857/S0207401X20090071
14. Drzewinski M.A. // Properties of sulfonated polysulfone ionomers. Amherst: University of Massachusetts. 1982. <https://doi.org/https://doi.org/10.7275/ahx7-wp52>
15. Naim R., Ismail A.F., Saidi H. *et al.* // Reg. Symp. on Membrane Science Technology. 2004. № 1. P. 21.
16. Snyder G., Liang G.L., Strauss H.L. *et al.* // Biophysical Journal. 1996. V. 71. P. 3186. [https://doi.org/10.1016/S0006-3495\(96\)79512-7](https://doi.org/10.1016/S0006-3495(96)79512-7)
17. Varga Z., Mihály J., Berényi S. *et al.* // Eur. Polym. 2013. V. 49. № 9. P. 2415. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2013.02.025>
18. Rozenberg M., Loewenschuss A., Marcus Y. // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 1998. V. 54. № 12. P. 1819. [https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(98\)00062-6](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(98)00062-6)
19. Reddy Polu A., Kumar R. // E-Journal of Chemistry. 2011. V. 8. P. 347. <https://doi.org/10.1155/2011/628790>
20. DuChanois R.M., Porter C.J., Violet C.E. *et al.* // Advanced Materials. 2021. V. 33. № 38. P. 2101312. <https://doi.org/10.1002/adma.202101312>
21. Kataoka T., Kidowaki M., Zhao C. *et al.* // The J. of Physical Chemistry B. 2006. V. 48. № 110. P. 24377. <https://doi.org/10.1021/jp0649246>

22. *Луговской А.А., Поплавский Ю.Л., Сердюков В.И. и др. // Оптика атмосферы и океана. 2011. Т. 24. № 5. С. 418.*
23. *Abou-Alkheer M.M., Oraby H., El-Hefnawy M. et al. // Sciences. 2015. № 5. P. 58.*
24. *Салахов М.Х., Камалова Д.И., Харинцев С.С. // Ученые записки Казанского государственного университета. Сер.: Физ.-мат. науки. 2005. Т. 147. № 2. С. 116.*
25. *Пейнтер П., Коулмен М., Кениг Дж. / Теория колебательной спектроскопии. Приложение к полимерным материалам. М. : Мир. 1986. 580 с.*
26. *Лазарев С.И., Головин Ю.М., Родионов Д.А. // Журнал физической химии. 2021. Т. 95. № 10. С. 1578.*

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 544

**МОДИФИЦИРОВАНИЕ ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА
ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В АВТОНОМНЫХ ИСТОЧНИКАХ ТОКА.
I. ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ
ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА**

© 2024 г. О. А. Княжева^{a,*}, А. В. Лавренов^a, О. В. Потапенко^a, О. А. Кохановская^a,
О. Н. Бакланова^a, М. В. Тренихин^a, В. Л. Юрпалов^a, А. Б. Арбузов^a,
О. В. Горбунова^a, И. В. Муромцев^a, Ю. Г. Малиновский^a

^aЦентр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН,
Нефтезаводская, 5, Омск, 644040 Россия
*e-mail: knyazheva@ihcp.ru

Поступила в редакцию 06.06.2024 г.

После доработки 29.11.2024 г.

Принята к публикации 04.12.2024 г.

Изучено влияние термической обработки в атмосфере диоксида углерода (900°C) и низкотемпературной графитизации (1500°C) на превращения в первичных частицах технического углерода N375. Методом просвечивающей электронной микроскопии показано, что при взаимодействии диоксида с углеродом в наружном слое первичных частиц происходит увеличение протяженности графеновых слоев от 0.96 до 1.28 нм. В то время как углерод внутренней первичной частицы преимущественно выгорает, что приводит к формированию микропор и росту удельной поверхности углеродного материала в 10 раз. Дальнейшая низкотемпературная графитизация окисленного технического углерода приводит к формированию в его структуре полиэдрических частиц, состоящих из протяженных графитоподобных нанокристаллитов с межслоевым расстоянием d_{002} 0.37–0.38 нм. Удельная поверхность полученных образцов достигает 216 м²/г, что в 2.5 больше, чем у исходного N375.

Ключевые слова: Технический углерод, первичная частица, окисление, низкотемпературная графитизация, межслоевое расстояние, графитоподобные нанопакеты

DOI: 10.31857/S0044185624060045, EDN: MQBXEC

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день графит служит основным анодным материалом, поскольку обладает высокой электропроводностью и слабо взаимодействует с катионами лития, что обеспечивает высокую емкость и быструю диффузию ионов в литий-ионных аккумуляторах. Однако теоретический предел гравиметрической зарядовой емкости графита накладывает ограничения на возможность создания на его основе более энергоемких устройств [1]. В связи с этим синтез новых графитоподобных материалов,

способных обеспечить повышение емкости традиционных электрохимических устройств, прежде всего металл-ионных аккумуляторов, является одной из приоритетных задач современной техники.

Одним их представителей углеродных материалов с графитоподобной структурой является технический углерод (ТУ). ТУ – это крупнотоннажный материал, используемый во многих промышленно важных областях: в производстве шин, резинотехнических изделий, пигментов, химических источников тока и др. [2]. При этом в работе [3] показано, что ТУ не может

быть использован в качестве анодного материала в металл-ионных аккумуляторах, вследствие низкой кулоновской эффективности и обратной удельной емкости.

Одним из ключевых факторов, оказывающих влияние на электрохимические характеристики ТУ, может быть строение первичной частицы. В зависимости от способа получения ТУ размеры первичной частицы варьируются в диапазоне от 20 до 250 нм. Известно [4–6], что первичная частица ТУ имеет глобулярную форму, включающую в себя ядро и оболочку. Основными структурными единицами в оболочке первичной частицы являются графитоподобные нанопакеты (домены), характеризующиеся протяженностью (L_a), толщиной (L_c), межслоевым расстоянием d_{002} , а также кривизной (извилистостью) графеновых слоев. В работах [5–7] показано, что внешняя оболочка частицы ТУ состоит из концентрически расположенных графитоподобных нанопакетов с L_a 1–3 нм и L_c 1–2 нм. Графитоподобные нанопакеты включают в себя от 3 до 5 разориентированных графеновых слоев с межслоевым расстоянием d_{002} 0.36–0.40 нм. От периферии внешней оболочки к ядру частицы плотность упаковки графитоподобных нанопакетов снижается, в то время как разупорядоченность графеновых слоев в нанопакетах возрастает. Ядро первичной частицы состоит из аморфного углерода, представленного в виде хаотично расположенных отдельных углеродных слоев с размерами менее 1 нм и с большим радиусом кривизны. Соотношение аморфного углерода к графитоподобным нанопакетам, а также параметры L_a , L_c и d_{002} могут в значительной степени оказывать влияние на физико-химические свойства ТУ [5].

На сегодняшний день разработано большое число способов регулирования доли аморфного углерода, упорядоченности структуры графитоподобных нанопакетов в первичной частице ТУ [8–20]. Одним из таких способов является газофазное окисление [8, 13, 14, 18–21]. В работах [8, 18] изучен процесс окисления ТУ марок Regal 250, Monarch 1300 и Printex 95 в кислородсодержащей газовой смеси при относительно низких температурах (400°–600°С). Авторами для изучения процесса окисления ТУ был использован метод просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) в сочетании с методами рентгенофазового анализа (РФА), рамановской спектроскопии и низкотемпературной адсорбции азота. Установлено, что в диапазоне температур 400°–600°С реакционная способность атомов углерода

в графеновых слоях увеличивается в следующей последовательности: базальные атомы углерода графеновых слоев в оболочке частицы < краевые атомы углерода графеновых слоев в оболочке частицы < углеродные слои в ядре частицы. Авторы отмечают, что в низкотемпературной области окисление краевых атомов углерода протекает с удалением межузельного атома углерода и поперечных ковалентных связей между графеновыми слоями. Это приводит с одной стороны к образованию множества микропор, являющихся дополнительными транспортными каналами для молекул кислорода и диоксида углерода, что увеличивает скорость окисления. С другой стороны окисление краевых атомов углерода способствует формированию реакционноспособных радикалов, взаимодействие между собой которых приводит к увеличению протяженности графеновых слоев внешней оболочки частицы. В результате окисления ТУ в диапазоне температур 400°–600°С молекулы кислорода диффундируют в объем частицы за счет взаимодействия с краевыми атомами углерода и окисляют углеродные слои (аморфный углерод). При этом внешняя оболочка первичной частицы преимущественно сохраняет форму, в то время как в ядре частицы образуются пустоты, за счет выгорания аморфного углерода.

Процесс окисления ТУ Printex 95 в высокотемпературной области (~800°С) в кислородсодержащей газовой смеси протекает преимущественно на поверхности первичных частиц [18]. В этом случае молекулы окислителя взаимодействуют как с краевыми атомами углерода и углеродных слоев, так и с базальными атомами углерода графеновых слоев внешней оболочки частицы [18]. Скорость окисления резко возрастает за счет преобразования базальных плоскостей в краевые участки графеновых слоев, формируя множество микропор. Окисление ТУ в высокотемпературной области приводит одновременно к уменьшению диаметра частицы и образованию пустот в ядре частицы. Удельная поверхность в результате окисления ТУ возрастает от 240 до 939 м²/г за счет увеличения доли микропор. Таким образом, в зависимости от выбранных температурных режимов окисления ТУ в кислородсодержащей газовой смеси можно регулировать избирательность окисления аморфного углерода в ядре или графеновых слоев графитоподобных нанопакетов во внешней оболочке частицы.

Для проведения окисления ТУ в высокотемпературной области (900°–1000°С) в качестве

окислителя используют также диоксид углерода [7, 14, 19–21]. В работе [21] было проведено окисление ТУ марки N330 диоксидом углерода в высокотемпературной области. По данным РФА была оценена относительная доля кристаллического и аморфного компонента в окисленных углеродных образцах. Авторами для точного расчета рентгеноструктурных параметров, в частности d_{002} и L_c , была использована операция деконволюции дифрактограммы для разделения пика (002) на две отдельные области аморфного углерода (less-developed crystalline carbon) и углерода с наибольшей степенью кристалличности (more-developed crystalline carbon). Показано, что на ранней стадии окисления ТУ (при потере массы углерода 15%) молекулы диоксида углерода взаимодействуют преимущественно с аморфным углеродом, что приводит к развитию пористой структуры за счет окисления (выгорания) углерода и формирования микропор. При продолжительном окислении (при потере массы углерода от 30–80%) молекулы окислителя взаимодействуют с углеродом с наибольшей степенью кристалличности. Это приводит к снижению протяженности L_a графеновых слоев в нанопакетах с 4.8 до 4.1 нм. В работах [14, 20] при использовании окисления ТУ диоксидом углерода в высокотемпературной области был получен анодный материал для натрий-ионных аккумуляторов с высокой обратимой емкостью 505 мАч/г при 50 мА/г.

Целью настоящего исследования является установление закономерностей влияния окисления диоксидом углерода и низкотемпературной графитизации на структурные преобразования в первичных частицах технического углерода с использованием комплекса физико-химических методов ПЭМ, РФА, рамановской спектроскопии, низкотемпературной адсорбции азота и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Выбор проведения низкотемпературной графитизации при 1500°C углеродных образцов обусловлен рассмотрением возможности повышения упорядоченности графеновых слоев в нанопакетах при сохранении межслоевого расстояния d_{002} на уровне исходного ТУ (~0.36–0.40 нм).

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объекта исследования был выбран ТУ N375.

Окисление ТУ было проведено в горизонтальной трубчатой печи при температуре 900°C в атмосфере диоксида углерода, подаваемого

с расходом 311 мл/мин в течение 280 и 560 мин. Была рассчитана потеря массы углерода η , %, по формуле:

$$\eta = \frac{m_n - m_k}{m_n} \cdot 100,$$

где m_n — масса образца до начала обработки, г, m_k — масса образца после обработки, г. Приготовлены углеродные образцы с потерей массы углерода 20 и 40 % мас.

Низкотемпературная графитизация углеродных образцов была проведена в атмосфере аргона при температуре 1500°C с выдержкой 1 ч. В табл. 1 представлены обозначения углеродных образцов в зависимости от параметров термической обработки.

Таблица 1. Обозначения углеродных образцов в зависимости от параметров термической обработки.

Образцы	Стадии термических обработок	
	Окисление CO ₂	Низкотемпературная графитизация
N375–0	–	–
N375–20	+	–
N375–40	+	–
N375–0–1500	–	+
N375–20–1500	+	+
N375–40–1500	+	+

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Рентгенофазовый анализ (РФА) был выполнен на порошковом рентгеновском дифрактометре D8 Advance, фирмы “Bruker” в Cu- k_α излучении. Длина волны 0.154 нм. Используются следующие режимы измерения: шаг сканирования – 0.02°, время накопления сигнала 1 сек/точке, напряжение и ток накала 40 кВ и 40 мА. Расчеты межплоскостных расстояний и размеров кристаллитов вдоль плоскости (002) проводились соответственно по формулам:

$$d_{002} = \frac{\lambda}{2 \cdot \sin \theta_{002}}, L_c = \frac{k \cdot \lambda}{B_{002} \cdot \cos \theta_{002}},$$

где λ — длина волны рентгеновского излучения $\text{Cu-}k_{\alpha}$ 0,154 нм, θ_{002} — положение рефлекса (002), °, k — численный коэффициент 0.89 для пика (002), определяемый размером частицы, B_{002} — полная ширина на половине высоты пика (002), рад.

Спектры рамановской спектроскопии были записаны на дисперсионном спектрометре DXR Smart Raman фирмы “Thermo Fisher Scientific”, снабженном приставкой для регистрации обратно рассеянного света, в диапазоне 52–3417 см^{-1} . Длина волны возбуждающего лазерного излучения 780 нм. Мощность лазера была 3 мВт. Время выдержки 60 с., число накопления спектров — 15. Обработку полученных спектров выполняли в программном пакете Omnic 7.3 согласно методике [21]. Согласно применяемой методике [22] выделяют 5 линий, составляющих спектры КРС углеродных материалов. В спектральной области 1560–1590 см^{-1} всегда проявляется G -линия, относящаяся к внутри плоскостным асимметричным валентным колебаниям связей $\text{C}=\text{C}$ симметрии E_{2g} . Данная полоса всегда проявляется в спектрах КРС графитов, имеющих кристаллическую структуру, и многих других углеродных материалов. В спектральной области 1290–1350 см^{-1} регистрируется $D1$ -линия, соответствующая внутри плоскостным симметричным валентным колебаниям связей $\text{C}=\text{C}$ симметрии A_{1g} , происхождение которой связывают с конечными размерами кристаллитов в графитах и различными дефектами графеновых слоев в углеродных материалах. В спектральной области 1595–1625 см^{-1} наблюдается $D2$ -линия, появление которой, как правило, связано с валентными колебаниями связей $\text{C}=\text{C}$ графеновых слоев на поверхности графитовых кристаллов. В спектральной области 1100 – 1210 см^{-1} появляется $D4$ — линия, характерная для валентных колебаний связей $\text{C}-\text{C}$ в полиено-подобных структурах. $D3$ — линия, регистрируемая в спектральной области 1450 – 1550 см^{-1} , приписывается аморфной составляющей сильно разупорядоченных углеродных материалов [23].

Исследование размера первичных частиц и структуры ТУ проводили методом ПЭМ с использованием просвечивающего электронного микроскопа высокого разрешения JEM 2100 “JEOL” (ускоряющее напряжение 200 кВ, разрешение по кристаллической решетке 0.14 нм. Анализ и компьютерную обработку электронно-микроскопических (ЭМ) изображений,

выполняли с использованием программы Digital Micrograph “Gatan”, а также методики Fast Fourier Transform (FFT) [24].

Характеристики пористой структуры исследуемых образцов были получены из анализа изотерм адсорбции-десорбции азота, измеренных при -195.97°C (77.4 K), на объемной вакуумной статической установке ASAP-2020, “Micrometrics”. Измерения изотермы адсорбции-десорбции азота проводили в области равновесных относительных давлений паров азота P/P_0 от 10^{-3} до 0.996. Расчет площади удельной поверхности по методу BET выполняли в интервале P/P_0 от 0.01 до 0.15. Значения адсорбционного объема пор определяли по адсорбции N_2 при P/P_0 0.990, принимая, что плотность адсорбата равна плотности жидкого азота. Методом BJH [25] определяли кривые распределения пор по размерам (КРПР) и рассчитывали из них средний размер пор (диаметр). Объем микропор определяли по сравнительному t -методу [26].

ЭПР-измерения выполнены при температуре 25°C на спектрометре Bruker EMX plus “Bruker”, работающем в X-диапазоне (9.6–9.7 ГГц), с резонатором ER 4105 DR при мощности микроволнового излучения 0.2 мВт, с частотой модуляции 100 кГц и амплитудами модуляции 4.0 Гс. Полученные ЭПР-спектры обрабатывали с применением программы Win EPR Processing, моделирование проводили в программе Win EPR Sim Fonia (ver. 1.2). Для количественного анализа использованы эталоны на основе ультрадисперсного алмаза (УДА) с числом спинов $1.44 \pm 0.1 \times 10^{16}$. При определении g -факторов применяли маркер Bruker ER 4119HS-2100 (“Bruker”, Германия) с паспортным значением g 1.9800 ± 0.0006 . Для записи ЭПР-спектров использовали навески массой 5 – 6 мг в кварцевых ампулах с внешним диаметром 5 мм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

1. Исследование структурных превращений первичных частицах технического углерода в результате окисления диоксидом углерода при 900°C

На рис. 1 и в табл. 2 представлены рентгеноструктурные характеристики (L_c , L_a , d_{002}) и дифрактограммы углеродных образцов.

Как видно на рис. 1 дифрактограммы углеродных образцов характеризуются

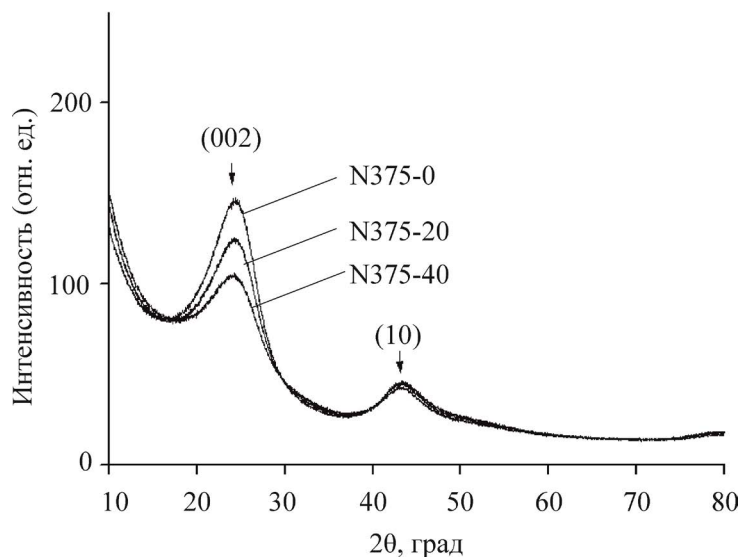


Рис. 1. Дифрактограммы углеродных образцов: N375-0, N375-20, N375-40.

присутствием пиков в области углов $2\Theta^\circ = 23 - 25$ и $2\Theta^\circ = 40 - 55$ серий рефлексов (002) и (10), где последний представляет собой семейство пиков {10 ℓ } 100, 101, 102. Расшифровка дифрактограмм показывает, что углеродные образцы представляют собой однофазные объекты, состоящие из гексагональной модификации графита. На дифрактограммах образцов N375-0, N375-20, N375-40 присутствуют пики (002) и (10) разной интенсивности, имеющие характерную ассиметричную форму (рис. 1). Это может быть связано как с малыми размерами графитоподобных нанопакетов (табл. 2), так и с наличием аморфного углерода [27].

Как показано в табл. 2 рентгеноструктурные характеристики L_c и L_a графитоподобных нанопакетов в первичных частицах образцов N375-20, N375-40 остаются на уровне образца N375-0. В результате окисления ТУ межслоевое расстояние d_{002} в графитоподобных нанопакетах снижается с 0.372 до 0.369 нм (табл. 2). Это может указывать

на уменьшение доли рентгеноаморфного углерода.

На рис. 2 и в табл. 3 представлены рамановские спектры и спектральные параметры, полученные математическим разложением рамановских спектров, записанных для образцов N375-0, N375-20, N375-40.

Как видно из рис. 2 в спектре образца N375-0 максимум полосы G расположен при 1535 см^{-1} . Сравнительный анализ рамановских спектров образца N375-0 с окисленными образцами

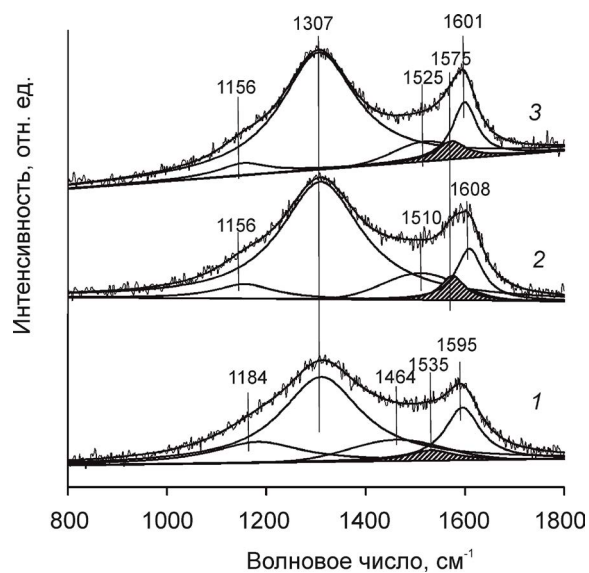


Рис. 2. Рамановские спектры образцов N375-0 (спектр 1), N375-20 (спектр 2), N375-40 (спектр 3).

Таблица 2. Рентгеноструктурные характеристики (L_c , L_a , d_{002}) углеродных образцов

Образцы	d_{002} , нм	L_c (002), нм	L_a (10), нм
N375-0	0.372	1.3	3.4
N375-20	0.370	1.3	3.4
N375-40	0.369	1.3	3.4

Таблица 3. Спектральные параметры, полученные математическим разложением рамановских спектров, записанных для углеродных образцов

Образцы	I_{D1}/I_G	I_{D3}/I_G
N375-0	14.1	2.7
N375-20	15.8	2.2
N375-40	17.1	1.6

N375-20, N375-40 показывает, что максимумы полос *G* в спектрах образцов N375-20, N375-40 смещаются в более высокочастотную область ~1575 см⁻¹ (рис. 2), значения которых близки для полосы *G* графита. Смещение максимумов полос *G* в высокочастотную область ~1575 см⁻¹ указывает на формирование более упорядоченного углерода.

В то же время соотношение площадей *D3* и *G* (I_{D3}/I_G), в окисленных образцах, существенно снижается с 2.7 (N375-0) до 1.6 (N375-40), что согласуется с данными [22].

Таким образом, по данным РФА и рамановской спектроскопии показано, что в результате окисления ТУ одновременно возрастает разупорядоченность графитоподобных нанопакетов и снижается доля аморфного углерода. Можно предположить, что в результате окисления происходит взаимодействие молекул диоксида углерода как с графеновыми слоями в нанопакетах в оболочке первичной частицы, так и с углеродными слоями в ядре первичной частицы.

На рис. 3 и в табл. 4 представлены экспериментальные изотермы адсорбции-десорбции, кривые распределения пор по размерам и основные характеристики пористой структуры для образцов N375-0, N375-20, N375-40.

Из рис. 3 видно, что формы изотерм адсорбции-десорбции азота для образцов N375-0, N375-20 и N375-40 подобны и адсорбционные ветви относятся к IV типу по классификации IUPAC. Наличие петли гистерезиса *H3* на изотермах в области высоких относительных давлений $P/P_0 > 0.85$ свидетельствует о присутствии преимущественно мезо- и макропор. Сравнение между собой полученных изотерм адсорбции-десорбции азота показывает, что основное отличие наблюдается лишь в увеличении количества адсорбированного азота при относительно низких давлениях $P/P_0 < 0.01$ у образцов N375-20 и N375-40. Это указывает, что окисление ТУ

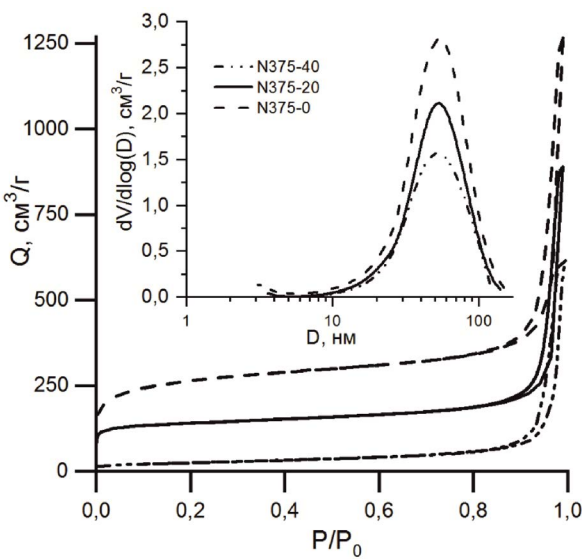


Рис. 3. Изотермы адсорбции-десорбции азота при 77 К на исследуемых углеродных образцах: N375-0, N375-20, N375-40. Вставка – КРПР ВЖН.

Таблица 4. Характеристики пористой структуры образцов N375-0, N375-20 и N375-40

Образцы	Удельная поверхность, м²/г	Суммарный объем пор, см³/г	Объем микропор, см³/г
N375-0	85	0.89	0.000
N375-20	529	1.37	0.156
N375-40	948	1.94	0.265

диоксидом углерода при температуре 900°С приводит к развитию пористой структуры за счет формирования объема микропор до 0.265 см³/г (табл. 4). Таким образом, полученные результаты низкотемпературной адсорбции азота не противоречат данным РФА и рамановской спектроскопии. Показано, что окисление ТУ диоксидом углерода в высокотемпературной области протекает в объеме первичной частицы при взаимодействии молекул окислителя как с графеновыми слоями в нанопакетах, так и с аморфным углеродом в ядре частице. Образование микропор, вероятно, связано, как показано в [8], с взаимодействием молекул диоксида углерода с базальными и краевыми атомами углерода, в результате удаления межузельного атома углерода.

Для исследования структурных преобразований в результате окисления ТУ диоксидом углерода был использован метод ПЭМ. На рис. 4, 5 представлены электронно-микроскопические изображения и фрагменты структуры графеновых слоев, в виде скелетонизированного изображения образцов N375-0, N375-20 и N375-40.

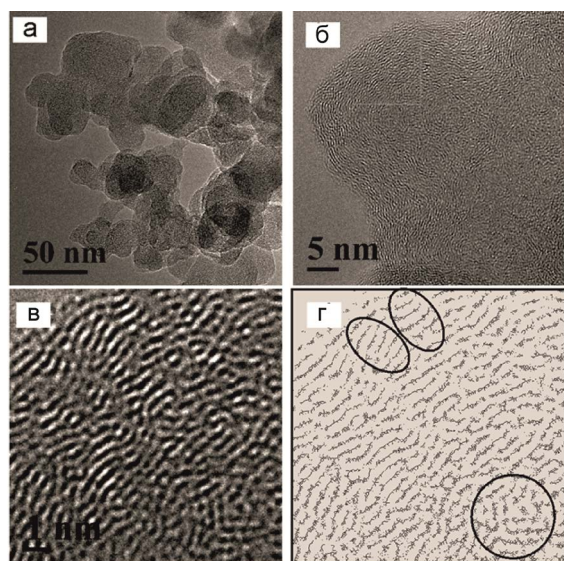


Рис. 4. а-г. Электронно-микроскопические изображения (а-с) и фрагмент структуры графеновых слоев, представленных в виде скелетонизированного изображения (д) образца N375-0.

Из анализа результатов, полученных методом ПЭМ, следует, что средний размер первичных частиц (глобул) в образце N375-0 (рис. 4) составляет 26 нм [27]. Оболочка первичных частиц представляет собой графеновые слои протяженностью 0.3–2.0 нм объединенные в графитоподобные нанопакеты. В оболочке нанопакеты располагаются концентрически, но при этом они радиально разориентированы на небольшие углы (овалы на рис. 4г). В центральной части (в ядре) первичных частиц наблюдаются беспорядочно ориентированные короткие и извилистые углеродные слои (круг на рис. 4 г). Четкой границы между ядром и оболочкой не наблюдается. Преобразование ПЭМ изображения в, так называемое, скелетонизированное изображение представлено на рис. 4г. Такое изображение позволяет подчеркнуть отдельные детали и особенности структуры графеновых слоев. Иными словами первичные частицы в образце N375-0 имеют классическую турбостратную структуру, в целом характерную для ТУ, как ранее было показано РФА и рамановской спектроскопией.

Первичные частицы образца N375-20 (рис. 5 а-в) в основном аналогичны частицам образца N375-0 за исключением некоторых особенностей. Анализируя ПЭМ-изображения, можно видеть то, что происходит окисление углеродных слоев в центральной части глобул. В то время как окисление исходного ТУ при потере

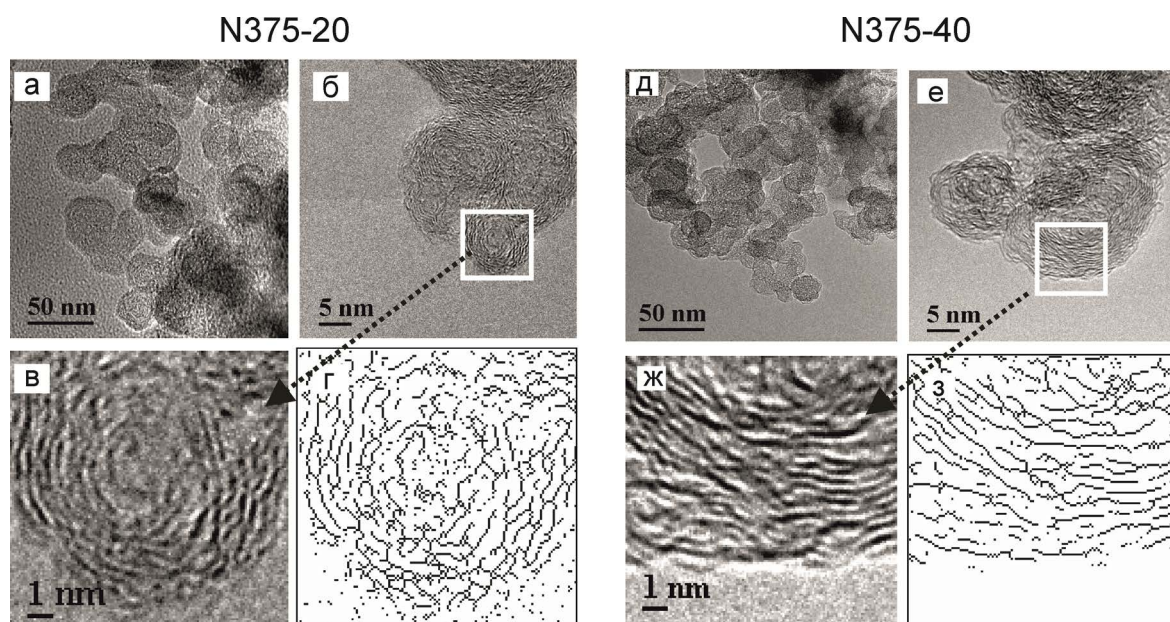


Рис. 5. а-з. Электронно-микроскопические изображения (а-в) и (д-ж), а также фрагменты структуры графеновых слоев, представленных в виде скелетонизированного изображения (г) и (з) N375-20 и N375-40 соответственно.

массы углерода 40% в образце N375-40 первичные частицы зачастую утрачивают глобулярную форму (рис. 5 д, з). В данном образце наблюдается возрастание протяженности графеновых слоев, а также наличие их большей взаимной параллельности в сравнении с образцом N375-0.

Для окисленных образцов наблюдается рост протяженности графеновых слоев. Средние значения протяженности составляют: N375-0 — 0.96 нм, N375-20 — 1.19 нм и N375-40 — 1.28 нм (рис. 6). Межслоевое расстояние d_{002} в графеновых нанопакетах образцов N375-0, N375-20 и N375-40 находится в диапазоне от 0.37 до 0.42 нм.

Таким образом, при сопоставлении данных ПЭМ с результатами РФА, рамановской спектроскопии и низкотемпературной адсорбции азота можно говорить, что окисление приводит к существенному изменению структуры углерода преимущественно в объеме частицы ТУ. Показано, что молекулы диоксида углерода взаимодействуют преимущественно с краевыми атомами углерода графеновых слоев оболочек и углеродными слоями центральной части глобул, что приводит к снижению потери массы углерода до 40% мас.

Кроме того, анализируя полученные результаты и литературные данные [8] можно предположить, что в процессе окисления ТУ происходит взаимодействие диоксида углерода с межузельными атомами углерода. Это, вероятно, приводит к образованию реакционноспособных радикалов, способных взаимодействовать между

собой, что приводит к увеличению протяженности графеновых слоев.

Для исследования парамагнитных свойств исходного ТУ и окисленных образцов был использован метод ЭПР. Ценность данного метода состоит в том, что он позволяет обнаружить неспаренные электроны даже при очень низкой концентрации в образцах, не разрушая и не видоизменяя их, и при этом характеризовать их энергетические состояния или локализацию [28]. На рис. 7 и в табл. 5 представлены ЭПР спектры и экспериментально определенные параметры ЭПР-спектров углеродных образцов.

Как показано на рис. 7 и в табл. 5 ЭПР-спектр образца N375-0 представляет собой слабовыраженный широкий сигнал ($g \sim 1.9900$, $\Delta H_{pp}(Lor) = 100$ Гс) с характерным для углеродного материала значением g -фактора $\sim 2.0 - 2.1$. Такой тип сигнала свидетельствует о наличии электронных парамагнитных дефектов в структуре разупорядоченного углерода [29, 30]. Помимо дефектов вклад в сигнал могут вносить иммобилизованные в углеродной матрице углеводородные радикалы — интермедиаты, формирующиеся в ходе синтеза и/или функционализации углеродного материала. Низкое значение g -фактора и значительная ширина линии, вероятно, связаны с наличием электроноакцепторных кислородсодержащих групп на поверхности материала [29, 30] либо в составе или окружении радикальных частиц.

Как видно из рис. 7 для окисленных образцов N375-20 и N375-40 ЭПР сигналы практически отсутствуют, либо крайне неинтенсивны, что указывает на удаление парамагнитных дефектов. Известно [31], что для технического углерода, обработанного при 1000°C в инертной среде, отсутствие ЭПР сигналов обусловлено разложением/рекомбинацией иммобилизованных радикалов и удалением парамагнитных дефектов в структуре углерода, сопряженным с началом процессов графитизации материала.

Таким образом, показано, что в результате окисления ТУ диоксидом углерода происходит удаление парамагнитных центров (дефекты и радикалы) в структуре углерода. Данные результаты не противоречат ранее выдвинутому предположению об образовании реакционноспособных радикалов за счет взаимодействия молекул диоксида углерода с дефектными атомами углерода. Такие радикалы могут выступать интермедиатами при формировании более протяженных графеновых слоев, в последних, в свою очередь, из-за отсутствия парамагнитных дефектов и проводящих электронов отсутствует какой-либо ЭПР-сигнал.

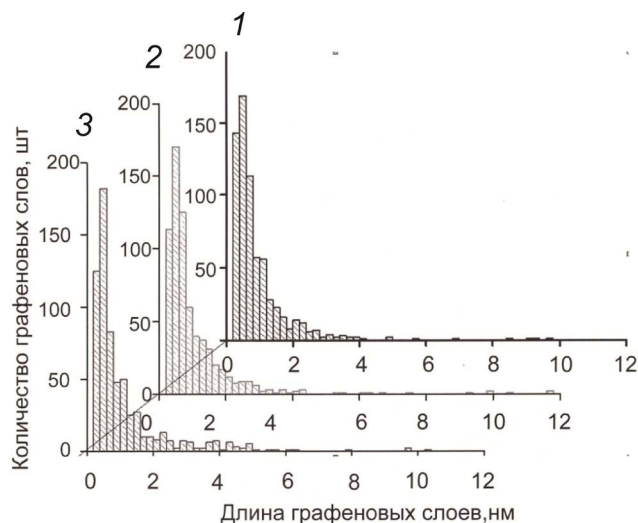


Рис. 6. Гистограммы протяженности графеновых слоев для образцов N375-0 (1), N375-20 (2) и N375-40 (3).

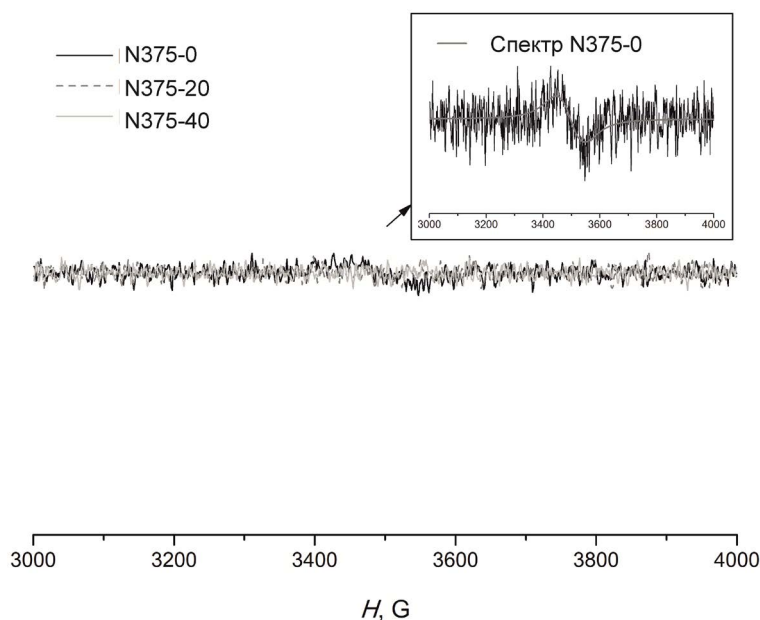


Рис. 7. ЭПР-спектры образцов N375-0, N375-20 и N375-40. Во врезке сопоставлены экспериментальный и расчетный ($g = 1.9900$, $\Delta H_{pp}(\text{Lor}) = 100$ G) спектр исходного N375-0.

Таблица 5. Экспериментально определенные параметры ЭПР-спектров углеродных образцов

Образцы	g -фактор	ΔH_{pp} , Гс	$S_{\text{пц}}$, 10^{18} спин/Г	A/B
N375-0	~ 1.9911	107	1.8	1.09
N375-20	—	—	—	—
N375-40	—	—	—	—

Таблица 6. Рентгеноструктурные параметры углеродных образцов

Образцы	d_{002} , нм	L_c (002), нм	L_a (10), нм
N375-0-1500	0.359	1.7	4.9
N375-20-1500	0.360	1.6	4.9
N375-40-1500	0.360	1.6	4.8

2. Исследование структурных превращений в первичных частицах технического углерода в результате низкотемпературной графитизации при 1500°C

ТУ до и после окисления был подвержен низкотемпературной графитизации для исследования степени кристалличности графеновых слоев в нанопакетах внешней оболочки первичных частиц. На рис. 8 и в табл. 6 представлены дифрактограммы и рентгеноструктурные параметры d_{002} , L_c , L_a для углеродных образцов.

По данным РФА показано, что углеродные образцы N375-0-1500, N375-20-1500, N375-40-1500 представляют собой однофазные объекты, состоящие из гексагональной модификации графита (рис. 8). При сравнительном анализе дифрактограмм видно, что низкотемпературная графитизация углеродных образцов при 1500°C

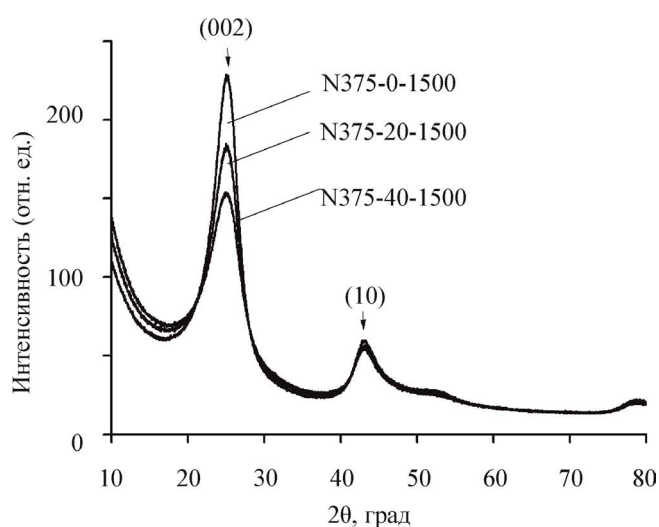


Рис. 8. Дифрактограммы углеродных образцов после низкотемпературной графитизации.

сопровождается увеличением интенсивности пика (002) в сравнении с исходным ТУ и углеродными образцами N375-20, N375-40 (рис. 1). Это указывает, что в процессе низкотемпературной графитизации наблюдается увеличение степени кристалличности углеродных образцов (рис. 8).

Как показано в табл. 6 низкотемпературная графитизация углеродных образцов N375-0, N375-20, N375-40 приводит к снижению межслоевого расстояния d_{002} с 0.372 – 0.370 до 0.360 – 0.359 нм и к увеличению L_c с 1.3 до 1.6 нм и L_a с 3.4 до 4.9 нм.

На рис. 9 и в табл. 7 представлены рамановские спектры и спектральные параметры, полученные математическим разложением рамановских спектров, записанных для образцов N375-0-1500, N375-20-1500, N375-40-1500.

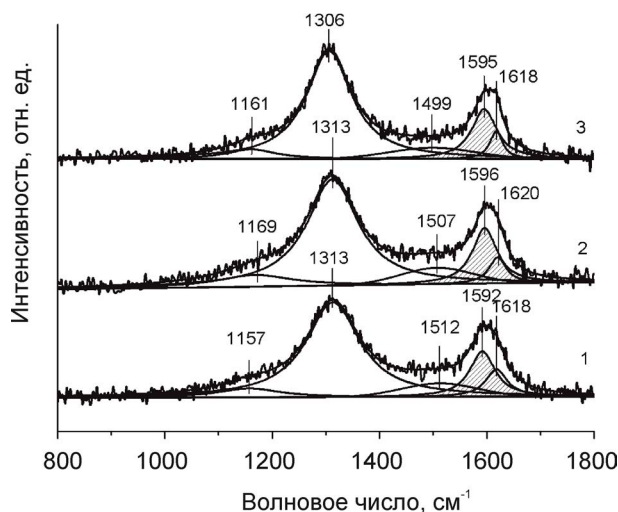


Рис. 9. Рамановские спектры образцов после низкотемпературной графитизации N375-0-1500 (1), N375-20-1500 (2), N375-40-1500 (3).

Таблица 7. Спектральные параметры, полученные математическим разложением рамановских спектров, записанных для углеродных образцов

Образцы	I_{D1}/I_G	I_{D3}/I_G
N375-0-1500	4.4	0.6
N375-20-1500	4.0	0.6
N375-40-1500	3.9	0.5

Как видно из рис. 9 в рамановских спектрах углеродных образцов N375-0-1500, N375-20-1500, N375-40-1500 после низкотемпературной графитизации максимум полосы G смещен в сторону высоких частот и составляет 1592 – 1595 см^{-1} .

По данным рамановской спектроскопии в процессе низкотемпературной графитизации исходного ТУ соотношение площадей I_{D1}/I_G и I_{D3}/I_G снижается с 14.1 (N375-0) до 4.4 (N375-0-1500) и с 2.7 (N375-0) до 0.6 (N375-0-1500) соответственно. Это указывает, что в процессе низкотемпературной графитизации ТУ возрастает упорядоченность графеновых слоев в нанопакетах, что согласуется с данными РФА.

При сопоставлении рис. 3 и рис. 10 видно, что низкотемпературная графитизация исходного ТУ N375 не оказывает влияние на пористую структуру. Характеристики удельной поверхности, суммарного объема пор остаются на уровне исходного ТУ N375 85–86 $\text{м}^2/\text{г}$ и 0.89–0.94 $\text{см}^3/\text{г}$ соответственно (табл. 8). В то время как резкий подъем изотерм характерный для окисленных образцов N375-20 и N375-40 (рис. 3) в области $P/P_0 < 0.01$ после стадии низкотемпературной графитизации образцов N375-20-1500 и N375-40-1500 исчезает (рис. 10). Это указывает на схлопывание/исчезновение микропор. Для всех графитизированных образцов на изотермах сохраняются петли гистерезиса в области

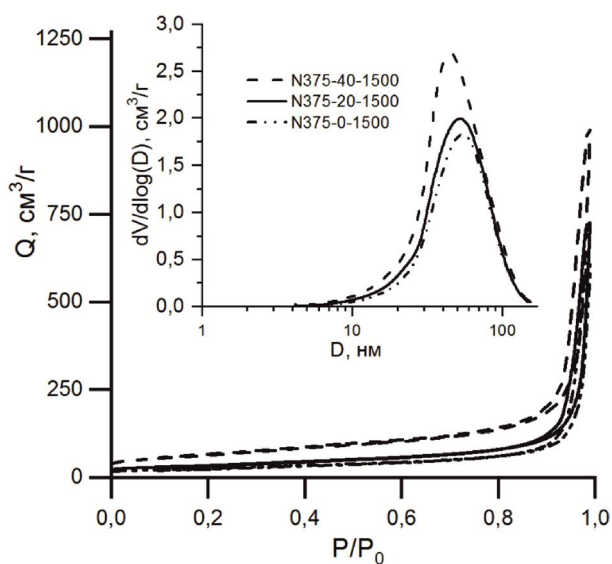


Рис. 10. Изотермы физической адсорбции-десорбции азота при 77 К на исследуемых углеродных образцах: N375-0-1500, N375-20-1500, N375-40-1500. Вставка – КРПР ВЖН.

Таблица 8. Характеристики пористой структуры образцов до и после термической обработки в среде диоксида углерода, и после высокотемпературной обработки

Образцы	Удельная поверхность, м ² /г	Суммарный объем пор, см ³ /г	Объем микропор, см ³ /г
N375-0-1500	86	0.94	0.00
N375-20-1500	118	1.12	0.00
N375-40-1500	216	1.54	0.00

$P/P_0 > 0,85$. КРПР образцов до и после графитизации, представленные во вставках рис. 3 и рис. 10, совпадают. Поэтому, можно сделать вывод, что низкотемпературная графитизация углеродных образцов N375-20 и N375-40 приводит к исчезновению микропор.

На рис. 11, 12 представлены электронно-микроскопические изображения и фрагменты структуры графеновых слоев, представленных в виде скелетонизированного изображения образцов N375-0-1500, N375-20-1500 и N375-40-1500.

В результате низкотемпературной графитизации ТУ N375 происходит формирование более протяженных графеновых слоев (рис. 11) в сравнении с окисленными образцами. Центральная часть частиц образца N375-0-1500 состоит из беспорядочно переплетенных извилистых

углеродных слоев (рис. 11 г). В образцах N375-20-1500 и N375-40-1500 происходит существенное выгорание структурно неупорядоченного углерода в ядре первичных частиц, что приводит к формированию полых многослойных частиц, в виде полиэдра, состоящего из графитоподобных нанокристаллитов с трехмерно-упорядоченной структурой (рис. 12). В графитоподобных нанокристаллитах образцов N375-0-1500, N375-20-1500 и N375-40-1500 межслоевое расстояние d_{002} уменьшается до 0.37–0.38 нм.

ЭПР-спектры серии образцов N375-0-1500, N375-20-1500 и N375-40-1500 после низкотемпературной графитизации сопоставлены на рис. 13а. Можно отметить, что для образцов N375-0-1500, N375-20-1500 и N375-40-1500 наблюдается интенсивный асимметричный сигнал Дайсоновской формы. Спектры углеродных образцов схожи, однако ширина линии, g -фактор и концентрация парамагнитных центров (ПЦ) в серии несколько варьируются (табл. 9). Такие изменения обусловлены различиями в структуре углеродных материалов, а также окружения детектируемых парамагнитных центров (ПЦ). Хорошо выраженный ЭПР-сигнал обусловлен формированием “стабильных” дефектов, а также началом процесса графитизации материала. ЭПР-сигнал может свидетельствовать как о формировании укрупненных частиц графита и, как следствие, росте числа и степени делокализации проводящих электронов [32], так и о появлении новых парамагнитных центров. При этом более чем на порядок возрастает концентрация ПЦ по сравнению с исходным образцом ТУ N375-0 (табл. 5). В ряду прокаленных при 1500°C образцов концентрация ПЦ также повышается с увеличением потери массы углерода с 20 до 40% мас, что также можно объяснить ростом удельной поверхности. Асимметрия сигнала (A/B в табл. 9) для образцов N375-0-1500 и N375-20-1500, близка, и соответствует Дайсоновской линии, тогда как для N375-40-1500 характерно снижение этого параметра, возможно, связанное с преобладанием в спектре сигнала новых ПЦ – дефектов в структуре – что также сопровождается снижением среднего g -фактора.

Более детальный анализ спектров с использованием моделирования и построения расчетных спектров (рис. 13а) позволяет выделить ключевые различия в серии образцов с различной потерей массы углерода. На рис. 13б и в табл. 10 приведены компоненты составляющих ЭПР-спектры сигналов (обозначены как $C1$, $C2$ и $C0'$) и их характеристики.

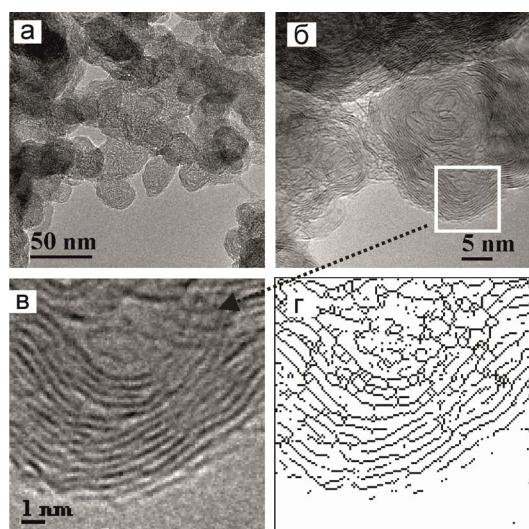


Рис. 11. а-г. Электронно-микроскопические изображения (а-в) и фрагмент структуры графеновых слоев, представленных в виде скелетонизированного изображения (г) образца N375-0-1500.

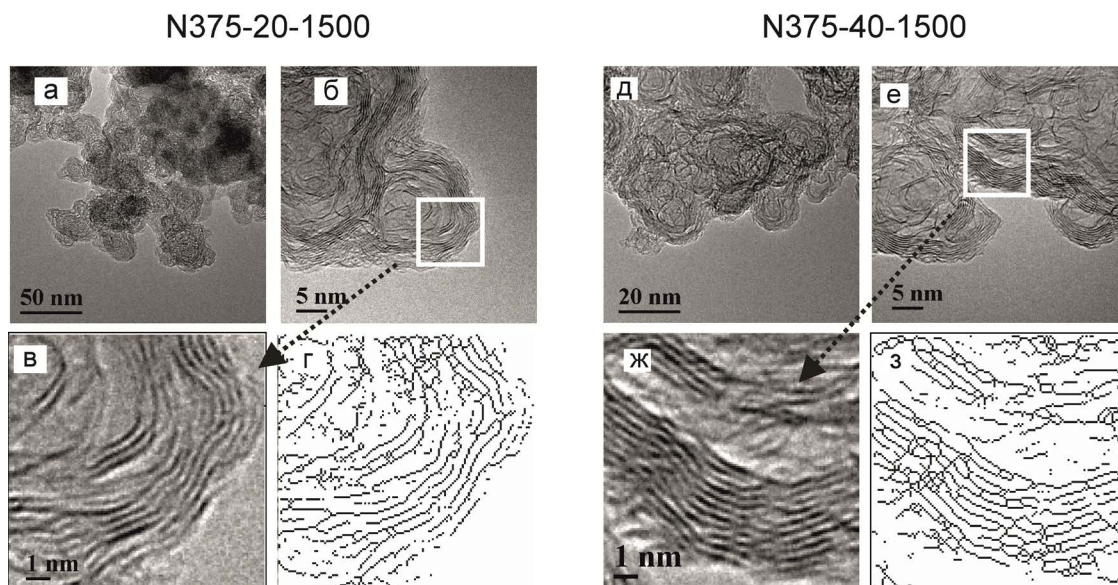


Рис. 12. Электронно-микроскопические изображения (а-в) и (д-ж), а также фрагменты структуры графеновых слоев, представленных в виде скелетонизированного изображения (г) и (з) образцов N375-20-1500 и N375-40-1500 соответственно.

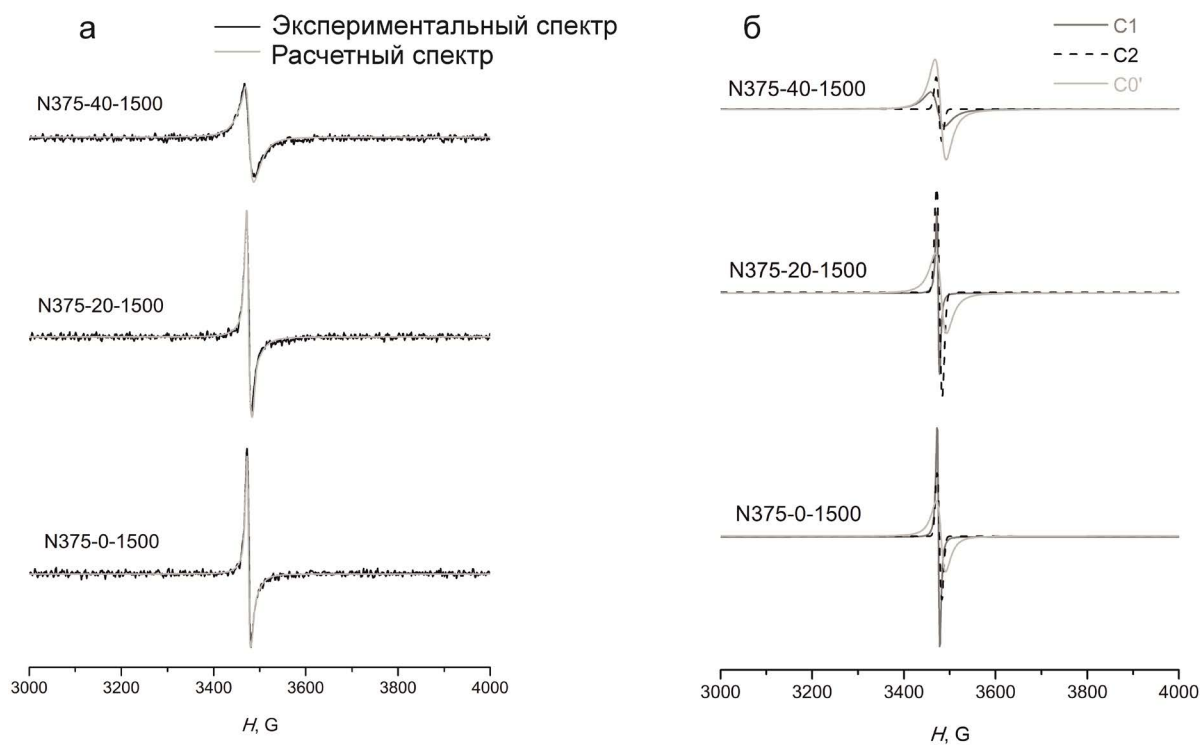


Рис. 13. Экспериментальные и расчетные ЭПР-спектры образцов, обработанных при 1500°C (а); составляющие компоненты расчетных спектров (б).

Таблица 9. Экспериментально определенные параметры ЭПР-спектров образцов, обработанных при 1500°C

Образцы	<i>g</i> -фактор	ΔH_{pp} , Гс	$S_{\text{пц}}$, 10 ¹⁸ спин/г	A/B
N375-0-1500	2.0012	8.8	16	1.69
N375-20-1500	2.0012	10.3	29	1.64
N375-40-1500	2.0007	~22	46	1.38

Таблица 10. Результаты моделирования ЭПР-спектров образцов N375-1500

Образцы	Сигнал	<i>g</i> -фактор	ΔH_{pp} , Гс	Тип линии	$S_{\text{пц}}$, 10 ¹⁸ спин/г
N375-0-1500	C1	2.0022	5.0	Лор	2.6
	C2	2.0010	10	Гаус	1.6
	C0'	1.9900	20	Лор	11.8
N375-20-1500	C1	2.0026	5.0	Лор	2.3
	C2	2.0010	12	Гаус	4.6
	C0'	1.9900	24	Лор	22.1
N375-40-1500	C1	2.0028	30	Лор	1.4
	C2	2.0010	12	Гаус	15.6
	C0'	1.9900	24	Лор	29

Сигнал C1 может быть отнесен к резонансу проводящих электронов, которые появляются вследствие формирования графитоподобных нанопакетов в составе ТУ. Компонент спектра C2 обычно относят к иммобилизованным в углеродной матрице макромолекулам-радикалам, которые в данном случае могут получаться за счет разрыва графеновых слоев “крекинга” ТУ с формированием стабилизированных радикалов. В свою очередь, параметры сигнала C0' характеризуются значением *g*-фактора, близким к исходному N375-0, однако ширина линии имеет более низкое значение, вероятно, в связи с меньшим количеством кислородсодержащих групп на поверхности, которые уширяют сигнал в исходном образце ТУ. Таким образом, компонент C0' может соответствовать локализованным и частично дelokализованным парамагнитным центрам (дефектам) в структуре ТУ. При низкотемпературной графитизации образца N375-40 процессы разрыва С–С-связей могут интенсифицироваться, приводя к образованию

большого числа парамагнитных дефектов (локализованных и краевых — в графеновых слоях).

Образцы N375-0-1500 и N375-20-1500 имеют схожий вид спектров и отличаются преимущественно общей концентрацией ПЦ. В то время как для образца N375-40-1500 в результате графитизации наблюдается образование менее упорядоченного по структуре материала, в котором, тем не менее, присутствуют более протяженные графеновые слои, что проявляется в увеличении ширины сигнала C1.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние окисления ТУ N375 диоксидом углерода при температуре 900°C на структурные превращения в первичных частицах методами низкотемпературной адсорбции азота, РФА рамановской спектроскопии, ПЭМ и ЭПР. По данным РФА и рамановской спектроскопии установлено, что в результате окисления первичных частиц ТУ возрастает разупорядоченность в графитоподобных нанопакетах и снижается доля аморфного углерода. Это указывает, что в результате окисления ТУ молекулы диоксида углерода вступают во взаимодействие как с графеновыми слоями в оболочке, так и с углеродными слоями в ядре первичных частиц. По данным низкотемпературной адсорбции азота окисление ТУ сопровождается образованием пор с размерами < 2 нм, что приводит к увеличению удельной поверхности от с 85 (исходный ТУ) до 948 м²/г. Методом ПЭМ показано, что в результате окисления ТУ первичные частицы сохраняют глобулярную форму. При этом происходит окисление углеродных слоев в центральной части глобул, что приводит к формированию полых структур. Методом ПЭМ обнаружено, что для окисленных образцов наблюдается рост протяженности графеновых слоев с 0.96 нм (исходный ТУ) до 1.28 нм. Межслоевое расстояние d_{002} в графеновых нанопакетах образцов N375-0, N375-20 и N375-40 находится в диапазоне от 0.37 до 0.42 нм. Методом ЭПР обнаружено, что окисление первичных частиц способствует исчезновению сигналов, характерных для электронных парамагнитных дефектов в ТУ.

В результате низкотемпературной графитизации ТУ N375 в ядре первичной частицы формируются беспорядочно переплетенные извилистые углеродные слои, в то время как в оболочке частицы происходит формирование протяженных графеновых слоев, обладающих сопряженными проводящими электронами. Показано, что низкотемпературная графитизация

окисленных образцов приводит к формированию полых многослойных частиц, имеющих вид полиэдра, состоящего из графитоподобных нанокристаллитов. Методом ЭПР установлено, что низкотемпературная графитизация образца N375-40 способствует к интенсификации разрыва С—С-связей с образованием большего числа электронных парамагнитных дефектов, локализованных преимущественно на краевых атомах углерода в графеновых слоях.

Оценка электрохимических свойств полученных углеродных материалов будет представлена в следующем сообщении.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект FWUR-2024-0039).

Исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Национальный центр исследования катализаторов” и Омского регионального ЦКП СО РАН.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность Д.Ю. Кропачеву за проведение низкотемпературной графитизации углеродных образцов в инертной среде.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Елецкий А.В., Зицерман В.Ю., Кобзев Г.А. // Теплофизика высоких температур. 2015. Т. 53. С. 117–140.
2. Donnet J.B., Bansal R.C., Wang M.J. // Carbon black: science and technology. New York: Marcel Dekker IN C. 1993. 461 p.
3. Nam K.-H., Chae K. H., Choi J.-H., Jeon K.-J., Park C.-M. // Chemical Engineering Journal. 2021. V. 417. P. 129242.
4. Ban S., Malek K., Huang C., Liu. Z. // Carbon. 2011. V. 49. P. 3362–3370.
5. Pawlyta M., Rouzaud J.-N., Duber. S. // Carbon. 2015. V. 84. P. 479–490.
6. Khodabakhshi S., Fulvio P.F., Andreoli E. // Carbon. 2020. V. 162. P. 604–649.
7. Trenikhin M. V. // Fullerenes, nanotubes and carbon nanostructures. 2020. V. 28. P. 418–424.
8. Gaddam C.K., Vander Wal R.L., Chen X., Yezerets A., Kamasamudram K. // Carbon. 2016. V. 98. P. 545–556.
9. Gharpure A., Vander Wal R.L. // Carbon. 2023. V. 209. P. 118010.
10. Choi G.B., Kim Y.-A., Hong D., Choi Y. et al. // Carbon. 2023. V. 205. P. 444–453.
11. Meng Z., Yang D., Yan Y. // Therm Anal Calorim. 2014. V. 118. P. 551–559.
12. Fan C., Dong Y., Liu Y., Zhang L. et al. // Carbon. 2020. V. 160. P. 328–334.
13. Fan C., Liu Y., Zhu J., Wang L., Chen X. et al. // RSC Adv. 2019. V. 9. P. 29779–29783.
14. Xiao W., Sun Q., Liu J., Xiao B. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2020. V.12. P. 37116–37127.
15. Dwivedi C., Manjare S., Rajan S.K., Singh M. // Surfaces and Interfaces. 2023. V. 42. P. 103324.
16. Kang D.-S., Kim B.-J., Lee K.-J., Kim S.-H. et al. // Carbon Letters. 2013. V. 14. P. 55–57.
17. Seo S.W., Ahn W.J., Kang S.C., Im J.S. // Inorganic Chemistry Communications. 2023. V. 151. P. 110571.
18. Kelesidis G.A., Rossi N., Pratsinis S.E. // Carbon. 2022. V. 197. P. 334–340.
19. Lee S.-M., Roh J.-S. // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. 2020. V. 28. P. 808–814.
20. Xiao W., Sun Q., Liu J., Xiao B. et al. // Nano Research. 2017. V. 10. P. 4378–4387.
21. Lee S.-M., Lee S.-H., Roh J.-S. // Crystals. 2021. V. 11. P. 153.
22. Sadezky A., Muckenhuber H., Grothe H., Niessner R., Pöschl U. // Carbon. 2005. V. 43. P. 1731–1742.
23. Ferrari A.C. // Solid State Communications. 2007. V. 143. P. 47–57.
24. Zhu W., Miser D.E., Chan W.G., Hajaligol M.R. // Carbon. 2004. V. 42. P. 1841–1845.
25. Barrett E.P., Joiner L.G., Halenda P.H. // J. Am. Chem. Soc. 1951. V. 73. P. 373–380.
26. Gregg S.J., Sing K.S. Adsorption. Surface and Porosity. London: Academic Press Inc. LT D. 1967.
27. Baklanova O.N., Knyazheva O.A., Lavrenov A.V., Drozdov V.A., Trenikhin M.V., Arbutov A.B., Kuznetsova Yu. V., Rempel A.A. // Microporous and Mesoporous Materials. 2019. V. 279. P. 193–200.
28. Ciri L., Sienkiewicz A., Nafradi B., Mioni M. et al. // Phys. Status Solidi B. 2009. V. 246. P. 2558–2562.
29. Ottaviani M. F., Mazzeo R. // Microporous and Mesoporous Materials. 2011. V. 141. P. 61–68.
30. Kausteklis J., Cevc P., Arčon D., Nasi L. et al. // Physical Review B. 2011. V. 84. P. 125406.
31. Mironenko R.M., Belskaya O.B., Raiskaya E.A., Arbutov A.B., Kokhanovskaya O.A., Knyazheva O.A., Yurpalov V.L., Gulyaeva T.I., Trenikhin M.V., Likholobov V.A. // Catalysis Letters. 2024. V. 154. P. 5396–5415.
32. Ottaviani M. F., Mazzeo R. // Microporous and Mesoporous Materials. 2011. V. 141. P. 61–68.

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 544

**РЕЛАКСАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК СТИРОЛ-АЛКИЛ(МЕТ)
АКРИЛОВЫХ ЛАТЕКСНЫХ СОПОЛИМЕРОВ В ЗАВИСИМОСТИ
ОТ ФТАЛОЦИАНИНОВОГО МОДИФИКАТОРА И СВОЙСТВ ЧАСТИЦ
ЛАТЕКСОВ**

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

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

Поступила в редакцию 15.10.2024 г.

После доработки 29.11.2024 г.

Принята к публикации 03.12.2024 г.

Методом динамической механической релаксационной спектроскопии исследованы физико-механические свойства пленкообразующих стирол-алкил(мет)акриловых латексных сополимеров в зависимости от свойств частиц латексов. Установлен рост интенсивности релаксационной подвижности макроцепей латексного полимера с уменьшением размера частиц и гидрофобности их поверхности, что сопровождается снижением температуры стеклования полимера, соответствующей максимуму интенсивности α -релаксации. При модификации латексного полимера водорастворимым фталоцианином обнаружено увеличение температуры стеклования и интенсивности максимума α -релаксации в результате нарушения релаксационной однородности полимерного материала при локализации модификатора на поверхности латексных частиц в межчастичных областях пленок. Локализация фталоцианина на полимерной поверхности подтверждается данными флуоресцентной спектроскопии, свидетельствующими о появлении флуоресценции в модифицированном полимере и ее отсутствие у самого модификатора.

Ключевые слова: водорастворимый фталоцианин, акриловые эластомеры, межчастичные области пленок, интенсивность α -релаксации, частота колебательного процесса, флуоресценция, упругость/эластичность

DOI: 10.31857/S0044185624060059, EDN: MQAPAA

ВВЕДЕНИЕ

Одним из перспективных направлений исследований по улучшению свойств латексного полимера является направленное регулирование внутренней структуры коллоидных частиц латекса без изменения или с незначительным изменением его состава, а также установление связи между структурой частиц и свойствами латексов и их полимеров.

Морфология и структура полимерных частиц (50–500 нм) формируется в процессе латексной полимеризации, когда образующиеся

макромолекулы подвижны ввиду наличия в них мономера, концентрация которого определяется условиями термодинамического равновесия, и содержанием мономера в реакционной системе. Граница раздела фаз, на которой образуются макромолекулы в частицах, и далее сами частицы, является важным фактором для конформации полимерных молекул, их упаковки и топографического распределения под влиянием сил, действующих на этой границе (дисперсионных, полярных, химических).

Латексная полимеризация начинается с зарождения полимерно-мономерных частиц

(ПМЧ) в водной фазе. Зонами их зарождения могут быть мицеллы эмульгатора [1]; молекулярный раствор мономера в воде [2, 3]; микрокапли мономера [4]. Это зависит от молекулярной растворимости мономера, ее соотношения с коллоидной растворимостью в мицеллах эмульгатора, типа эмульгатора и инициатора, интенсивности гидродинамического воздействия на реакционную систему. По мере роста ПМЧ в зависимости от природы мономера, рецептуры и способа проведения процесса, в них могут происходить различные физико-химические изменения в ориентации макромолекул, разделение и обращение фаз, образование между ними переходных слоев, флоктуация первых частиц, гетерофлоктуация, коалесценция. В результате таких изменений имеет место формирование структуры частиц конечного латекса.

Эти вопросы особенно актуальны в случае алкил(мет)акриловых мономеров, которые характеризуются растворимостью в водной фазе, что определяет зарождение полимерно-мономерных частиц (ПМЧ) в водной фазе и механизм процесса полимеризации в зависимости от ее величины.

Структура полимера определяется реакционной способностью выбранных мономеров и их относительной растворимостью в воде [5, 6]. Обычно метод эмульсионной полимеризации приводит к образованию статистического сополимера. Однако, используя своеобразие процесса образования макромолекул в латексных системах, можно регулировать структуру полимера и морфологию частиц и, таким образом, влиять на свойства латексных пленок, не изменяя состава исходных компонентов. Этого можно достичь варьированием последовательности введения в реакцию мономеров или их сочетаний, одной из которых является полимеризация мономеров на уже сформированных частицах затравочного латекса, так называемый затравочный метод эмульсионной полимеризации [5, 6].

Повышенный интерес к алкил(мет)акриловым латексам вызван их пленкообразующими свойствами. Для получения латексов используются композиции, состоящие из нескольких мономеров. Состав композиций определяет физико-химические, адгезионные, эксплуатационные, декоративные свойства латексных полимеров.

Эффект мономерного состава латексного полимера определяет температуру его пленкообразования и размер формирующихся латексных частиц в процессе их формирования. Акриловые мономеры широко используются при синтезе

пленкообразующих полимерных материалов благодаря низким температурам их пленкообразования.

Эмульсионная полимеризация акриловых мономеров в водной фазе характеризуется образованием полимерных частиц в ходе присоединения на первой стадии молекул мономера к радикальной молекуле водорастворимого инициатора процесса, и затем к радикальному концу макроцепи в водной фазе или уже с участием в объеме полимерной частицы.

Формирование первичных частиц дисперсии зависит от гидрофильно-гидрофобных свойств мономера/полимера (их водорастворимости). Так, растворимость одного из распространенных акриловых мономеров (метилметакрилата) составляет 1,5%, а такие акрилаты, как мет/акриловые кислоты, полностью растворяются в теплой воде.

Концентрация инициатора и поверхностно-активных веществ, используемых в процессе полимеризации, определяет размер частиц и устойчивость образующихся полимерных латексных частиц.

Большие площади поверхности и большее отношение поверхности к объему, что характерно при полимеризации с участием латексных частиц, обычно повышают скорость процесса из-за большей реакционной поверхности, а также приводят к значительному влиянию свойств поверхности на их структуру [7–10]. Дисперсность материалов является ключевым фактором для поверхностных эффектов.

В настоящей работе проводилось исследование структуры свободных стирол-алкил(мет)акриловых латексных сополимерных пленок с привлечением метода динамической механической релаксационной спектроскопии (ДМРС), в основе которого лежит анализ релаксационной структуры полимера. Исследовано влияние размера частиц латекса, коррелирующего с растворимостью мономеров в водной фазе (гидрофильно-гидрофобными свойствами мономеров/полимеров), на интенсивность диссипативных процессов, протекающих в полимерах в области температур от -150 до $+50^{\circ}\text{C}$, а также влияние этих параметров на температурную зависимость частоты затухающего колебательного процесса в полимерах с целью выяснения их упругих, высокоэластичных свойств.

В прикладном отношении для придания латексному полимеру тех или иных специфических свойств его модифицируют с целью создания полимерной композиции с требуемыми свойствами.

Полимерные композиции с высокополярными модификаторами представляют интерес с позиции создания новых функциональных материалов, сочетающих свойства полимерной матрицы и модификатора. В частности, фталоцианины/фталоцианинаты могут быть использованы в опто- и электронной промышленности для создания новых функционализированных поверхностных слоев и пленок и др. [11–12].

Модификация латексных акрилатных полимеров ионным карбоксилированным фталоцианином часто сопровождается образованием слабо упорядоченных очаговых кристаллических включений различной морфологии и структуры [12], что в ряде случаев понижает функциональные свойства формируемых композитов. Вместе с тем, в работах [13–14] показана возможность модификации латексных акрилатных полимеров ионным карбоксилированным фталоцианином без образования очаговых кристаллических включений. При этом модифицированная полимерная пленка проявляет люминесцентные свойства.

С использованием методов Фурье- и ИК-спектроскопии показано изменение контура полос поглощения, ответственных за образование водородных связей в результате взаимодействия карбоксильных групп модификатора и полимера [13, 15, 16].

Согласно данным оптической микроскопии и Раман спектроскопии установлено равномерное распределение ионного карбоксилированного фталоцианина в латексном полимере с комнатной температурой стеклования, который не удаляется из пленки при ее выдерживании в воде, что указывает на локализацию модификатора в латексном полимере [13].

С привлечением атомно-силовой микроскопии (АСМ) была изучена наноморфология поверхности пленок, модифицированных ионным карбоксилированным модификатором [17, 18]. Для высокоэластичного полимера с температурой пленкообразования ниже 5°C пленкообразование на его основе осуществляется в результате полной коалесценции частиц. Поверхность таких пленок характеризуется высокой гладкостью, что свидетельствует об объемном распределении модификатора в латексном полимере.

В случае полимера с более высокой температурой пленкообразования вплоть до комнатных температур обнаружена потеря гладкости поверхности, топографическая картина которой

свидетельствует о гексагональной упаковке латексных частиц и распределении модификатора в межчастичных областях пленки.

В работах [15, 16] изучен эффект ионного карбоксилированного фталоцианина на диссипативные процессы в латексных алкил(мет)акрилатных сополимерах с температурой стеклования 5 и 8°C, который проявляется в увеличении подвижности релаксационной структуры и росте упругости полимера.

В настоящей работе с привлечением метода динамической механической релаксационной спектроскопии изучено влияние водорастворимого фталоцианината (тетранатриевой соли медь (II) – фталоцианин-тетрасульфониевой кислоты) на релаксационную структуру стирол-алкил(мет)акриловых сополимеров с учетом полимеризационных особенностей их формирования. Фталоцианинат вводился в систему на стадии приготовления полимерной композиции. Изучена температурная зависимость частоты затухающего колебательного процесса в области температуры стеклования немодифицированного и модифицированного полимеров с учетом взаимодействия полимер-фталоцианинат с целью выяснения влияния размера и гидрофобности поверхности свободных латексных частиц, а также роли модификатора на высокоэластичные свойства полимера.

С привлечением метода флуоресцентной спектроскопии и учетом спектральных данных Раман спектроскопии проводится анализ взаимодействия полимеров с фталоцианиновым модификатором и его распределении в межчастичных областях полимерных пленок, на основании которого дается объяснение особенностей протекания диссипативных процессов в его присутствии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве латексных пленкообразователей использовали карбоксилсодержащие латексные сополимеры стирола с алкил(мет)акрилатами (в том числе, метилметакрилат, бутилакрилат, метакриловая кислота) с температурой стеклования 5, 5 и 15°C, далее именуемые как полимер (A1₅, A2₅, A3₁₅) соответственно. Наименование исследуемых полимеров содержит информацию о их температуре стеклования.

В качестве водорастворимого фталоцианината использовали тетранатриевую соль медь (II)-фталоцианин-тетрасульфониевой кислоты с концентрацией 0.1 ммоль/л, водорастворимость которой обусловлена наличием сульфатированных концевых групп.

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

Для выяснения релаксационной структуры латексных полимерных пленок и покрытий и ее изменения в присутствии фталоцианинатового модификатора был привлечен метод ДМРС, в основе которого лежит возможность анализа высокоэластичности и релаксационного поведения полимера [19–21].

Для выяснения особенностей протекания диссипативных процессов в данном полимере, не модифицированном и модифицированном фталоцианинатовым, исследовались спектры внутреннего трения $\lambda = f(T, ^\circ\text{C})$ в интервале температур от -150°C до $+50^\circ\text{C}$ в режиме свободных затухающих крутильных колебаний при частоте $\nu \approx 1$ Гц.

Спектры комбинационного рассеяния (КР) получены на спектрометре inVia Reflex (фирмы Renishaw) в области $100\text{--}3600\text{ см}^{-1}$. Для регистрации спектров в качестве источника излучения использовался He-Ne лазер с длиной волны 633 нм. Лазерное излучение фокусировалось на образец при помощи 50х объектива (диаметр пятна возбуждения 2 мкм). Мощность излучения составляла менее 0,3 мВт.

Электронные спектры поглощения были получены на спектрофотометре Jasco V-770 в диапазоне 250–900 нм в прямоугольных кварцевых кюветах Hellma QS с оптическим путем 10 мм при комнатной температуре.

Спектры флуоресценции были получены на спектрофлуориметре Jasco FP-8300 в прямоугольных кварцевых кюветах Hellma QS с оптическим путем 10 мм при комнатной температуре. Для возбуждения флуоресценции образцов использовалась длина волны 625 нм, ширина щелей возбуждения и эмиссии составляла 10 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 представлены физико-химические свойства исследованных латексов и полимеров на их основе.

С целью выяснения влияния полимеризационных особенностей для полимерных латексов, представленных в табл. 1, на структуру латексных полимерных пленок и ее изменения в присутствии водорастворимого фталоцианинатового модификатора был привлечен метод ДМРС, в основе которого лежит возможность анализа высокоэластичности и релаксационного поведения полимера [19–21].

Таблица 1. Физико-химические свойства латексных полимеров

Латекс	Размер частиц, нм	Суммарная растворимость мономеров в воде*, %	Температура стеклования, $^\circ\text{C}$
A1 ₅	50	0.56	5
A2 ₅	100	0.56	5
A3 ₁₆	100–150	0.47	15

* Расчет проведен с учетом сомономерного состава латексов и индивидуальной растворимости мономеров [5, 6].

Метод ДМРС основан на том, что особенность строения полимера обусловлена наличием двух видов структурных элементов (звеньев цепей и самих цепей), значительно различающихся подвижностью [19, 20]. В случае высокоэластичного полимера это проявляется в перегруппировке звеньев, т.е. изменении конформации цепей при изменении температуры. Отсюда следует, что анализ релаксационной подвижности звеньев цепей и/или самих цепей с привлечением метода релаксационной спектроскопии может дать представление о структуре образующихся частиц и полимера до и после их модификации.

На основании анализа интенсивности диссипативных потерь и частоты упругих колебаний можно описать эффект модификатора на релаксационные характеристики и упругие свойства полимерного материала. Особый интерес представляет область температуры стеклования, анализ изменения которой дает представление об эффекте фталоцианината на неупругие свойства полимера.

На рис. 1 (а, б) представлены температурные зависимости спектров внутреннего трения λ (а) и частоты затухающего колебательного процесса ν (б), возбуждаемого во всех трех исследованных высокоэластичных сополимерах.

Полученные экспериментальные зависимости показывают, что в интервале температур от -150° до $+50^\circ\text{C}$ присутствует несколько локальных диссипативных процессов, расположенных в разных температурных интервалах и имеющих различную интенсивность λ_{imax} , наиболее четко выраженных в случае менее эластичного полимера A3₁₆.

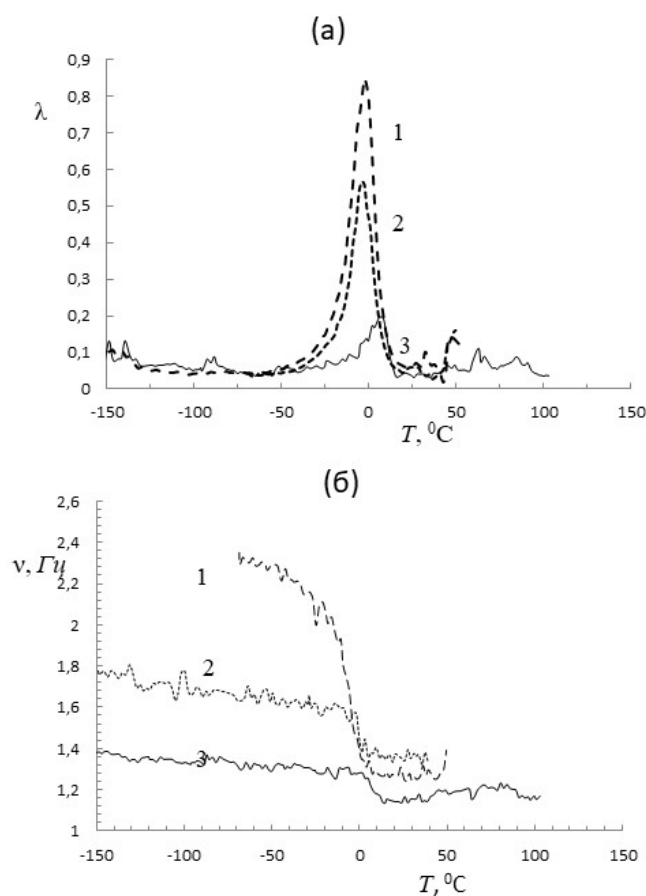


Рис. 1. Температурные зависимости спектров внутреннего трения λ (а) и частоты затухающего колебательного процесса ν (б), возбуждаемого в высокоэластичных сополимерах: 1 – A_{15} , 2 – A_{25} , 3 – A_{35} .

В случае полимеров A_{15} и A_{25} диссипативных процессов при отрицательных температурах практически не обнаружено из-за их высокой эластичности.

Два низкотемпературных процесса в полимере A_{35} имеют слабую интенсивность потерь μ_c -процесса и μ_{LDA} -процесса (рис. 1а) и проявляются в температурных областях от -140° до -130°C и -100° до -80°C соответственно.

Дальнейшее повышение температуры приводит к появлению на спектре $\lambda = f(T)$ крайне слабовыраженного диссипативного μ_h -процесса в интервале температур от -80° до -50°C , возникновение которого может быть связано с наличием в структуре полимера определенного количества связанной молекулярной воды [22–25].

Наличие воды в структуре различных полимеров подтверждается данными оптических и диэлектрических потерь, а также

исследованиями ИК-спектров воды при нормальном давлении [23, 24]. Не останавливаясь подробно на этом вопросе, можно отметить, что исследование возможных кластерных форм воды показало ее наличие при температуре ниже 273K в структуре полимера в виде нескольких форм: гексагональной кристаллической формы J_h ; кубической кристаллической формы J_c и аморфной или стеклообразной фазы J_{LDA} .

Для всех трех локальных диссипативных процессов характерен положительный дефект модуля, т.е. $\Delta G_{J_c} > 0$; $\Delta G_{J_h} > 0$; $\Delta G_{J_{LDA}} > 0$ [25], что определяет механизм диссипативных потерь как фазовый, связанный с определенными кристаллическими структурно-кинетическими подсистемами, подвижность элементов которых и определяет появление пика потерь на спектре внутреннего трения.

Сопоставление максимумов интенсивности диссипативных процессов в области температуры стеклования во всех трех полимерах показывает ее увеличение с уменьшением размера латексных частиц и гидрофобности полимера, что может указывать на рост подвижности макроцепей с увеличением высокоэластичности полимера. Значение $\lambda_{\max}$ снижается в ряду A_{15} , A_{25} , A_{35} от 0.85; 0.55; до 0.22 соответственно. При этом ощутимый сдвиг температуры, соответствующей максимуму интенсивности процессов, наблюдается лишь для полимера A_{101} . Температура составляет -2.6 ; -2.75 ; 2.61°C для A_{15} , A_{25} , A_{35} соответственно.

Следует отметить тот факт, что при близких гидрофильно-гидрофобных свойствах полимеров A_{15} и A_{25} наблюдается ощутимое различие в максимуме интенсивности диссипативных процессов, что можно связать исключительно с размером латексных частиц.

Сопоставление максимума интенсивности диссипативных процессов в полимерах A_{25} и A_{35} , которые характеризуются близким размером частиц, показывает определяющую роль гидрофильно-гидрофобных свойств в его проявлении.

Самый высокотемпературный диссипативный процесс проявляется при температурах от $+45^{\circ}$ до $+55^{\circ}\text{C}$, природа которого пока остается недостаточно ясной.

Спад кривых температурно-частотных зависимостей характеризует дефект модуля упругости полимера и может быть оценен отрезком, отсекаемым касательными к кривой. Дефект модуля дает представление о упругих свойствах

полимера: чем он выше, тем меньше упругость полимерного материала [15, 16, 26, 27].

Дефект модуля рассчитывается по соотношению $(\nu_2 - \nu_1) / (T_2 - T_1) = \Delta G$, где ν_2 и ν_1 – частота колебательного процесса при соответствующих температурах T_2 и T_1 , при которых имеет место пересечение касательных в области температуры стеклования.

Основываясь на данных рис. 1 б для свободных латексных сополимеров $A1_5$, $A2_5$ и $A3_{15}$, рассчитанный дефект модуля составляет ΔG 0.035, 0.028 и 0.015 соответственно. Отсюда следует, что с ростом гидрофобности полимера и размера латексных частиц, что является следствием первого, его упругость возрастает.

Дальнейшее исследование структуры латексного полимера продолжено на примере его модификации водорастворимым фталоцианинатом.

На рис. 2 (а, б) представлены температурные зависимости спектров внутреннего трения λ (а) и частоты затухающего колебательного процесса ν (б), возбуждаемого в немодифицированном и модифицированном высокоэластичном сополимере $A1_5$ и $A3_{15}$. Аналогичные зависимости получены для полимера $A2_5$.

Видно (рис. 2 а), что релаксационная подвижность высокоэластичного латексного полимера $A1_5$ ($\lambda_{\max}$) увеличивается от 0.57 до 0.85 при введении водорастворимого фталоцианината. При этом температура, соответствующая максимуму α -релаксации, практически не изменяется.

Анализ эффекта модификатора на неупругие свойства полимера основывается на рассмотрении изменения частоты колебательного процесса в области температуры стеклования.

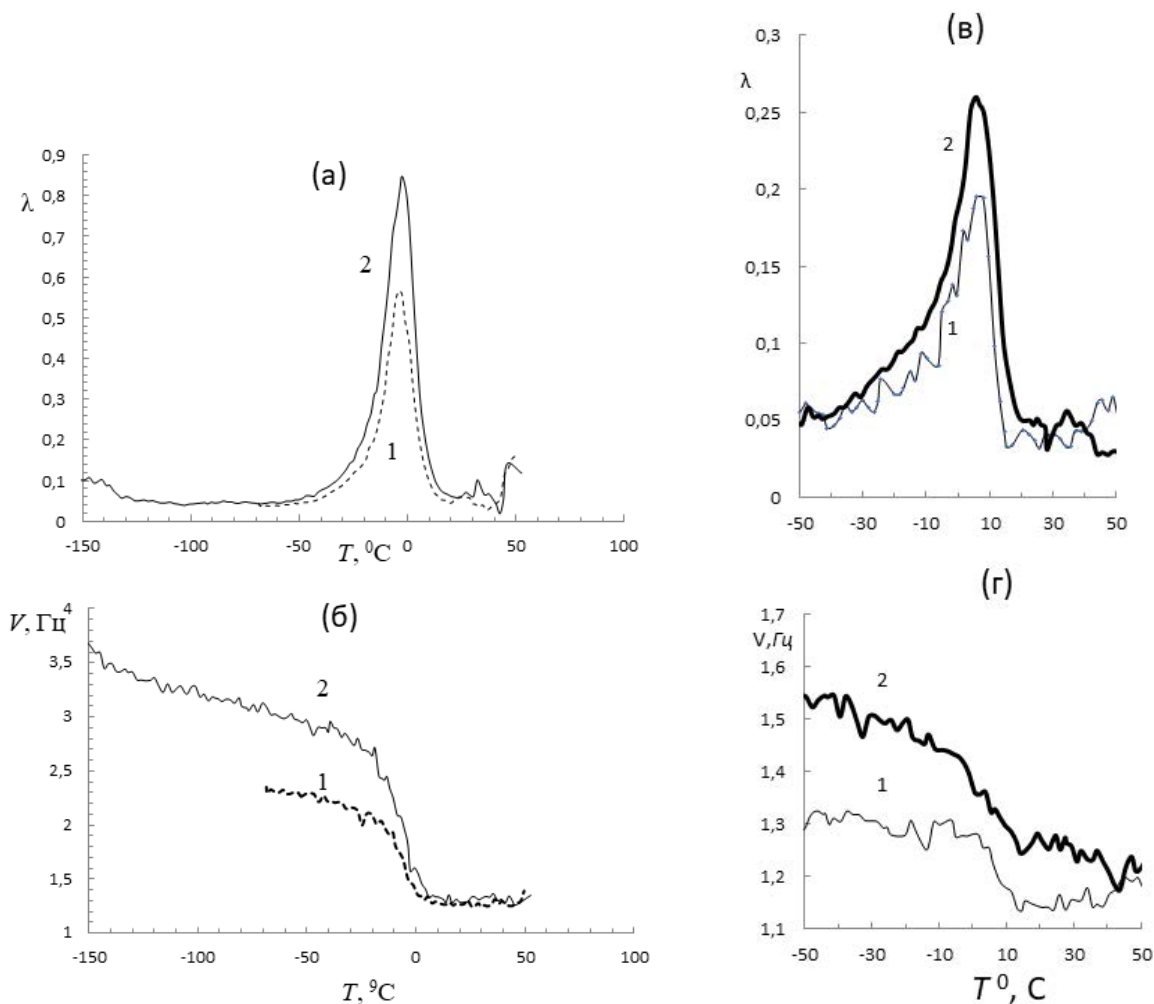


Рис. 2. Диссипативные процессы и частота колебаний в пленках $A1_5$ (а, б) и $A3_{15}$ (в, г): кривые 1 – без модификатора; кривые 2 – с модификатором.

На рис. 2 б видно, что спад частоты затухающего колебательного процесса ν , возбуждаемого в модифицированном полимере (кривая 2) гораздо больше, чем в немодифицированном полимере (кривая 1), и указывает на увеличение его неупругости при модификации.

В случае латексного полимера A_{315} обнаружено, что релаксационная подвижность увеличивается при введении фталоцианината от 0.19 до 0.25. при этом температура, соответствующая максимуму α -релаксации, также практически не изменяется и составляет $6,0^\circ$ и $5,5^\circ\text{C}$ соответственно.

Температура, при которой обнаруживается максимальное значение интенсивности α -релаксации, соответствует температуре стеклования полимера. Она практически не меняется, незначительно снижаясь от 6° до $5,5^\circ\text{C}$, что указывает на незначительный рост неупругости модифицированного полимера A_{315} .

Основываясь на данных о влиянии модификатора на частоту колебательного процесса на рис. 1 (б), удастся сопоставить механические свойства полимера до и после его модификации фталоцианинатом согласно работам [19–21]. Анализ эффекта модификатора на неупругие свойства полимера основывается на рассмотрении изменения частоты колебательного процесса в области температуры стеклования. Как видно из рис., он характеризуется резким спадом частоты колебательного процесса, что подтверждает релаксационный

механизм диссипативного процесса внутреннего трения в полимере.

На рис. 3 представлено сопоставление температурных зависимостей спектров внутреннего трения λ (а) и частоты затухающего колебательного процесса ν (б), возбуждаемого в модифицированных полимерах A_{15} и A_{315} .

Принимая во внимание эффект увеличения подвижности макроцепей модифицированных сополимеров A_{15} и A_{315} по сравнению с немодифицированными полимерами, можно отметить, что релаксационная подвижность макроцепей полимера A_{15} , модифицированных фталоцианинатом, гораздо выше, чем сополимера A_{316} .

Основываясь на данных рис. 3 б, эластичность этих полимеров характеризовали с учетом значения дефекта модуля ΔG , который рассчитывается по приведенному выше соотношению $(\nu_2 - \nu_1)/(T_2 - T_1)$. Дефект модуля, характеризующий упругость и соответственно эластичность полимера, для модифицированных полимеров A_{15} и A_{316} составляет 0.15 и 0.03 соответственно, подтверждая большую упругость последнего.

Сравнивая значения дефекта модуля для немодифицированных A_{15} и A_{315} (ΔG 0.035 и 0.015) и модифицированных A_{15} и A_{315} (ΔG 0.15 и 0.03), можно прийти к заключению, что более высокое значение последних указывает на увеличение неупругости обоих полимеров при их модификации.

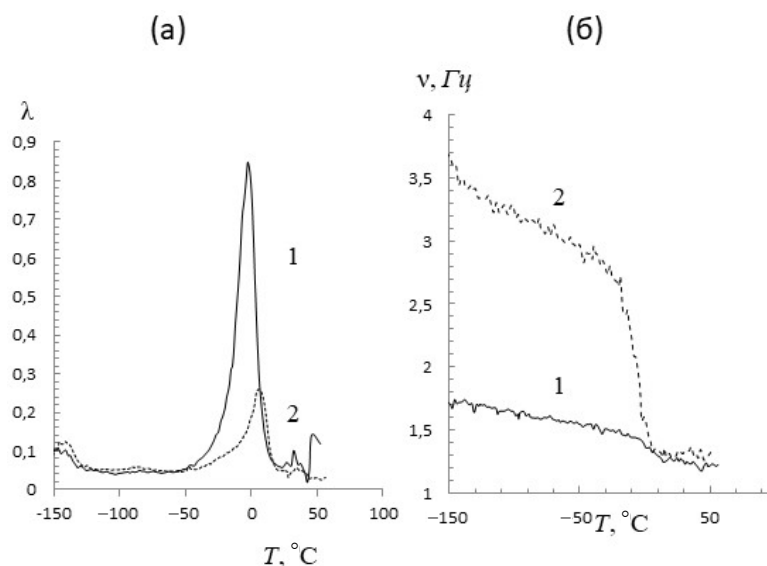


Рис. 3. Температурные зависимости спектров внутреннего трения λ (а) и частоты затухающего колебательного процесса ν (б), возбуждаемого в модифицированных полимерах A_{15} (кривая 1) и A_{315} (кривая 2).

Для объяснения увеличения релаксационной подвижности макроцепей полимера в присутствии водорастворимого медь-содержащего фталоцианината в работе [28] с привлечением Раман спектроскопии были получены и проанализированы электронные спектры поглощения модифицированных и немодифицированных стирол/алкил(мет)акриловых латексных сополимеров и модификатора в области от 400 до 1500 нм. С помощью программы математического разложения контура КР-спектров в программе Fityk software [29] установлено смещение полос, как полимера, так и фталоцианината. На основании этого сделан вывод об их взаимодействии при локализации модификатора на поверхности частиц в межчастичных областях полимерной пленки.

В случае наиболее выраженных случаев смещения сдвиг составляет примерно 2 см^{-1} . Сопоставление данных указывает на смещение полос $\sim 2\text{ см}^{-1}$ как для фталоцианината, так и исследованных полимерных пленок в ту или иную сторону.

Основываясь на интерпретации полос КР-спектра водорастворимого медь-содержащего фталоцианината, проведенной в работе [28], можно заключить, что в случае пленки модифицированного полимера A_{315} , содержащего в своей структуре бензольные кольца модификатора и полимера, наблюдается сдвиг полос фталоцианината в сторону большей длины волны для длин волн, соответствующих макроциклам, бензольным циклам и пиррольным связям. И наоборот, некоторый сдвиг длин волн фталоцианината в сторону меньших длин волн наблюдается в случае слабых и средних колебаний C–N связей ($1198,2$ и $1296,0\text{ см}^{-1}$).

В случае пленки модифицированного алкил(мет)акрилового полимера, содержащего только карбоксильные функциональные группы и не содержащего бензольные кольца, в спектре модифицированной композиции также обнаруживается смещение полос фталоцианината в сторону меньших длин волн при тех же длинах волн $1198,2$ и $1216,0\text{ см}^{-1}$, как и в случае A_{315} , что может указывать на взаимодействие функциональных групп другого типа.

Такая же интерпретация спектров водорастворимого медь-содержащего фталоцианината была дана в работах [29–31], учет которой позволяет прийти к заключению о возможности взаимодействия модификатора с полимерами в той или иной степени, и следовательно,

возможности его локализации на поверхности латексных частиц в межчастичных областях.

Для подтверждения взаимодействия полимер-фталоцианинат были проведены спектроскопические исследования.

В работах [32, 33] показано, что на электронных спектрах поглощения водорастворимых карбоксилированного фталоцианина и медь-содержащего фталоцианината в видимой области проявляется характерная полоса поглощения при 616 нм , которая показывает возможность образования Н-агрегатов. Установлено также, что фталоцианины проявляют эксимерную флуоресценцию в области от 300 до 600 нм [34–36].

В работе [33] при сопоставлении обоих модификаторов отмечается более сложная химическая структура фталоцианината, содержащего шестнадцать различных функциональных групп (натрий-карбоксилатные и гидроксильные группы, соотношение которых зависит от pH водной среды [33]), по сравнению карбоксилированным фталоцианином. В отличие от фталоцианина положение карбоксильных групп в бензольных кольцах фталоцианината обуславливает отличие в интенсивности характерного пика абсорбции при 687 нм . В этом случае пик хорошо выражен, тогда как в случае ионного карбоксилированного фталоцианина он проявляется как плечо на пике 627 нм .

На рис. 4(а) приведены электронные спектры поглощения фталоцианината, характер которых соответствует данным работ [32, 33].

На спектрах фталоцианината и модифицированных полимеров A_{15} и A_{25} обнаруживается область максимальной абсорбции при максимуме 610 нм , при которой далее проведено исследование флуоресценции модификатора и модифицированных полимеров.

На рис. 4 (б) представлены спектры флуоресценции фталоцианината и модифицированных им полимеров A_{15} и A_{25} .

Из рис. 4 следует, что фталоцианинат практически не проявляет флуоресценцию, тогда как на спектрах модифицированных им полимеров четко обнаруживается пик флуоресценции в области 690 нм . Флуоресценция модифицированных полимерных пленок свидетельствует о том, что при локализации модификатора в межчастичных областях именно взаимодействие с поверхностью латексных частиц вызывает изменение структуры фталоцианината, активируя его эмиссионные свойства.

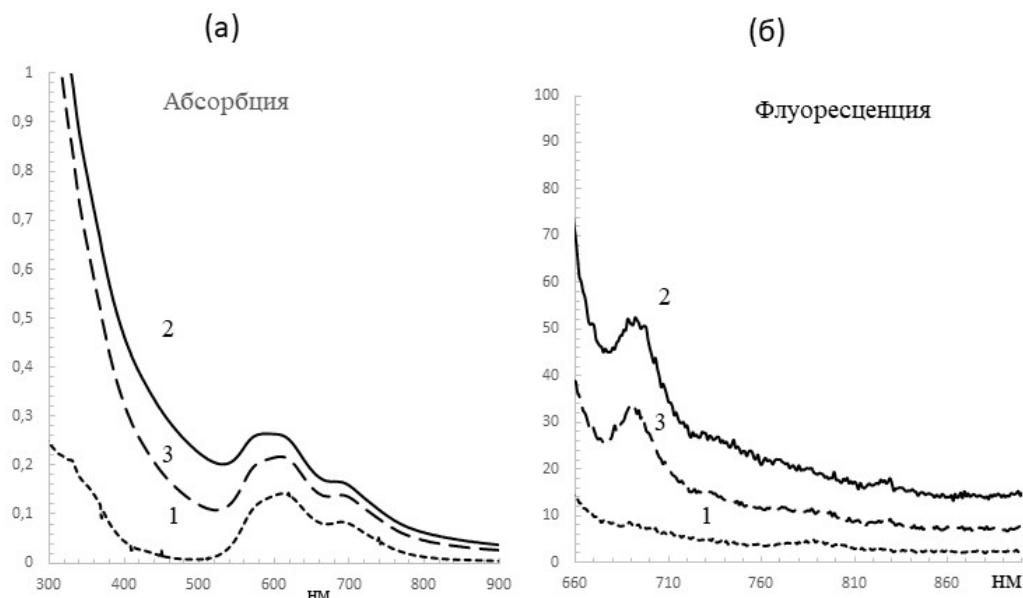


Рис. 4. Спектры абсорбции (а) и флуоресценции (б): фталоцианина (1) и модифицированных полимеров Al_5 (2) и $A2_5$ (3).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Химическая природа алкил(мет)акриловых мономеров определяет особенности латексной полимеризации и физико-химические свойства пленкообразующих латексных сополимеров, в том числе размер образующихся частиц и гидрофильно-гидрофобные свойства поверхности полимерных частиц, что в свою очередь влияет на процесс пленкообразования в таких системах.

Своеобразие процесса образования пленок из латексных систем с температурой стеклования ниже комнатной регулирует их структуру и морфологию и, таким образом, обуславливает физико-механические и физико-химические свойства.

Влияние размера латексных частиц и гидрофильно-гидрофобных свойств их поверхности на структуру и морфологию полимерных пленок изучено с привлечением метода динамической механической релаксационной спектроскопии. На основании анализа интенсивности диссипативных потерь и частоты упругих колебаний проведено исследование релаксационной однородности полимерного материала.

Подтверждено увеличение интенсивности релаксационной подвижности макроцепей полимера с уменьшением размера соответствующих ему латексных частиц и гидрофобности их поверхности. С ростом размера частиц

и гидрофобности поверхности возрастает температура стеклования полимера.

При модификации полимерных пленок водорастворимым фталоцианинатов обнаружен рост интенсивности α -релаксации и сдвиг максимального значения температуры стеклования полимера в положительную область. При этом повышение дефекта модуля в модифицированном полимере по сравнению с немодифицированным полимером указывает на рост его неупругости при модификации.

Рост интенсивности диссипативных процессов в присутствии модификатора объясняется нарушением релаксационной структуры полимера. Это подтверждается спектральными данными, полученными с привлечением методов Раман спектроскопии и флуоресцентной спектроскопии. С использованием последней показано отсутствие флуоресценции свободного фталоцианината и ее проявление в модифицированном полимере, свидетельствующее взаимодействии его поверхности с модификатором.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Harkins W.D. // J. Amer. Chem. Soc. 1947. V. 69. P. 5222.
2. Alexander A.E. // J. Oil. Col. Chem. Assoc. 1966. V. 49. P.187.
3. Fitch R.H., Tsai Ch.-N. // J. Pol. Sci. 1970. Pt. B. V. 8. № 10. P. 703.

4. Ugelstad J. // *Macromol. Chem.* 1978. V. 179. P. 815.
5. Эмульсионная полимеризация и ее применение в промышленности/ Елисеева В.И., Иванчев С.С., Кучанов С.И., Лебедев А.В. М.: Химия. 1976. 239 с.
6. Елисеева В.И. Полимерные дисперсии. М.: Химия. 1980. 296 с.
7. Третьяков Ю.Д., Гудилин Е.А. // *Альтернативная энергетика и экология*. 2009. № 6. С. 39.
8. Суздаев И.П., Максимов Ю.В., Имшенник В.К. и др. // *Российские нанотехнологии*. 2009. Т. 4. № 7–8. С. 102.
9. Бондаренко С.А., Бондаренко Е.А., Каргин Н.И. и др. // *Изв. ВУЗов. Сев.-Кав. Регион. Сер.: Естеств. Науки*. 2009. № 1. С. 38.
10. Третьяков Ю.Д., Гудилин Е.А. // *Вестник РА Н*. 2009. Т. 79. № 1. С. 3.
11. Лобковский В. П. // *Лакокрасочные материалы и их применение*. 2011. № 5. С. 44.
12. Aslamazova T.R., Kotenev V.A., Tsivadze A.Y. // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2023. V. 59. № 5. P. 1028–1037.
13. Асламазова Т.Р., Котенев В.А., Соколова Н.П., Цивадзе А.Ю. // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2010. Т. 46. № 4. С. 398.
14. Асламазова Т.Р., Котенев В.А., Плачев Ю.А., Цивадзе А.Ю. // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2012. Т. 48. № 6. С. 535.
15. Асламазова Т.Р., Котенев В.А., Ломовская Н.Ю., Ломовской В. А, Цивадзе А.Ю. // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2014. Т. 50. № 5. С. 519.
16. Асламазова Т.Р., Котенев В.А., Цивадзе А.Ю. // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2015. Т. 51. № 4. С. 392.
17. Асламазова Т.Р., Высоцкий В.В., Золотаревский В.И. и др. // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2019. Т. 55. № 6. С. 1093.
18. Aslamazova T.R., Kotenev V.A., Tsivadze A. Yu. // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2023. V. 59. № 6. P. 1230.
19. Бартенев Г.М., Ломовской В.А., Ломовская Н.Ю. // *Высокомолекуляр. соед. А*. 1994. Т. 36. № 9. С. 1529.
20. Тагер А.А. *Физикохимия полимеров* (Физическая химия полимеров). М.: Научный мир. 2007. 545 с.
21. Валишин А.А., Горшков А.А., Ломовской В.А. // *Известия РА Н*. 2011. Т. 46. № 2. С. 299.
22. Константинов Н.Ю., Ломовская Н.Ю., Абатурова Н.А., Саков Д.М., Ломовской В.А. // *Неорганические материалы: прикладные исследования*. 2017. V. 2. P. 15.
23. Murray B.J., Ablan K. // *Phys. chem.* 2006. № 110. P. 136.
24. Warren S.G. // *Journal Applied Optics*. 1984. V. 23. № 8. P. 1206.
<https://doi.org/10.1364/AO.23.001206>
25. Gillon M.J., Alfy D., Bartók A.P., Csány G. // *Journal of Chemical Physics*. 2013. V. 139. № 24. P. 244.
<https://doi.org/10.1063/1.4852182>.
26. Асламазова Т.Р., Ломовской В.А., Цивадзе А.Ю. // *Материаловедение*. 2012. № 10. С. 15.
27. Асламазова Т.Р., Ломовской В.А., Цивадзе А.Ю. // *Высокомолекуляр. соед. Сер. А*. 2013. Т. 55. № 12. С. 1427.
28. Асламазова Т.Р., Аверин А.А., Котенев В.А., Ломовская Н.Ю. // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2024. Т. 60. № 1. С. 50.
29. Wojdyr M. // *J. Appl. Cryst.* 2010. V. 43. P. 1126.
30. Aroca R., Martin F. // *Journal of Raman spectroscopy*. 1986. V. 17. P. 243.
31. Boyle E.S., Neff-Mallon N.A., Handali J.D., and Wright J.C. // *J. Phys. Chem. A*. 2014. V. 118. P. 3112.
[dx.doi.org/10.1021/jp5018554](https://doi.org/10.1021/jp5018554).
32. Howe L., Zhang J.Z. // *J. Phys. Chem. A*. 1997. V. 101. № 8. P. 3207.
33. Liu W., Jensen T.J., Fronczek F.R. // *J. Med. Chem.* 2005. V. 48. P. 1033.
34. Kobayashi N. Synthesis and spectroscopic properties of phthalocyanine analogues. In *Phthalocyanines: Properties and Applications*. Leznoff C.C., Lever A.B. P. Eds. VCH: Weinheim. 1993. V. 2. P. 97.
35. Ferraudi G. Photochemical properties of metallophthalocyanines in homogeneous solution. In *Phthalocyanines-properties and Applications*. Leznoff C.C., Lever A.B.P. Eds. VCH: New York. 1989. V.1. P. 291.
36. J. Aggregates // Ed. by N. Kobayashi. Singapore: World Scientific. 1996.
37. Aslamazova T.R., Grafov O.D., Kotenev V.A. // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2022. V. 58. № 6. P. 1141–1149.
38. 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.
39. Aslamazova T.R., Kotenev V.A., Lomovskaya N. Yu. // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2022. V. 58. № 2. P. 325–332.

УДК 541.135.2+621.357.7

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПРОЦЕССА И СТРУКТУРЫ ОРГАНИЧЕСКИХ ДОБАВОК НА ФОРМИРОВАНИЕ И СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ НИКЕЛИРОВАНИИ

© 2024 г. Н. Г. Сосновская^{a,*}, Н. В. Истомина^a, И. Н. Богданова^b, И. Б. Розенцвейг^b,
М. Д. Тюрин^a, Н. А. Корчевин^{a,b}

^aФедеральное государственное бюджетное образовательное учреждение

ВО Ангарский государственный технический университет,
ул. Чайковского, д. 60, Ангарск, Иркутская обл., 665835 Россия

^bФедеральное государственное бюджетное учреждение науки

Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН

ул. Фаворского, д. 1, Иркутск, 664033, Россия

*e-mail: sosnina148@mail.ru

Поступила в редакцию 08.11.2024 г.

После доработки 30.11.2024 г.

Принята к публикации 03.12.2024 г.

Нанесение никелевых покрытий является одним из наиболее сложных процессов в гальванотехнике. В представленном обзоре дается краткий анализ литературных источников, в которых исследовано влияние параметров процесса и вводимых органических добавок на формирование и качество получаемых покрытий. Приводятся данные о сравнительно новых направлениях в электрохимическом никелировании: получение нанокристаллических покрытий, использование неводных электролитов, нетрадиционных подходов к процессу и нестационарных режимов электролиза (импульсный и реверсированный ток). Обсуждаются проблемы разработки новых органических добавок в электролит.

DOI: 10.31857/S0044185624060064, EDN: MPVKIA

ВВЕДЕНИЕ

Покрытие поверхности изделий металлами, сплавами или композитами с металлической матрицей в настоящее время служит наиболее надежным методом защиты от коррозии и зачастую придает поверхности заданные функциональные свойства (декоративный вид, повышенная микротвердость, износостойкость, улучшенные магнитные и электрические характеристики, трибологические свойства, паяемость и др.) [1, 2]. Среди процессов нанесения покрытий в практическом отношении важнейшее место занимает электрохимическое никелирование, которое по значимости уступает только цинкованию и имеет прочные позиции в авиа-, автомобиле- и приборостроении, а также в производстве предметов бытового

назначения, лабораторных и хирургических инструментов [3]. Расширение сфер применения никелевых покрытий определяется не только их многогранной функциональностью, но и не менее важным фактом, который заключается в том, что в отличие от некоторых других переходных металлов никель относится к умеренно токсичным элементам [4, 5].

Постоянно возрастающие требования к качеству получаемых покрытий стимулирует проведение широкомасштабных научно-исследовательских работ в области никелирования, направленных, прежде всего, на обеспечение формирования блестящих покрытий. По данным обзора [6] примерно 80% наносимых никелевых покрытий преследуют декоративные цели, то есть наносятся как блестящие. Для получения блеска в электролит никелирования

вводят специальные добавки, как правило, органической природы. Введение добавок, обеспечивающих осаждение блестящих осадков, может как положительно, так и отрицательно сказываться на других поверхностных свойствах получаемых покрытий. По этой причине круг применяемых добавок непрерывно расширяется, причем они используются как в виде индивидуальных соединений, так и в виде смесей двух и даже более органических веществ. Однако до сих пор разработка новых добавок, в том числе, блескообразующих, осуществляется на эмпирической основе. Более полуторовековая история применения электрохимического никелирования [7] способствовала накоплению огромного фактического материала, который периодически обобщается в обзорных статьях. Прежде всего, следует отметить работу [8], в которой приведены данные по структурной классификации органических добавок, определяющих получение блестящих поверхностей. В более поздних обзорах, в которых представлено использование добавок, поднимаются и фундаментальные вопросы, связанные с проблемой взаимосвязи структура добавки — качество получаемого покрытия, в частности, блескообразующий эффект [9, 10]. Однако эти обзоры рассматривают ограниченное число добавок, в основном, добавки, применяемые в практической гальванотехнике, или соединения, близкие им по структуре. Имеется обзор по развитию теории блескообразования [11], в котором кратко изложены гипотезы, объясняющие появление блеска при нанесении покрытий, но в нем не рассматриваются структуры используемых органических добавок. В прекрасных по содержанию обзорах [6, 12] дается анализ влияния параметров процесса на качество получаемых покрытий и обсуждаются механизмы электродных процессов.

Целью представленного нами обзора является более детальное обобщение влияния структуры вводимых добавок в электролит при электрохимическом никелировании на свойства получаемых покрытий. К сожалению, результаты применения вводимых добавок нельзя интерпретировать без рассмотрения условий процесса, т.к. при этом используются электролиты разного состава, не соблюдается однотипность и других параметров. Тем не менее авторы надеются, что обсуждаемые в обзоре данные будут стимулировать направленный синтез и использование сравнительно простых и, следовательно, более доступных органических соединений,

определяющих необходимое качество получаемых покрытий. Кроме того, представленные в обзоре данные, несомненно, будут способствовать развитию теории формирования осадков необходимого качества на поверхности покрываемых металлов.

1. УСЛОВИЯ НАНЕСЕНИЯ НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА СВОЙСТВА ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПОВЕРХНОСТЕЙ

1.1 Тип используемых электролитов

Среди разнообразных типов электролитов, используемых для нанесения никелевых покрытий, рассмотрены, главным образом электролитические системы, в которых исследуется влияние органических добавок на качество формируемых поверхностей.

В 1916 г. Уоттсом был предложен электролит, содержащий сульфат никеля, хлорид никеля и борную кислоту [7], который достаточно широко применяется и в настоящее время [3]. С использованием сульфатного электролита путем введения в него тонкодисперсных добавок различной природы получают композиционные покрытия с никелевой металлической матрицей, обладающие улучшенными эксплуатационными характеристиками [2]. Основная часть исследований, касающихся введения модифицирующих органических добавок, проведена именно с этим электролитом, при этом во многих работах вместо хлорида никеля используют хлорид натрия (модифицированный электролит Уоттса).

Электролит Уоттса без добавок обычно дает матовые никелевые покрытия. При получении черного никелевого покрытия на его основе получают подслои блестящего никеля (10 мкм) (блескообразующая добавка — сахарин) и далее с использованием низкоконтентрированного сульфатного электролита, в котором в качестве буферной добавки применен ацетат аммония, наносят черные покрытия, используемые в устройствах, преобразующих солнечную энергию в теплоту, расширяя возможности “зеленой” энергетики [13]. Тонкие черные никелевые покрытия получены также в электролите Уоттса с добавкой нитрата калия (0.2 М) при температуре 25°C и плотности тока 0.5 А/дм² [14].

В работе [15] путем электроосаждения покрытия, меченного радиоактивным никелем (⁶³Ni) из электролита Уоттса, исследована поверхность никелевого гальванического осадка.

Полученное покрытие подвергали воздействию H_2O и NH_4OH . Показано, что после промывки нанесенного покрытия водой на его поверхности присутствует пассивирующая пленка гидроксида (~ 0.006 г/см² в пересчете на никель). При действии NH_4OH на поверхности образуется NiO , который препятствует дальнейшей реакции никеля с водой. По мнению авторов, образование гидроксида никеля происходит как во время электролиза, так и при промывке осадка водой.

Каждый компонент электролита Уоттса несет определенную функцию при электролизе, поэтому исследования, направленные на улучшение характеристик покрытия и совершенствование технологического процесса, касающиеся состава основного электролита, заключаются в замене одного, двух или всех трех компонентов.

К недостаткам электролита Уоттса можно отнести возникновение в покрытии высоких внутренних напряжений (особенно в достаточно тонких покрытиях) и узкий диапазон плотностей тока, обеспечивающих получение качественных осадков [16]. Альтернативой сульфатного электролита Уоттса служит сульфатный электролит, в котором в качестве соли, обеспечивающей поставку ионов Ni^{2+} к катоду, выступает сульфат никеля $Ni(SO_3NH_2)_2$ [3, 16, 17]. В присутствии органических добавок этот электролит обеспечивает получение качественных блестящих покрытий, практически лишенных внутренних напряжений в широком интервале плотностей тока (5–20 А/дм²). В работе [18] в сульфатной ванне исследовано влияние плотности тока на размер зерен образующегося нанокристаллического осадка и его прочность при растяжении. Показано, что с увеличением плотности тока (1.8–5.0 А/дм²) увеличивается размер зерен, что приводит к снижению прочности покрытия и его удлинению при растяжении. Эти данные подтверждены в работе [19], в которой показано, что при увеличении плотности тока от 1.0 до 10 А/дм² средний размер зерен увеличивается от 30.5 до 56.2 нм, при этом покрытие, обладающее лучшими антикоррозионными свойствами получено при плотности тока 5 А/дм². Однако использование сульфатного электролита с добавкой лаурилсульфата (0.2 г/л) не показало влияния плотности тока на размер кристаллитов никеля (~ 25 нм) [20]. Введение в сульфатный электролит соединений аммония улучшает структурные характеристики осадка и его твердость, но ведет к увеличению внутренних напряжений [21]. В работе [22] исследованы свойства достаточно толстых

(до 90 мкм) никелевых покрытий, формируемых из сульфатного электролита при низких плотностях тока (0.15–0.5 А/дм²). Показано, что низкие плотности тока обеспечивают получение наиболее качественных покрытий практически без внутренних напряжений.

В научных исследованиях находит применение метансульфоновый электролит, содержащий $Ni(CH_3SO_3)_2$, в котором, как считают авторы работ [23, 24], на формируемом осадке никеля эффективнее (по сравнению с использованием электролита Уоттса) адсорбируются органические добавки, разлагающиеся при электролизе и обеспечивающие получение покрытий с низкими внутренними напряжениями в широком диапазоне плотностей тока. В метансульфоновом электролите при введении в него солей церия возможно получение нанокпозиционных покрытий, содержащих до 0.2% масс церия в осадке, что обеспечивает повышенную твердость получаемой поверхности [25]. В этом электролите при введении блескообразователей, структура которых не раскрывается, при плотностях тока 1–7 А/дм² получено блестящее покрытие из сплава Ni–Fe (Fe до 20 %) практически без внутренних напряжений [26].

Вместо сульфата никеля в электролите может использоваться никель хлорид, раствор которого обладает более высокой электрической проводимостью, эта соль препятствует пассивации никелевых анодов и замедляет коагуляцию зольей, образующихся в прикатодном пространстве при повышении pH за счет выделения водорода [27–30]. Влияние выделяющегося водорода и образующегося в катодном пространстве гидроксида никеля на морфологию формируемого покрытия исследовано в работе [31]. Ионный состав никельсодержащих частиц в хлоридном электролите в присутствии борной кислоты, определяющий кинетику электроосаждения никеля, рассчитан в работе [32]. Различие катионного состава в сульфатном и хлоридном электролитах по мнению авторов [33] предопределяет формирование осадков необходимой текстуры.

Хлоридный электролит может использоваться при высокой и при достаточно низкой концентрации хлорида никеля (низкоконцентрированный хлоридный электролит). При введении органических добавок (хлорамина Б и кубовые остатки производства бутиндиола) в низкоконцентрированном хлоридном электролите образуются блестящие покрытия с хорошей адгезией к основе и высокой твердостью, однако они обладают существенными

внутренними напряжениями и достаточно высокой пористостью [30]. В хлоридном электролите ($\text{NiCl}_2 + \text{H}_3\text{BO}_3$) с добавкой NH_4Cl (до 300 г/л) при 60°C и pH 4.0 при последовательном использовании двух значений плотности тока: 2 А/дм² (10 мин), затем 5 А/дм² (3 мин) были получены супергидрофобные, коррозионно стойкие никелевые покрытия [34].

Напряженные покрытия с трещинами на поверхности получены из ацетатно-хлоридного электролита с содержанием ацетата аммония 5, 15 и 30 г/л. Показано, что на структуру осадка наибольшее влияние оказывает плотность тока, а не состав электролита [35]. Однако в низкотемпературном низкоконтцентрированном ацетатно-хлоридном электролите на процесс осаждения большое влияние оказывал именно состав электролита [36].

В сульфатно-хлоридном промышленном электролите исследованы закономерности развития текстуры в процессе осаждения никелевого покрытия [37]. Для описания процессов зародышеобразования и роста зародышей привлечены теоретические модели, которые соответствуют образованию структуры осадка с определенной ориентацией кристаллов.

В связи с экологическими ограничениями по использованию соединений бора [38, 39] проводятся исследования как по влиянию концентрации борной кислоты в электролите [38], так и по ее замене на другие буферизирующие агенты. В этом отношении привлекает внимание применение органических кислот, буферные свойства которых хорошо известны. Так, при использовании ацетатно-хлоридных растворов при никелировании [40] отмечено, что сдвиг величины pH даже при высокой плотности тока (до 20 А/дм²) не превышают 0.5 единиц, что существенно ниже, чем в электролите Уоттса. На основе хлорида никеля и солей карбоновых кислот (муравьиной, глутаровой и янтарной) предложены низкоконтцентрированные высокопроизводительные электролиты для получения качественных осадков никеля в широком диапазоне плотностей тока [41]. В работах [42, 43] в растворе сульфата никеля в эквимольном соотношении были использованы винная, лимонная, малоновая, янтарная, глутаровая и адипиновая кислоты, для которых отмечено комплексообразование с ионами никеля. В присутствии малоновой и глутаровой кислот без дополнительных добавок получены зеркально-блестящие покрытия в широком диапазоне плотностей тока. Из электролитов с винной и янтарной кислотами

получены полублестящие покрытия, причем при плотности тока 7–10 А/дм² наблюдались серьезные дефекты покрытий (подгары). Покрытия хорошего качества в электролите с лимонной кислотой были получены только в узком диапазоне плотностей тока. Малоновая и янтарная кислоты в качестве буферной добавки вместо борной кислоты в электролите Уоттса использованы в работе [44]. Показано, что при введении добавок сахарина и бутиндиола могут быть получены с высоким выходом по току блестящие осадки никеля, обладающие высокой твердостью. Кинетика осаждения никеля исследована в сульфатном электролите в присутствии глутаровой, янтарной, малоновой, лимонной и винной кислот [45]. При этом не выявлено прямой зависимости между величинами констант нестойкости комплексов никеля с изученными кислотами и кинетическими показателями его осаждения.

Влияние природы аниона (хлорид, сульфат и ацетат) при катионе никеля на кинетику роста осадка никеля и на его свойства сопоставлено в работе [46]. Выявленные различия авторы объясняют комплексообразующими и буферными свойствами исследуемых анионов, которые влияют на поведение электролита при электролизе. Лучшие результаты по качеству покрытия были получены при использовании ацетатного электролита. Однако при использовании низкотемпературного хлоридного электролита с добавкой ацетата аммония в качестве буферной добавки в покрытиях отмечены высокие внутренние напряжения [47]. В качестве буфера в этой работе использованы также тартрат калия натрия и изомасляная кислота, причем ацетатный буфер давал самую низкую шероховатость по сравнению с тартратом и изобутиратом. Однако тартратная и изобутиратная буферные системы приводили к существенному увеличению коррозионной стойкости покрытий в 0.3%-ном растворе NaCl [47]. Положительное влияние на антикоррозионные свойства покрытия полученного с изобутиратным буфером подтверждено также в работе [48].

В работе [49] сопоставлена кинетика электроосаждения никеля из низкоконтцентрированного хлоридного электролита в присутствии янтарной и аспаргиновой (амио-янтарной) кислот. Процесс восстановления ионов никеля в обоих случаях протекает в режиме смешанной кинетики с преобладающим контролем стадии переноса заряда. По мнению авторов более эффективная адсорбция янтарной кислоты способствует увеличению выхода водорода. Качество образующихся покрытий в работе не рассматривается.

На примере использования янтарной кислоты в низкоконтентрированных сульфатно-хлоридном и хлоридном растворах исследована роль миграционного массопереноса катионов никеля, обеспечивающего высокие допустимые плотности тока при электроосаждении. Интенсификация процесса обусловлена ускорением массопереноса из-за присутствия значительной части никеля в виде положительно заряженных комплексов [50].

Скорость массопереноса увеличивается и при введении в электролит наносоединений осаждаемого металла [51]. Такая процедура способствует также упрочнению покрытия.

Без введения дополнительных блескообразователей, только в присутствии буферизирующего реагента — молочной кислоты в сульфатном электролите, получены качественные блестящие покрытия [52].

Электрохимическое восстановление акваионов $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ в присутствии глицина исследовано [53] с использованием методов вольтамперометрии и хронопотенциометрии. Автором показано, что комплексообразование никеля с глицином происходит в адсорбционном слое на катоде, что является причиной ускорения стадии переноса заряда.

Влияние аминокислот (глицина, α -аланина и серина) на кинетику восстановления ионов никеля исследовано в работе [54]. При этом выявлено, что скорость процесса осаждения определяется адсорбционными свойствами аминокислот и ионным составом электролита, который, в свою очередь, зависит от комплексообразующей способности аминокислот. В работе [55] в низкоконтентрированном хлоридном электролите с добавкой 18 г/л α -аланина исследована кинетика зародышеобразования и роста кристаллов никеля. При этом показано, что зародышеобразование протекает по мгновенному механизму, что обеспечивает получение качественных покрытий.

В сульфатном электролите исследовано введение комплексообразующих лигандов, обладающих буферным действием (муравьиной, уксусной, аминоуксусной и лимонной кислот, а также этилендиаминтетрауксусной кислоты) на осаждение и поверхностные свойства никелевых покрытий [56]. Наиболее высокая скорость осаждения наблюдалась для формиатного комплекса никеля, а самая низкая — в электролите, содержащем этилендиаминтетрауксусную кислоту. Во всех случаях на поверхности блестящих покрытий наблюдалась адсорбция водорода

(наводороживание), а в полученном осадке был обнаружен гидроксид никеля. Образование комплексов в растворе подтверждено методом УФ спектроскопии.

Использование буферного действия лимонной кислоты или ее солей в электролите Уоттса (вместо борной кислоты) представлено в работах [38, 57]. При введении в раствор цитрата натрия 30 г/дм³ при температуре 55°C и pH 4 были получены покрытия высокого качества [57].

Применение глицина в качестве буферной добавки описано для пирофосфатного [58] и хлоридного [59] электролитов. В работе [60] в присутствии глицина в сульфатном электролите изучена кинетика электроосаждения никеля в зависимости от температуры (20°–50°C) при двух значениях pH (2.0 и 5.5). При концентрации глицина 22.5 г/дм³ при pH 5.5 наблюдается наиболее высокий выход по току, а покрытия высокого качества получают вплоть до катодной плотности тока 10 А/дм². В сульфатном электролите, содержащем борную кислоту и добавку глицина (100 г/л), на медной пластинке были получены блестящие покрытия, однако их коррозионное сопротивление было ниже, чем у покрытий, полученных без глицина [61]. Влияние глицина на электроосаждение никеля исследовано также в работе [62].

Для сопоставления электрохимических и квантово-химических исследований кинетики выделения никеля в присутствии пропионовой или акриловой кислоты использован перхлоратный электролит, содержащий перхлорат натрия, а в качестве источника ионов Ni^{2+} — перхлорат никеля [63]. Особенности электронного строения, образующегося в растворе акрилатного комплекса, подтвержденные квантово-химическими расчетами, способствуют выделению из него никеля с меньшими кинетическими затруднениями по сравнению с разрядом комплекса с пропионовой кислотой. Изучено влияние природы аниона на кинетику осаждения никеля из перхлоратного, метансульфонового и сульфатного электролитов [64]. В частности, показано, что перенапряжение электровосстановления ионов никеля возрастает в ряду анионов ClO_4^- , CH_3SO_3^- и SO_4^{2-} .

В работе [65] сопоставлено использование сульфатного электролита с добавкой муравьиной кислоты, сульфатно-хлоридного (с добавкой карбоната никеля и фосфорной кислоты), сульфатно-хлоридного (с добавкой карбоната никеля и муравьиной кислоты) и электролита Уоттса для получения нанокристаллического

никелевого покрытия. В этой работе отмечено, что размер получаемых кристаллов никеля зависит не только от типа используемого электролита и условий процесса, но и от покрываемого материала (использованы медь и титан).

Все перечисленные выше типы электролитов, применяемые для получения никелевых покрытий с заданными свойствами (блеск, микротвердость и др.), основаны на водных растворах. Главный их недостаток заключается в побочном выделении водорода на катоде, что снижает выход по току и приводит к ухудшению физико-механических свойств поверхности покрытия. В последние годы наблюдается тенденция замены водных растворов на растворы в ионных жидкостях, в том числе и для процессов электроосаждения металлов [66–71]. Электролиты на основе ионных жидкостей обладают высокой вязкостью и, как следствие, в них наблюдается низкая скорость диффузии растворенных частиц. По этой причине такие электролиты имеют пониженную электропроводность и в них трудно достигаются высокие плотности тока, а процессы протекают строго в области диффузионного контроля. Тем не менее, имеются данные [70–73] о возможности получения никелевых покрытий в ионных жидкостях, например, бис(трифторметилсульфонил)амиде 1-бутил-1-метилпирролидония, в том числе [73] с ацетонитрилом в качестве органической добавки. В этой ионной жидкости источником ионов никеля служит бис(трифторметилсульфонил)амид никеля. В цитируемых работах основное внимание уделяется поведению ионов никеля в данном электролите, в частности, возможность образования комплексов с компонентами ионной жидкости. В электрохимических исследованиях при плотности тока 4.6 мА/дм^2 при температуре 50°C получено черное покрытие вследствие очень малого размера зерен осаждаемого никеля. Однако при температурах 70° и 100°C получены блестящие осадки, состоящие из наноразмерных частиц никеля (10 и 15 нм соответственно) [72]. В работе [70] показано, что качество осаждаемого покрытия в ионной жидкости дицианамид 1-этил-3-метилимидазолия зависит от потенциала осаждения, причем размер зерен в осадке уменьшается с уменьшением потенциала осаждения. В ионной жидкости хлорид 1-этил-3-метилимидазолия — хлорид цинка получить чисто никелевое покрытие не удалось, однако в этом электролите успешно было нанесено покрытие из цинк-никелевых сплавов [74].

Альтернативой ионных жидкостей, используемых в качестве безводных электролитов, служат глубокоэвтектические растворители, содержащие органическую соль (например, холин хлорид) и соединение, выступающее в качестве донора водорода для водородной связи (например, мочевины или этиленгликоль) [75]. Подобного типа система (холин хлорид — этиленгликоль 1:2) использована и для получения никелевых покрытий [76]. Показано, что в исследуемом глубокоэвтектическом растворителе в присутствии таких добавок, как никотиновая кислота, метиловый эфир никотиновой кислоты или идантоин, образуются блестящие покрытия с хорошей адгезией к металлу. Авторы полагают, что вводимые добавки изменяют как зародышеобразование осаждаемого никеля, так и дальнейший рост осадка. В эвтектической смеси холин хлорид — мочевины (1:2) с добавкой никотиновой кислоты (до 1.2 г/л) при плотности тока 0.3 А/дм^2 было получено блестящее нанокристаллическое покрытие с размером зерен 4.2 нм [77]. Блестящие никелевые покрытия получены как на основе этиленгликоля, так и на основе мочевины при введении в электролит комплексобразующих добавок — этилендиамина или ацетилацетона [78].

Таким образом, для осуществления электрохимического никелирования используется и постоянно разрабатывается большое число электролитов. Оптимальное их применение определяется строгим сочетанием параметров процесса нанесения покрытия, изменение которых существенно влияет на формирование покрытий нужного качества.

1.2 Влияние параметров процесса на качество покрытий

Общие теоретические вопросы влияния параметров процесса на осаждение металлов достаточно подробно рассмотрены в работе [1]. Применительно к процессам нанесения никелевых покрытий они обобщены в обзорах [6, 12]. Влияние параметров процесса на возможность образования блестящих никелевых покрытий при использовании электролита Уоттса исследовано в работе [79].

Обычно электроосаждение никеля в большинстве типов используемых электролитов проводят при температуре $50^\circ\text{--}60^\circ\text{C}$. Такое повышение температуры снимает диффузионные ограничения, что способствует увеличению допустимой плотности тока [3]. Однако

повышение температуры требует дополнительных энергозатрат, часто приводит к снижению блеска и способствует повышенному испарению электролита. По этим причинам перспективным направлением является исследование низкотемпературного (20°C) электроосаждения никеля [80]. Изучены особенности получения никелевых покрытий из низкотемпературного ацетатно-хлоридного электролита. Однако при этом были получены высоконапряженные осадки никеля, формирование которых определяется ионным составом используемого электролита. Низкоконцентрированный хлоридный электролит использован для изучения влияния pH на морфологию, магнитные свойства и размер кристаллитов осадка никеля, полученных при температуре электролиза 25°C [81]. Показано, что минимальный размер зерен кристаллитов наблюдается при pH 3, а лучшие магнитные свойства проявляются при pH 5.

При использовании органических добавок в электролит обычно исследуется влияние плотности тока, температуры, pH, перемешивания, поэтому воздействие этих факторов будет рассмотрено при обсуждении влияния добавок. Помимо этих параметров на качество покрытий оказывает влияние характер подачи электрического тока в систему (постоянный ток, импульсная подача тока и реверсированный ток при различных режимах реверсирования). Воздействие этих факторов оценивается как в присутствии добавок, так и без них. Так, при использовании реверсированного тока в электролите Уоттса получены блестящие никелевые покрытия даже без введения добавок [82]. В работе [83] с использованием классического электролита Уоттса сопоставлено электроосаждение никеля с использованием постоянного, импульсного и импульсно-реверсированного тока и качество образующихся покрытий (микроструктура, выход по току, микротвердость, коррозионные и магнитные свойства). Показано, что качество покрытий при использовании импульсного и реверсированного токов существенно превосходит качество покрытий, наносимых при постоянном токе. Для импульсной подачи тока наблюдался максимальный выход по току. Сопоставление постоянного и импульсного тока в классическом электролите Уоттса представлено также в работе [84], при этом отмечено, что покрытия, полученные при импульсной подаче тока, обладают улучшенными механическими свойствами.

Мелкокристаллические, гладкие, малопористые, блестящие осадки были получены из модифицированного электролита Уоттса с использованием реверсированного тока в присутствии аминоэфиров в качестве блескообразующей добавки, при температуре 40°–45°C, pH 4.0–5.5 при режиме реверсирования 14:2 с [85]. При постоянном токе даже в присутствии аминоэфиров образуются полублестящие покрытия. Однако покрытия, полученные из низкоконцентрированного сульфатного электролита без использования добавок, но при наложении реверсированного тока с различными режимами реверсирования уступали по качеству покрытиям, полученным при постоянном токе [86]. В работе [87] блестящие никелевые покрытия с повышенной твердостью были нанесены из электролита Уоттса с добавкой бутиндиола (86 мг/л) в качестве блескообразователя в нестационарном режиме с использованием импульсного тока. Авторы работы [88] с использованием электролита Уоттса сопоставили воздействие характера электрического тока (постоянный ток, импульсная подача тока, импульсно-реверсированный ток) на кристаллическую структуру, коррозионное поведение и магнитные свойства получаемых покрытий. Отмечено, что при импульсном подводе тока наблюдается минимальное выделение водорода, что существенно увеличивает выход по току. Кроме того, покрытия, полученные этим способом, обладают наибольшей коррозионной устойчивостью в 2 М растворе едкого натра. В то же время коррозионная стойкость покрытий в 0,5 М серной кислоте уменьшалась при переходе от импульсного тока к импульсно-реверсированному и постоянному току [84]. Для защиты магнитных материалов от коррозии использовано никелевое покрытие, наносимое из электролита Уоттса с добавкой додецилсульфата (0.1 г/дм³) и лимонной кислоты (5 г/дм³) при постоянном и импульсном токе. Эффект защиты от коррозии при применении импульсного тока более чем в 2.5 раза превышал эффект, полученный для покрытия, нанесенного при постоянном токе [89]. Влияние условий электроосаждения на некоторые свойства покрытий обсуждается в работе [90].

Нанокристаллическое никелевое покрытие в электролите Уоттса в присутствии сахара получено при постоянном, импульсном и импульсно-реверсивном токе с различной плотностью тока [91]. Авторами отмечено, что при постоянном и импульсном токе плотность тока не влияет на размер зерен осадка, но при

реверсивном токе при уменьшении плотности тока от 50 до 5 А/дм² размер зерен увеличивается от 20 до 200 нм, хотя ранее [92] было показано, что постоянный ток при уменьшении плотности наоборот вызывает уменьшение размера зерен (от 300 до 30 нм). В этой же работе [92] исследовано влияние параметров импульса с использованием электролита Уоттса (без добавок) при pH 4.5 и температуре 60°C. При этом получены осадки с размером зерен <100 нм. Отмечено, что ингибирование осаждения никеля осуществляется выделяющимся водородом, адсорбированными атомами водорода и гидроксидом никеля.

В сульфатном электролите при температуре 50°C, pH 4.2 и высокой плотности тока (10–60 А/дм²) в присутствии додецилсульфоната натрия (0.2 г/л) исследовано влияние формы подачи импульса (прямоугольная, с наклоном вправо, с наклоном влево, треугольная равнобедренная) на размер кристаллитов никеля [93]. Во всех случаях размер зерен уменьшался (до 4 нм) с увеличением плотности тока, что способствовало увеличению твердости покрытия. Максимальная твердость получена при подаче импульса с нисходящим наклоном влево. Изучено электроосаждение никеля с использованием узкой ширины импульса (10 и 90 мкс) и высокой пиковой плотности тока (от 40 до 300 А/дм²) [94]. Отмечено, что при варьировании плотности тока от 300 до 60 А/дм² размер зерен изменялся от 50 до 200 нм.

Сопоставление стационарного и импульсного режимов электролиза в ацетатно-хлоридном электролите представлено в работе [95], а для низкоконтрированного ацетатно-хлоридного электролита – в работах [96, 97].

В работе [98] описано воздействие магнитного поля на электроосаждение никеля из электролита Уоттса с добавкой бутиндиола. Электрохимическими исследованиями подтверждено, что магнитогидродинамические силы увеличивают конвекцию электролита вблизи катодной поверхности, ускоряя диффузионно контролируемые процессы. В частности, при наложении магнитного поля ускоряется гидрирование бутиндиола. Отмечено также [99], что магнитное поле способствует образованию тонкозернистой структуры покрытия.

Для изменения структуры поверхностного слоя покрываемого металла в работе [100] предлагается предварительное осаждение никеля при потенциалах, близких к равновесному (–0.45 В, 1 мин). Такая обработка приводит к образованию сплава железо-никель, на который

при плотности тока 3.5–5.0 А/дм² наращивали основное покрытие толщиной до 15 мкм. Опыты были проведены в низкоконтрированном электролите Уоттса как без блескообразователя, так и с введением фирменного блескообразователя RADO. При всех изученных плотностях тока дофазовое осаждение способствовало увеличению выхода по току, существенному снижению пористости, увеличению износостойкости, твердости поверхности и коррозионной устойчивости покрытия.

Оригинальное решение улучшения качества покрытия предложено в работе [101]. В электролизную установку с горизонтальным катодом для нанесения покрытия, авторы предлагают вводить стеклянные шарики диаметром 1, 5 или 7 мм, перемешивание которых обеспечивало получение гладкого, беспористого, коррозионностойкого покрытия в условиях трения. Использован традиционный электролит Уоттса, и высококачественные покрытия были нанесены при плотности тока 1.25–12.5 А/дм², температуре 30°C и pH 3.8.

В работе [102] никелевое покрытие нанесено в трехфазной эмульсионной системе (сжатый CO₂, электролит, твердые электроды) в электролизере высокого давления, рассчитанном на 50 МПа, в присутствии неионогенного ПАВ (1 г/дм³ додециловый эфир октаэтиленоксида) и добавок сахарина (3 г/дм³) и бутиндиола (0.5 г/дм³). При температуре 50°C и плотности тока 5 А/дм² получено нанокристаллическое покрытие повышенной твердости с размером зерен 11.1 нм.

2. МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПОКРЫТИЯ ВВЕДЕНИЕМ ОРГАНИЧЕСКИХ ДОБАВОК В ЭЛЕКТРОЛИТ

Наиболее существенное воздействие на качество поверхности наносимого покрытия оказывают органические добавки. Прежде всего, следует отметить добавку ПАВ, выступающих в качестве смачивателей для облегчения отделения пузырьков водорода и препятствующих питтингообразованию и наводороживанию основы и покрытия [103]. Наиболее известно применение анионоактивных ПАВ – лаурилсульфата натрия (C₁₂H₂₅OSO₃Na) в количестве 0.1–1.0 г/л [1] и сульфонола (0.015 г/л) [104]. В присутствии только додецилсульфоната натрия (0.1 г/л) в качестве антипиттинговой добавки были получены покрытия, последующая обработка которых раствором миристиновой (тетрадекановой)

кислоты обеспечивало супергидрофобные свойства поверхности и, как следствие, высокий антикоррозионный эффект [105].

Влияние катионоактивных аммонийных ПАВ на антикоррозионные свойства покрытий, получаемых в классическом электролите Уоттса, исследовано в работе [106]. В количестве 0.5 г/л в электролит были добавлены 4 вида аммонийных солей с углеводородным радикалом при атоме азота, содержащем 6 или 16 атомов углерода. Осаждение проводили при pH 4.3–4.4 и плотности тока 0.1 или 0.35 А/дм². Лучшие результаты по антикоррозионным свойствам при обоих значениях плотности тока получены для полностью замещенной аммонийной соли, содержащей радикал C₆ в гидрофобной части молекулы.

Введение органических соединений, способных к полимеризации, например, лактамов (метилпирролидон, капролактam) в концентрации до 200 г/л позволяет получать никель-полимерные покрытия, обладающие рядом ценных свойств [107–109].

Буферные свойства H₃BO₃ в кислых электролитах существенно усиливаются при добавке в них 0.2 М глюконата натрия, который дополнительно ингибирует катодный процесс осаждения никеля [110].

В данном обзоре рассматриваются добавки, используемые в низкой концентрации (обычно от 10 мг до 10 г на литр электролита) и существенно влияющие на процесс электроосаждения и качество получаемых покрытий. Разработка таких добавок была направлена, прежде всего, на возможность получения блестящих покрытий непосредственно в электролитической ванне (без последующей полировки изделия). В дальнейшем функции добавок были существенно расширены (минимизация внутренних напряжений, оптимизация твердости, улучшение адгезии к основному металлу, предотвращение наводороживания, улучшение паяемости покрытия, снижение возможности образования питтингов, улучшение трибологических, электрических и магнитных характеристик покрытия). Однако ведущим направлением остается получение блестящих и нанокристаллических осадков. Нанокристаллические покрытия с размером частиц никеля <100 нм помимо блеска обладают широким набором других ценных антикоррозионных [111–113], физико-механических [114–118] и термических свойств [119–121]. Именно с этой позиции в дальнейшем анализируются данные по применению органических добавок.

2.1 Исследование добавок и их смесей, используемых в практической гальваностегии

Из большого числа органических добавок, предложенных для получения блестящих никелевых покрытий, в производственных рецептурах электрохимического никелирования применяется всего несколько соединений [104], представленных в таблице.

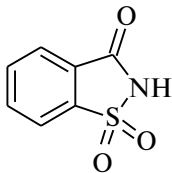
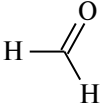
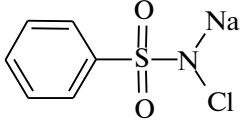
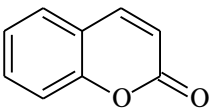
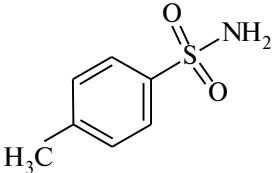
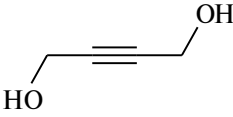
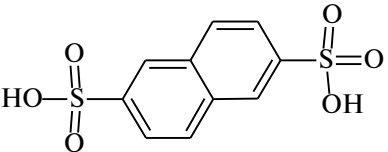
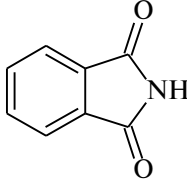
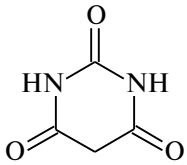
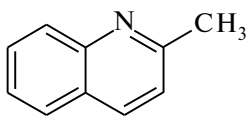
В соответствии с данными многих авторов (см., например [8]) представленные блескообразователи, отличающиеся наличием в составе различных функциональных групп, разбиты на 2 класса. К первому классу отнесены добавки, содержащие группу –SO₂– в сочетании с другими заместителями, в том числе ароматической природы. Второй класс блескообразователей не содержит серу, но включает различные ненасыщенные группировки (C = O, C = N, C = C и др.).

Не вдаваясь в детали теории блескообразования, предполагается, что блескообразователи первого класса, разлагаясь на катоде при электролизе, обеспечивают внедрение серы (в виде твердого раствора Ni–S или в виде сульфидов никеля) в покрытие. При этом им приписывается в большей степени выравняющий эффект [123]. Определяющей причиной действия блескообразователей II класса является их адсорбция на никелевой поверхности [124], которая в зависимости от структуры ненасыщенных добавок создает предпочтения для роста осадка либо в перпендикулярном направлении к поверхности, либо в боковом направлении (двухмерная теория нуклеации). Адсорбированные соединения в дальнейшем гидрируются адсорбированными атомами водорода. Авторами [124] показано, что *цис*-ненасыщенные структуры адсорбируются легче и способствуют формированию покрытий с меньшей шероховатостью.

На практике обычно используется комбинация добавок первого и второго классов. В работе [125] приведено 13 патентов по применению комбинаций добавок, относящихся к I и II классам.

Ситуация по использованию добавок, представленных в таблице, сложилась в прикладной гальванотехнике во второй половине прошлого века и достаточно стабильно сохраняется [126]. Помимо указанных добавок за рубежом и в отечественной практике используются фирменные добавки, структура которых, как правило, не раскрывается. Обычно эти добавки применяют в виде смеси нескольких соединений, поэтому их синергетическое действие, в том числе, при дополнительном присутствии известных добавок,

Таблица 1. — Структура и концентрация в электролите блескообразователей, применяемых в практическом никелировании

I класс		II класс	
Формула, название	Концентрация, г/л	Формула, название	Концентрация, г/л
 сахарин	0,7–3,0	 формальдегид	0,02–0,8
 хлораминБ	2,0–2,5	 кумарин	0,2–1,0
 <i>p</i> -толуол-сульфонамид	2,0–5,0	 1,4-бутиндиол	0,05–0,7
 2,6-нафталиндисульфо-кислота	2,0–4,0	 фталимид	0,08–0,12
		 барбитуровая кислота	0,03–0,09
		 хинальдин	0,5

на формирование качественных покрытий и влияние различных параметров процесса достаточно интенсивно исследуется [127–131].

Среди добавок, представленных в таблице, в 60-ые годы важное место занимал кумарин, который, наряду с блескообразованием, обладает высоким выравняющим эффектом. Однако, учитывая данные работы [132], в которой исследованы продукты электровосстановления кумарина в ходе процесса, в том числе, образование мелilotовой кислоты (рис. 1), присутствие которой снижает блеск и ухудшает качество покрытия за счет более прочной адсорбции на никелевой поверхности, кумарин исключен из рецептур блестящего никелирования.

В соответствии с моделью, предложенной на рис. 1, кумарин, как и некоторые ненасыщенные спирты (пропаргильовый спирт, бутиндиол, коричный спирт) могут выступать в качестве эффективных выравнителей. По мнению авторов [132] при низких pH предпочтительнее происходит восстановление спиртовой группы по сравнению с восстановлением кратных связей $C=C$ и $C\equiv C$, однако за счет последних продукты дольше удерживаются на поверхности, ингибируя электроосаждение никеля. Тем не менее, главным продуктом электровосстановления кумарина является мелilotовая кислота. В более поздней работе [133] с применением метода вольтамперометрии исследовано поведение самого кумарина и некоторых его

замещенных (6-нитрокумарин, 4,7-диметилкумарин) с использованием электролита Уоттса. Влияние продуктов восстановления добавок на катод на качество получаемых покрытий при этом не рассматривалось.

Синергетический эффект одновременного использования кумарина и *цис*-2-бутен-1,4-диола на структуру поверхности и скорость осаждения никеля представлен в работе [134]. При одновременном введении добавок были получены наиболее гладкие блестящие осадки с высоким выходом по току.

Начиная с 80-х годов прошлого столетия основной органической добавкой становится сахарин, используемый для получения блестящих и нанокристаллических никелевых покрытий [135, 136]. В качестве добавки чаще всего используется сам сахарин, хотя в электролит может вводиться и его Na-соль [136, 137]. Добавка сахарина используется в электролитах разного состава как при постоянном токе, так и в режимах применения импульсного и импульсно-реверсивного тока [136–142].

Широкое использование сахарина определило интенсивные исследования как продуктов его электрохимического восстановления [143–147] (хотя подобные работы проводились и ранее [148]), так и влияние различных параметров процесса при использовании сахарина на качество поверхности электроосаждаемого никеля [19, 112, 149–153]. В наиболее ранней работе

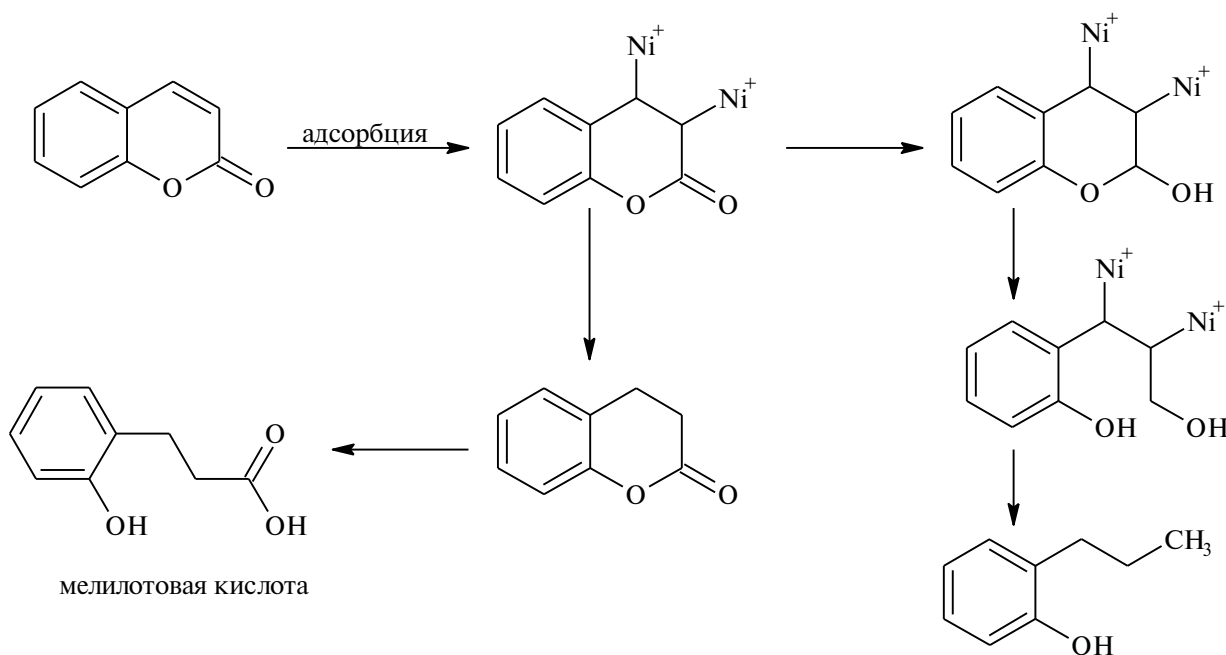


Рис. 1. Электровосстановление кумарина на катод в ходе нанесения никелевого покрытия.

Второй важнейшей добавкой, широко используемой в последнее время в практической гальванотехнике, является 2-бутин-1,4-диол (таблица). Наличие тройной связи в молекуле бутиндиола предопределяет отнесение его ко II классу блескообразователей, позволяющей получать блестящие покрытия высокого качества. Структура покрытия, нанесенного в электролите Уоттса в присутствии бутиндиола, изучена в работе [154] при разных концентрациях добавки. В ходе нанесения покрытия наблюдается каталитическое гидрирование тройной связи выделяющимся на катоде водородом, что снижает наводороживание никеля и основы [155]. При этом бутиндиол претерпевает следующую последовательность превращений: бутиндиол ® бутендиол ® бутандиол. Образуются также 2-бутен-1-ол и бутанол-1, что свидетельствует о конкуренции гидрирования кратных связей и восстановления гидроксильной группы [156]. Отмечено, что присутствие серы в катодном материале, которая внедряется в покрытие при дополнительном введении в электролит серосодержащего блескообразователя, например, сахарина, затрудняет гидрирование кратных связей, но практически не ингибирует восстановление гидроксильных групп. Бутиндиол, как добавка, используется не только в сульфатном, но и в хлоридном электролите [27]. В этом электролите максимальный блеск при концентрации добавки 0.43 г/л получен при 60°C и плотности тока 4–6 А/дм². Авторы полагают, что перенос ионов никеля в этом электролите осуществляется не только за счет диффузионных процессов, но и переносом ионов, адсорбированных на поверхности коллоидных частиц гидроксосоединений, причем бутиндиол не влияет на скорость массопереноса.

Поведение бутиндиола при электролизе изучено в присутствии 2-бутендиола в электролите Уоттса [157]. Показано, что наличие в электролите бутендиола примерно в 2 раза снижает скорость расходования бутиндиола, в основном за счет снижения скорости восстановления гидроксильных групп.

В работе [158] с использованием электролита Уоттса сопоставлено влияние добавок бутиндиола (84 мг/л), сахарина (183 мг/л) и одновременно бутиндиола (42 мг/л) и сахарина (92 мг/л). Обнаружено, что перенапряжение выделения никеля возрастает в ряду: сахарин < сахарин+бутиндиол < бутиндиол. Без введения добавок неровности на поверхности покрытия

составляли ~20 нм, при введении бутиндиола или его смеси с сахаринном — 8 нм, а для сахарина — 15 нм.

Влияние бутиндиола изучено также в условиях импульсного электролиза [159] и с использованием реверсированного тока [160]. Добавка бутиндиола использована для получения блестящих покрытий из сплава Ni–W [160]. Синергетический эффект добавки бутиндиола в электролит Уоттса и применения режима импульсного тока изучен в работе [87]. В частности, показано, что в импульсном режиме влияние органической добавки усиливается. Использование концентрации бутиндиола до 64 мг/л приводит к получению нанокристаллических осадков с повышенным блеском и твердостью.

В практической гальванотехнике для получения блестящих никелевых покрытий чаще всего рекомендуется использование смеси сахарина и бутиндиола, в которой концентрация бутиндиола в 5–10 раз меньше концентрации сахарина [104]. В работе [28] бутиндиол в этой смеси добавок заменен на кубовые остатки производства бутиндиола. Влияние концентрации сахарина и бутиндиола на качество получаемых покрытий исследовано с применением импульсного тока при различных параметрах импульса [161, 162].

Вместо бутиндиола в смеси с сахаринном использованы спирты с различной ненасыщенностью — *n*-пропанол, аллиловый и пропаргиловый спирты [163]. Самые тонкозернистые наиболее блестящие осадки получены в электролите Уоттса при использовании комбинации сахарина и пропаргилового спирта (использовано по 5 ммол компонентов смеси). Сахарин в этой смеси также может быть заменен на другой блескообразователь первого класса — хлорамин Б [30].

Высокой эффективностью блескообразования обладает смесь трех добавок — сахарина (1.0–2.0 г/л), бутиндиола (0.15–0.18 г/л) и фталимида (0.08–0.12 г/л) [104]. Эта композиция применяется в электролите Уоттса при температуре 50°C, pH 4.0–4.8 и катодной плотности тока 3–8 А/дм². В работе [28] с использованием такого электролита покрытие, образующееся на медной пластинке, использовано в качестве эталона блеска. Электрохимические превращения компонентов смеси при 20°C изучены в работе [145]. При этом выявлен синергетический эффект добавок на скорость их разложения и внедрение серы в покрытие. В частности,

авторы предполагают, что бутиндиол увеличивает адсорбцию сахараина, за счет чего увеличивается внедрение серы в покрытие.

Ряд стандартных блескообразователей (сахарин, бутиндиол, формалин, хлорамин Б) вводили в электролит Уоттса, содержащий декагидродекаборат натрия ($\text{Na}_4\text{B}_{10}\text{O}_{17} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 100 мг/л) для получения блестящих, термостойких с малыми внутренними напряжениями борсодержащих покрытий [164].

2.2 Разработка новых добавок, модифицирующих свойства покрытий

Хотя разработка новых добавок в электролиты никелирования чаще всего осуществляется на эмпирической основе, тем не менее, для исследований выбираются соединения определенной структуры, которую можно сопоставить со структурой известных добавок. С этой позиции можно определить несколько путей создания новых добавок:

Модификация структуры известных блескообразователей;

Направленный синтез соединений, содержащих фрагменты молекул наиболее известных добавок;

Исследование органических соединений, способных к комплексообразованию с ионами никеля и к адсорбции на никелевой поверхности.

2.2.1 Модификация структуры сульфонамидов и сульфонов

Учитывая высокий блескообразующий эффект сахараина (имида 2-сульфобензойной кислоты) были исследованы некоторые его производные [144–147]. Особое внимание в этом отношении заслуживает N-бутинолсахарин [144], который позволяет получать блестящие покрытия в электролите Уоттса при 55°C в широком интервале плотности тока

(0.5–15 А/дм²). Препятствием на пути широкого использования этой добавки, возможно, послужила сложность ее получения. Кроме того, в представленных работах не исследованы другие характеристики получаемых покрытий.

В качестве блескообразующих добавок были предложены N-трихлорэтиламиды уксусной и бензойной кислот и трихлорэтиламиды сульфоновых кислот (рис. 3): 1-гидрокси-2,2,2-трихлорэтиламиды карбоновых кислот (**1a**, **1б**), 2,2,2-трихлорэтиламид-4-толуолсульфоновой кислоты (**2**) и 1-4-метоксифенил-2,2,2-трихлорэтиламид-4-хлорфенилсульфоновой кислоты (**3**) [165–167].

Из исследованных четырех соединений три показали эффект образования блестящих низкопористых покрытий при концентрации в модифицированном электролите Уоттса 0.1–0.7 г/л [167]. Полученные данные показывают, что присутствие серы в блескообразователях, которые можно отнести к 1 классу, является необязательным фактором.

В работе [168] в сульфатном и метансульфоновом электролитах в качестве добавок 1 класса исследованы натриевые производные аллил-, пропаргил- и арилсульфонатов, которые позволили получить покрытия с низкими внутренними напряжениями. Наилучшие показатели получены для пропаргилсульфоната, который был исследован также в работе [169] наряду с другими ацетиленовыми производными.

В условиях импульсного электроосаждения с использованием низкоконтентрированного сульфатного электролита в присутствии соли винной кислоты была исследована полимерная сульфонатная добавка – поли(диметиламиноэтилметакрилоил)пропансульфонат [170] (рис. 4).

В присутствии добавки был получен осадок с размером зерен 6–10 нм (без добавки – 25–44 нм).

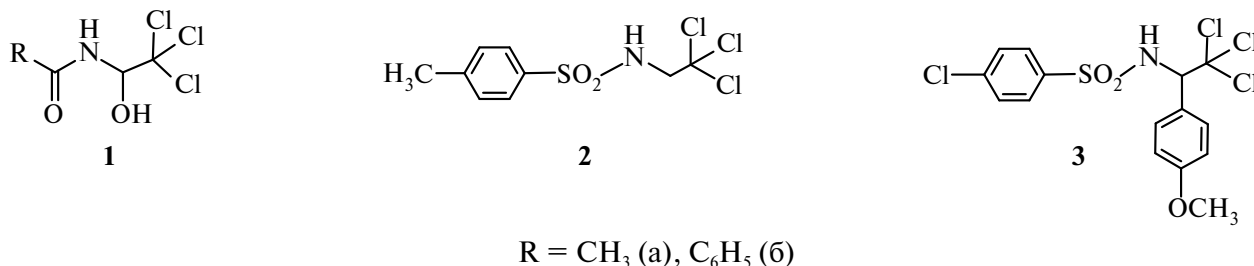


Рис. 3. Производные трихлорэтиламидов

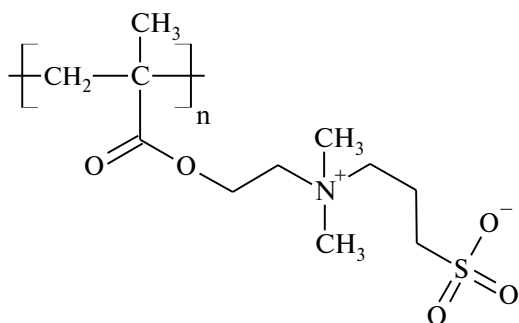


Рис. 4. Структура полимерной добавки.

2.2.2 Использование в качестве добавок ацетиленовых и многоатомных спиртов

Учитывая высокий блескообразующий эффект бутиндиола — двухатомного ацетиленового спирта, были исследованы его гомологи — производное гексиндиола [171, 172] и двухатомные спирты с тройной связью [170, 172, 173] (рис. 5).

Гексиндиол в концентрации 0.5–8.0 г/л исследован в сульфатном электролите [172] при одновременном введении формальдегида (в виде формалина, 10 г/л) и бензальдегида (0.5–2.0 г/л). При совместном присутствии трех добавок при температуре 40°–50°С и pH 4.5 блестящие ровные покрытия были получены в двух диапазонах плотности тока 2–7 и 10–16 А/дм².

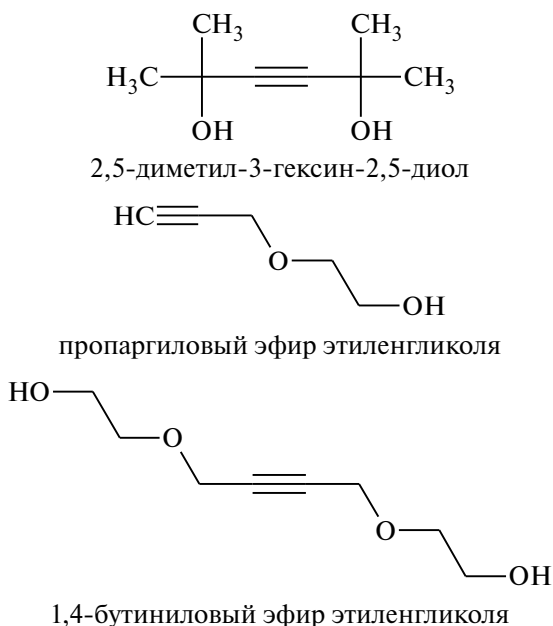


Рис. 5. Новые типы ацетиленовых спиртов, используемых в качестве блескообразующих добавок

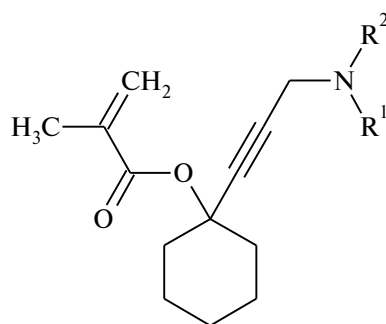
Поведение этой системы при электролизе было изучено методами квантовой химии [171]. Расчет показал образование устойчивого комплексного иона, в координационной сфере которого в качестве лигандов, помимо молекул воды, выступают молекулы деметилированного гексиндиола и молекулы альдегидов. Причем эти комплексы разряжаются в первую очередь. Отмечено также, что органические частицы, не включенные в комплекс, не дают устойчивой системы с кластером Ni₄₉.

Пропаргиловый эфир этиленгликоля (1 мл/л) был исследован в электролите Уоттса [173]. Однако по блескообразующей способности он уступал пропаргиловому спирту. Бутиниловый эфир этиленгликоля (0.01–0.05 мл/л) [173] в электролите Уоттса проявлял выравнивающий эффект только при максимальной используемой концентрации.

В работе [174] в качестве добавки исследованы достаточно сложные аминопроизводные 1-метакрилокси-1-пропинилциклогексана (рис. 6). Добавки в электролит Уоттса вводились в концентрации 0.15–0.3 г/л и при плотности тока 5 А/дм², температуре 50°С и pH 5 были получены блестящие низкопористые покрытия.

Учитывая блескообразующий эффект двухатомного спирта бутиндиола, в работе [175] в качестве добавок в низкоконтрированном сульфатно-хлоридном электролите исследованы многоатомные спирты: трехатомный спирт, глицерин и шестиатомные спирты: маннит и сорбит (рис. 7).

Спирты использованы в достаточно высокой концентрации: глицерин 11.5–45.8 г/л, маннит и сорбит — 23.7–94.6 г/л. При комнатной температуре электролиза на платиновой поверхности были получены блестящие осадки. Методом



где R¹, R²: CH₃, C₂H₅, CH₂HC=CH₂, -(CH₂)₅-

Рис. 6. Структура аминопроизводных 1-метакрилокси-1-(3-аминопропинил)циклогексана

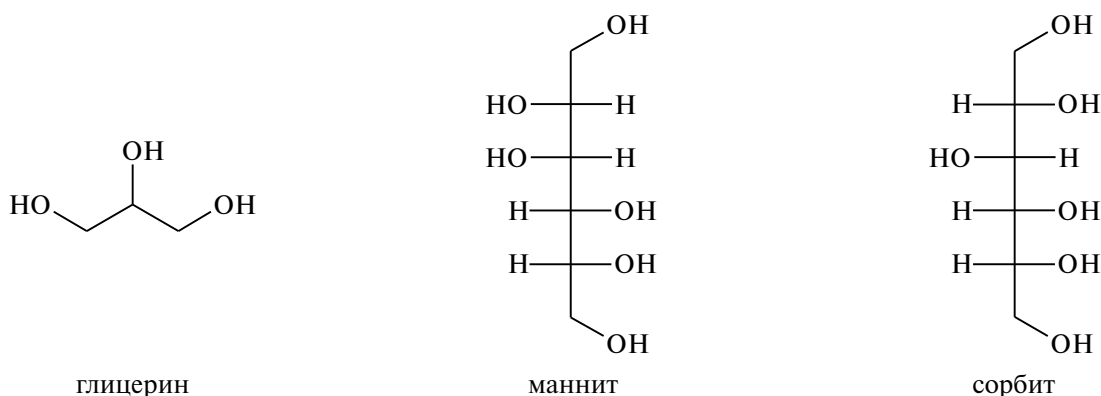


Рис. 7. Многоатомные спирты, исследованные в качестве добавок в электролит никелирования

вольтамперометрии показано, что добавки влияют на кинетику, но не на термодинамику осаждения. На основании этого предположено и подтверждено методом УФ спектроскопии, что спирты не образуют комплексы с ионами никеля. Это также подтверждается тем, что по данным энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии получаемое покрытие не содержит углерод. Однако в растворе формируются комплексы спиртов с борной кислотой (рис. 8), которые за счет повышенной кислотности обладают более эффективным буферирующим действием, обеспечивая выход по току ~95%. Возможность образования комплексов ионов никеля с борной кислотой постулировано в работе [176].

2.2.3 Исследование производных тиомочевины

Тиомочевина $SC(NH_2)_2$ является практически универсальной блескообразующей добавкой при нанесении покрытий многих металлов [1], однако в состав промышленных электролитов никелирования она не включена. Это обусловлено тем, что никелевые покрытия при ее присутствии в электролите, хотя и получают блестящими, обладают рядом существенных недостатков. Еще в 1953 г. в работе [177] были представлены данные о влиянии 76

органических соединений на процесс никелирования, где отмечено своеобразие тиомочевины. Более поздние исследования подтвердили, что тиомочевина, в частности, увеличивает внутреннее напряжения в покрытии [24], способствует наводороживанию осадка [178], существенно снижает выход по току [179]. В последней работе отмечено, что тиомочевина в концентрации 2–5 мг/л не воздействует на качество осадка, однако повышение концентрации до 10 мг/л вызывает образование неровностей. При содержании тиомочевины в низкоконцентрированном сульфатном электролите 40 мг/л при плотности тока 2 А/дм², температуре 60°C были получены темные неровные осадки. Авторы считают, что потемнение осадка обусловлено включением в него сульфида никеля, пути образования которого, рассмотрены при разложении тиомочевины. Включение серы в покрытие при использовании тиомочевины изучалось и в более ранней работе [180], причем показано, что с увеличением плотности тока количество серы в осадке уменьшается. В более поздней работе [181] эта закономерность подтверждена не только для тиомочевины, но и для сахараина.

Помимо масштабных исследований влияния тиомочевины на качество получаемых никелевых

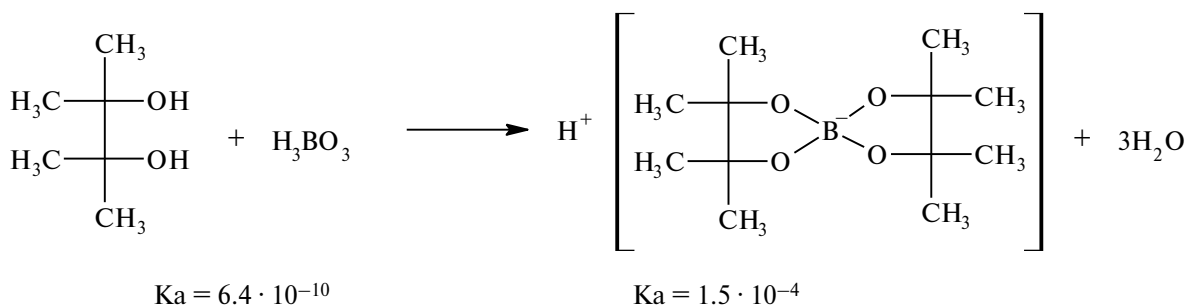


Рис. 8. Комплексообразование борной кислоты с многоатомными спиртами

покрытий предприняты испытания в качестве добавок различных ее производных. В работе [182] изучено влияние на блеск осадка структурного аналога тиомочевины дитиоксамида (рубенаводородной кислоты) $\text{H}_2\text{NCS-CSNH}_2$. Это соединение не растворялось в электролите Уоттса, поэтому было исследовано в виде суспензии. Блеск образующихся покрытий сопоставим с блеском покрытий, полученных в тех же условиях в присутствии тиомочевины.

Исследованы также аминокпроизводные тиомочевины тиосемикарбазиды ($\text{R}^1 - \text{NHCSNHNH} - \text{R}^2$, где R^1 и R^2 – водород или арил) [183, 184]. Блестящие никелевые покрытия были получены в электролите Уоттса с добавкой 0.05–0.15 г/л лаурилсульфата натрия и ~0.01–0.5 г/л тиосемикарбазидов при температуре 50°–60°C и pH 3.4–4.5.

Интерес, с точки зрения использования в качестве добавок в электролиты никелирования, представляют продукты конденсации тиомочевины с органическими галогенидами – изотиуруниевоы соли. Их использование обеспечивает следующие преимущества:

1. Легкость химического синтеза, который может стимулировать получение широкого разнообразия по структуре с возможностью введения практически любых функциональных групп;

2. Изотиуруниевоы соли, как правило, хорошо растворимы в воде;

3. Органическая часть соли несет положительный заряд, что облегчает миграционный перенос добавки к катоду.

Однако первые сведения об использовании изотиуруниевоы солей появились в патентной литературе только в 1990 г. [185]. Предлагаемая в качестве добавки довольно сложная по структуре соль дигидрохлорид S,S' -(2-бензилоксипропан) диизотиомочевина (использована в концентрации 0,7 г/л) содержит два изотиуруниевоы фрагмента (рис. 9), что способствует повышению рассеивающей способности электролита и обеспечивает получение блестящего покрытия с хорошими физико-химическими характеристиками. В дальнейшем ассортимент солей подобного типа был расширен [186] и было показано, что используемые соли, помимо образования блестящего покрытия, эффективно ингибируют наводороживание поверхности.

В качестве добавки в электролит никелирования запатентовано [187] соединение (рис. 10), близкое по структуре изотиуруниевоы соли, представленной на рис. 9 – дигидрохлорид

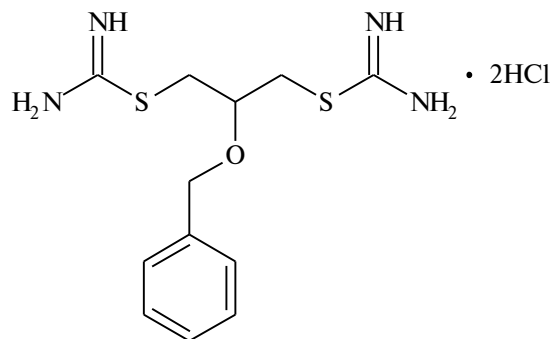


Рис. 9. Структура дигидрохлорида (2-бензилоксипропан)-1,3-диизотиомочевины

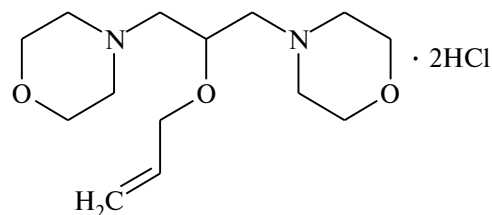


Рис. 10. Структура дигидрохлорида 2-аллилокси-1,3-диморфолинопропана.

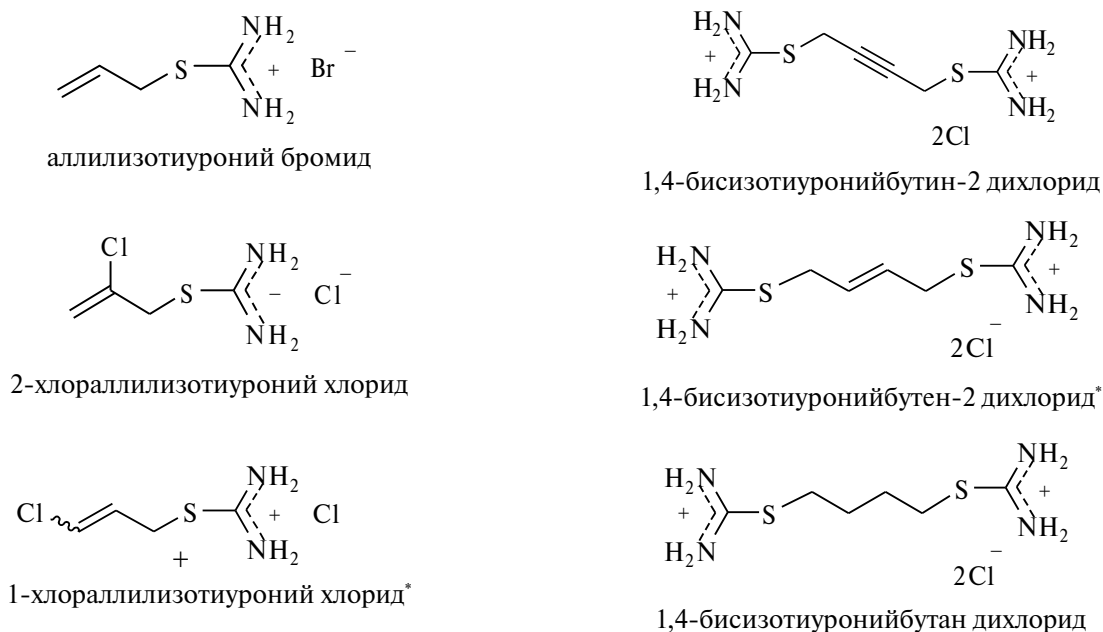
2-аллилокси-1,3-диморфолинопропана. Автор считает, что в электролите Уоттса эта соль препятствует наводороживанию, а в качестве блескообразователя дополнительно вводится 2,4-динитрофенилгидразин.

В работах [188–191] представлен широкий набор изотиуруниевоы солей (рис. 11), которые различаются длиной углеводородной цепи, ее строением и количеством изотиуруниевоы фрагментов.

В присутствии всех изученных добавок (рис. 11) были получены блестящие покрытия, причем максимальный блеск наблюдается для аллилизотиуруний бромида (0.5 г/л) и 1,4-бисизотиурунийбутен-2 дихлорида (0.03 г/л) при плотности тока 5 А/дм².

Исследование поляризационных кривых выделения никеля показало, что для всех изученных добавок скорость разряда ионов никеля лимитируется одной и той же стадией. Предположено, что причиной торможения разряда может являться участие вводимых добавок в комплексообразовании с ионами никеля, что было подтверждено методом УФ спектроскопии.

Представленные результаты показывают, что изотиуруниевоы соли с различными заместителями могут представлять интерес и для практической гальванотехники.



*Смесь цис- и транс-изомеров (1:1)

Рис. 11. Структура изотиурониевых солей, исследованных в работе [191].

2.2.4 Исследование гетероциклических соединений в качестве добавок в электролиты никелирования

Большинство гетероциклических соединений являются эффективными лигандами при комплексообразовании с переходными металлами и легко адсорбируются на электродах. Поэтому интерес к ним, как к добавкам в электролиты, совершенно неслучаен. Достаточно отметить, что в ряду блескообразователей, применяемых в практике (табл. 1) к гетероциклам относятся такие соединения, как сахарин, кумарин, фталимид, барбитуровая кислота и хинальдин. Все это определяет пристальное внимание

исследователей к гетероциклическим структурам, как к добавкам в электролиты никелирования.

В качестве новых добавок прежде всего следует отметить применение пиридина и его простейших производных (пиколинов) [192] и хинолина [193]. В работе [192] отмечено, что добавки пиридиновых соединений (2–40 мг/л) при температуре 60°C, pH 2,5 и плотности тока 2 А/дм² дают гладкие компактные осадки, причем пиколины действуют эффективнее, чем сам пиридин.

С использованием электролита Уоттса исследовано влияние 6 добавок пиридиновых солей (рис. 12), вводимых в концентрации 0.5–4.0 г/л

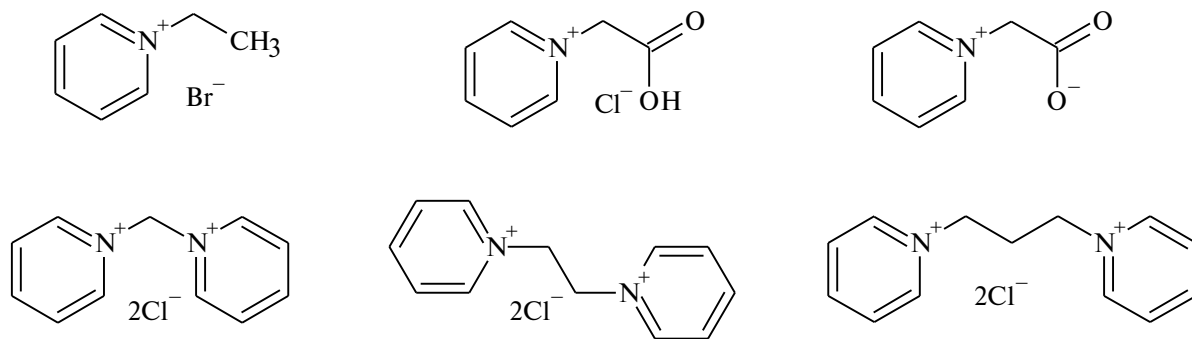


Рис. 12. Структура исследованных пиридиновых солей в работе [194].

[193]. Влияние солей рассматривалось при их индивидуальном присутствии в электролите, а также в виде смеси с сахарином или бутиндиолом. С использованием методов квантовой химии изучены возможные теоретические модели адсорбции исследуемых соединений на кристаллографических гранях никеля. Именно адсорбция способствует формированию определенной структуры в покрытии.

В работе [173] в электролите Уоттса исследована внутренняя соль N-(3-сульфопропил)пиридиния (рис. 13) в количестве 0.01–0.05 г/л. Воздействие этой соли сопоставимо с влиянием пропилового спирта и 1,4-бутилового эфира этиленгликоля.

Важным представителем пиридиновых соединений, используемых для получения блестящих никелевых покрытий, является изоникотиновая кислота (рис. 14) [195–197]. Она была добавлена в электролит Уоттса в концентрации 0.5–1.5 г/л, что позволило получить блестящие покрытия без внутренних напряжений.

В электролите Уоттса исследовано поведение производного пиридина — 2-окси-4,6-диметилпиридина [198] (рис. 15). Обнаружено, что при концентрации пиридина в электролите 3.7 г/л при плотности тока 2–5 А/дм² и pH 2–3.5 могут быть получены блестящие покрытия с высокой микротвердостью и устойчивостью к коррозии в условиях солевого тумана.

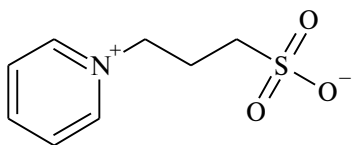


Рис. 13. Внутренняя соль 3-сульфопропилпиридиния

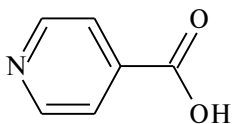


Рис. 14. Структура изоникотиновой кислоты

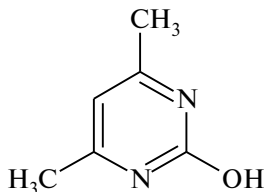


Рис. 15. Структура 2-окси-4,6-диметилпиридина

Важное семейство гетероциклических структур представляют макроциклические гетероциклы, особенно краун-эфиры [199]. Не остались без внимания они и при исследовании процесса никелирования [200, 201]. Введение краун-эфиров, в частности, 15-крауна-5 (рис. 16) в сульфатный электролит приводит к получению плотного, практически безпористого осадка с повышенными защитными свойствами. При одновременном введении краун-соединений и лактамов в электролит никелирования [201] можно получить покрытия высокого качества.

К макрогетероциклическим структурам относятся также порфирины, некоторые из которых (рис. 16) были исследованы в процессе осаждения никеля из модифицированного электролита Уоттса при температуре 20°C и плотности тока 1 А/дм². Модифицирующая добавка порфирина вводилась в количестве 0.1–50 мг/л. Полученные покрытия имели низкий уровень шероховатости, повышенную микротвердость, низкую пористость и незначительные внутренние напряжения [202].

Для проверки возможности применения принципа линейных соотношений свободных энергий реакции и энергий активации

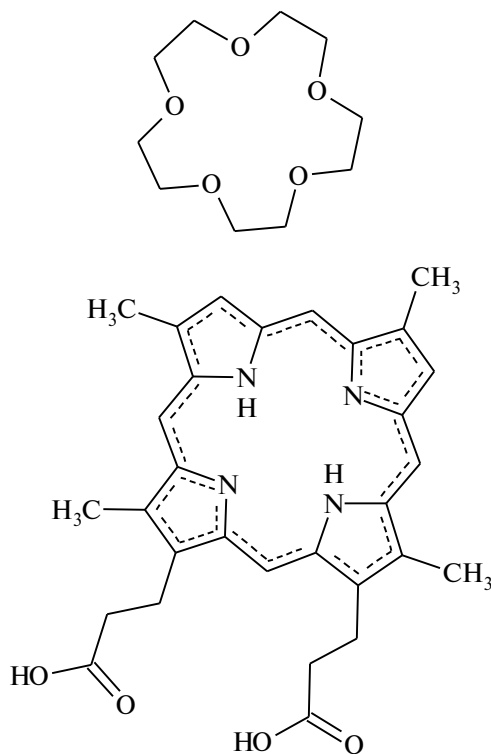


Рис. 16. Структура 15-краун-5 и одного из исследованных порфиринов

к интерпретации закономерностей электроосаждения никеля из сульфатного электролита исследованы комбинации добавок, включающие производные бензимидазола, имидазо-бензимидазола и другие сложные органические соединения [203]. Каждая добавка включала 3–5 компонентов, принадлежащих к различным реакционным сериям. Результаты, полученные авторами, однозначно указывают на правомерность применения корреляционного анализа к процессу электроосаждения никеля.

2.2.5 Использование элементоорганических соединений

Для повышения микротвердости получаемых покрытий в низкоконтрированный электролит Уоттса были добавлены кремний- и фосфор-содержащие органические соединения, представленные на рис. 17 [204].

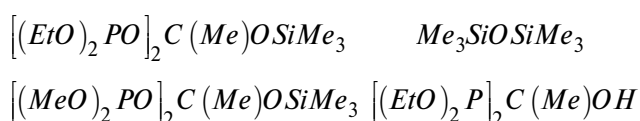


Рис. 17. Исследованные кремний-фосфорорганические соединения

При концентрации добавок 0.2–1.0 мл/л, pH 4.2–5.3 и плотности тока 2–4 А/дм² добавки повышали микротвердость покрытия до 4 раз. В образовавшихся осадках были обнаружены кремний и фосфор.

Влияние природного соединения, выделяемого из некоторых бобовых растений – фитиновой кислоты (рис. 18), на микроструктуру

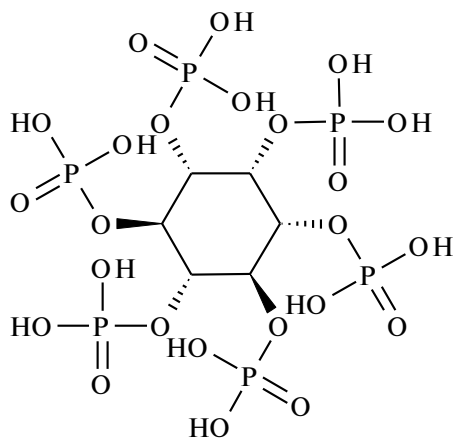


Рис. 18. Структура фитиновой кислоты.

и коррозионное сопротивление покрытий, наносимых в электролите Уоттса в импульсно-реверсивном режиме представлено в работе [205].

Показано, что лучшие антикоррозионные свойства покрытия проявляются при концентрации фитиновой кислоты в электролите 0.2 г/л. В электролите также использована добавка бутиндиола (0.2 г/л) и додецилсульфата натрия (0.1 г/л).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ приведенных данных показывает, что на свойства электрохимически нанесенных никелевых покрытий оказывает влияние большое число факторов. С одной стороны, это позволяет подбирать определенный набор условий процесса и вводимых органических добавок, дающих возможность получать покрытия, отвечающие конкретным, порой достаточно специфичным, требованиям по эксплуатации покрываемых деталей. Однако это существенно усложняет подбор необходимых условий, поэтому определенная систематизация имеющихся данных, несомненно, может облегчить выбор необходимых условий. Кроме того, нельзя считать окончательно решенной задачу создания добавок, которые удовлетворяли бы широкому набору требований, предъявляемым к ним. Конечно, речь не может идти об универсальной добавке, которая отвечает всем требованиям, но разработка сравнительно дешевых, токсикологически безопасных, позволяющих получать покрытия нужного качества органических добавок в электролит еще долго будет актуальной для гальваностегии. В этом отношении, несомненно, будут полезны сведения, приведенные в данном обзоре.

Представленный обзор не претендует на анализ всех источников по обсуждаемой проблеме, опубликованных за последние 10–20 лет. Однако ключевые работы, касающиеся электрохимического нанесения никелевых покрытий, по нашему мнению, процитированы в нем достаточно полно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гамбург Ю.Д., Зангари Дж. Теория и практика электроосаждения металлов. М.: БИНО М. Лаборатория знаний. 2015. 438 с.
2. Целуйкин В.Н. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2009. Т. 45. № 3. С. 287.
3. Мамаев В.И., Кудрявцев В.Н. Никелирование. Под ред. В. Н. Кудрявцева. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева. 2014. 192 с.

4. *Amini M., Kabiri M.* // J. Iran. Chem. Soc. 2005. V. 2. P. 32.
5. *Ташкурьян Ж., Бсадерицаде С.М., Монтазерохори М.* // Электрохимия. 2015. Т. 51. № 3. С. 248.
6. *Sadiku-Agboola O., Sadiku E.R., Biotidara O.F.* // Int. J. Phys. Sci. 2012. V. 7. P. 349.
7. *Будрейко Е.Н.* // Гальванотехника и обработка поверхности. 2018. Т. 26. № 1. С. 36.
8. *Матулис Ю.Ю.* // Журн. Всесоюзного хим. общества им. Д. И. Менделеева. 1963. Т. 8. № 5. С. 482.
9. *Oniciu L., Muresan L.* // J. Appl. Electrochem. 1991. V. 21. P. 565.
10. *Mohanty U.S., Tripathy B.C., Singh P. et al.* // J. Appl. Electrochem. 2019. V. 49. № 9. P. 847.
11. *Березин Н.Б., Межевич Ж.В.* // Вестн. технолог. унив-та. 2016. Т. 19. С. 60.
12. *Orinakova R., Turonova A., Kladekova D. et al.* // J. Appl. Electrochem. 2006. V. 36. P. 957.
13. *John S.* // Metal Finishing. 1997. № 6. P. 84.
14. *Ibrahim M.A. M.* // J. Appl. Electrochem. 2006. V. 36. P. 295.
15. *Гальдикене Р.П., Шальтене Ж.П., Петраускас А.В.* // Защита металлов. 1994. Т. 30. № 6. С. 642.
16. *Yang F., Tian W., Nakano H. et al.* // Materials Transactions. 2010. V. 51. P. 948.
17. *Инженерная гальванотехника в приборостроении.* Под ред. А. М. Гинберга. М.: Машиностроение. 1977. 512 с.
18. *Ebrahimi F., Ahmed Z.* // J. Appl. Electrochem. 2003. V. 33. P. 733.
19. *Zhao H., Liu L., Zhu J. et al.* // Mater. Lett. 2007. V. 61. P. 1605.
20. *Aruna S.T., Diwakar S., Jain A., Rajam K.S.* // Surf. Eng. 2005. V. 21. № 3. P. 209.
21. *Lin C.S., Hsu P.S., Chang L., Chen C.H. et al.* // J. Appl. Electrochem. 2001. V. 31. P. 325.
22. *Pathak S., Guinard M., Vernooij M.G. C. et al.* // Surf. Coat. Technol. 2011. V. 205. P. 3651.
23. *Чернышова И.С., Максименко С.А., Кудрявцев В.Н.* // Гальванотехника и обработка поверхности. 1996. Т. 3. № 3. С. 12.
24. *Скнар И.В., Баскевич А.С., Скнар Ю.Е.* // Вопросы химии и химич. технол. 2011. № 4. С. 183.
25. *Данилов Ф.И., Скнар Ю.Е., Ткач И.Г., Скнар И.В.* // Электрохимия. 2015. Т. 51. № 4. С. 347.
26. *Данилов Ф.И., Скнар И.В., Скнар Ю.Е.* // Гальванотехника и обработка поверхности. 2012. Т. 20. № 4. С. 29.
27. *Балакай В.И., Курнакова Н.Ю., Арзуманова А.В. и др.* // Журн. прикл. химии. 2009. Т. 82. № 2. С. 262.
28. *Балакай В.И., Арзуманова А.В., Мурзенко К.В. и др.* // Гальванотехника и обработка поверхности. 2009. Т. 17. № 4. С. 32.
29. *Балакай В.И., Арзуманова А.В., Балакай К.В.* // Журн. прикл. химии. 2010. Т. 83. С. 67.
30. *Балакай В.И., Курнакова Н.Ю., Мурзенко К.В. и др.* // Журн. прикл. химии. 2011. Т. 84. С. 1640.
31. *Valles E., Pollina R., Gomes E.* // J. Appl. Electrochem. 1993. V. 23. P. 508.
32. *Ji J.X., Cooper Ch.* // Electrochim. Acta. 1996. V. 41. № 9. P. 1549.
33. *Karayannis H.S., Patermarakis G.* // Electrochim. Acta. 1995. V. 40. № 9. P. 1079.
34. *Hashemzadeh M., Raeissi K., Ashrafizadeh F., Khorasand S.* // Surf. Coat. Technol. 2015. V. 283. P. 318.
35. *Антихович И.В., Черник А.А., Жарский И.М., Болвако А.К.* // Электрохимия. 2015. Т. 51. № 3. С. 328.
36. *Антихович И.В., Черник А.А., Жарский И.М.* // Вестн. Белорусского гос. унив-та. Сер. 2. 2014. № 1. С. 15.
37. *Xu Y.T., Dai Y.J., Zhang W., Xia T.D.* // Surf. Coat. Technol. 2017. V. 330. P. 170.
38. *Supicova M., Rozik R., Trnkova L. et al.* // J. Solid State Electrochem. 2006. V. 10. P. 61.
39. *Doi T., Mizumoto K., Tanaka S., Yamashita T.* // Metal Finishing. 2004. V. 102. № 4. P. 26.
40. *Цупак Т.Е., Бек Р.Ю., Лосева Е.Н., Бородинина Л.И.* // Электрохимия. 1982. Т. 18. № 1. С. 86.
41. *Бек Р.Ю., Цупак Т.Е., Шураева Л.И., Контева Н.И.* // Журн. прикл. химии. 1996. Т. 69. № 11. С. 1880.
42. *Звягинцева А.В., Филичева А.И., Спиридонов Б.А., Шалимов Ю.Н.* // Хим. и химич. технол. 1988. Т. 31. № 12. С. 91.
43. *Седойкин А.А., Цупак Т.Б.* // Гальванотехника и обработка поверхности. 2017. Т. 25. № 4. С. 10.
44. *Gamburg Yu. D., Grosheva M.Yu., Biallozor S., Hass M.* // Surf. Coat. Technol. 2002. V. 150. P. 95.
45. *Спиридонов Б.А., Соколов Ю.В.* // Гальванотехника и обработка поверхности. 2007. Т. 15. № 1. С. 23.
46. *Ву Тхи Зуен, Долгих О.В., Соцкая Н.В., Котлярова Е.А.* // Конденсированные среды и межфазные границы. 2009. Т. 11. № 1. С. 37.
47. *Антихович И.В., Харитонов Д.С., Черник А.А., Добрыдень И.Б.* // Журн. прикл. химии. 2017. Т. 90. С. 469.
48. *Макарова И.В., Харитонов Д.С., Добрыдень И.Б., Черник А.А.* // Журн. прикл. химии. 2018. Т. 91. № 9. С. 1273.
49. *Долгих О.В., Соцкая Н.В., Сапронова Л.В.* // Конденсированные среды и межфазные границы. 2012. Т. 14. № 2. С. 175.

50. Седойкин А.А., Цупак Т.Е. // Электрохимия. 2008. Т. 44. № 3. С. 343.
51. Балакай В.И., Сопина Н.А., Цевменко О.Э. // Усп. совр. естествозн. 2015. № 11. С.15.
52. Перельгин Ю.П., Киреев С.Ю., Липовский В.В., Ягниченко Н.В. // Гальванотехника и обработка поверхности. 2008. Т.16. № 2. С.14.
53. Иванов С.В. // Укр. хим. журн. 1982. Т.58. № 8. С.665.
54. Сапронова Л.В., Соцкая Н.В., Долгих О.В. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2013. Т. 15. № 4. С. 446.
55. Соцкая Н.В., Сапронова Л.В., Долгих О.В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2014. Т. 50. № 1. С. 26.
56. Mech K. // Surf. Coat. Technol. 2017. V. 315. P. 282.
57. Li C.Q., Li X.H., Wang Z.X., Guo H.J. // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2017. V. 13. P. 1300.
58. Lacjevac U., Jovic B.M., Jovic V.D. // J. Electrochem. Soc. 2012. P. D310.
59. Соцкая Н.В., Долгих О.В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2008. Т. 44. № 5. С. 514.
60. Таранина О.А., Евреинова Н.В., Шошина И.А. и др. // Журн. прикл. химии. 2010. Т. 83. № 1. С. 60.
61. Ibrahim M.A. M., Al Radadi R.M. // Int. J. Electrochem. Sci. 2015. V.10. P. 4946.
62. Долгих О.В., Соцкая Н.В., Шаманаева Е.С. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2007. Т. 9. № 1. С. 32.
63. Demchyshyna O., Vargalyuk V., Polonsky V. et al. // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. 2017. V. 6. № 6. P. 41.
64. Данилов Ф.И., Скар И.В., Скар Ю.Е. // Электрохимия. 2011. Т. 47. № 9. С. 1109.
65. Bakonyi I., Toth-Kadar E., Pogany L. et al. // Surf. Coating Technol. 1996. V. 78. P. 124.
66. Wilkes J.S., Levisky J.A., Wilson R.A., Hussey Ch. L. // Inorg. Chem. 1982. V. 21. P. 1263.
67. Liu F., Deng Y., Han X. et al. // J. Alloys and Compounds. 2016. V. 654. P. 163.
68. Abbott A.P., McKenzie K.J. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2006. V. 8. P. 4265.
69. Mann O., Pan Ge-Bo, Freyland W. // Electrochim. Acta. 2009. V. 54. P. 2487.
70. Deng M.J., Sun I.W., Chen P.Y. et al. // Electrochim. Acta. 2008. V. 53. P. 5812.
71. Buzzeo M.C., Evans R.G., Compton R.G. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2004. V. 5. P. 1106.
72. Zhu Y.L., Kozuma Y., Katayama Y., Miura T. // Electrochim. Acta. 2009. V. 54. P. 7502.
73. Zhu Y.L., Katayama Y., Miura T. // Electrochim. Acta. 2010. V. 55. P. 9019.
74. Gou S.P., Sun I.W. // Electrochim. Acta. 2008. V. 53. P. 2538.
75. Smith E.L., Abbott A.P., Ryder K.S. // Chem. Rev. 2014. V. 114. P. 11060.
76. Abbott A.P., Ballantyne A., Harris R.C. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2017. V.19. P. 3219.
77. Yang H., Guo X., Biribilis N. et al. // Appl. Surf. Sci. 2011. V. 257. P. 9094.
78. Abbott A.P., El Ttaib K., Ryder K.S., Smith E.L. // Transaction of the Institute of Metal Finishing. 2008. V. 86. № 4. P. 234.
79. Sadiku-Agboola O., Sadiku E.R., Ojo O.I. et al. // Portugaliae Electrochim. Acta. 2011. V. 29. № 2. P. 91.
80. Долгих О.В., Соцкая Н.В., Зуен Ву Тху // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2009. Т. 45. С. 636.
81. Boubatra M., Azizi A., Schmerber G., Dinia A. // Ionics. 2012. V. 18. P. 425.
82. Kollia C., Loizos Z., Spyrellis N. // Surf. Coat. Technol. 1991. V. 45. P. 155.
83. Nasirpour F., Sanaeian M.R., Samardak A.S. et al. // Appl. Surf. Sci. 2014. V. 292. P. 795.
84. Ul-Hamid A., Dafalla H., Quddus A. et al. // Appl. Surf. Sci. 2011. V. 257. P. 9251.
85. Милушкин А.С., Дундене Г.В. // Защита металлов. 1992. Т. 28. № 5. С. 806.
86. Шушков Р.В., Соловьева Н.Д. // Вестн. Саратовского гос. технич. унив-та. 2006. Т. 4. № 1. С. 53.
87. Pavlatou E.A., Raptakis M., Spyrellis N. // Surf. Coat. Technol. 2007. V. 201. P. 4571.
88. Nasirpour F., Bending S.J., Peter L.M. et al. // Thin Solid Films. 2011. V. 519. P. 8320.
89. Lu Y., Luo S., Ren Z. et al. // Surf. Coat. Technol. 2021. V. 409. № 126833.
90. Borcar T., Harimkar S.P. // Surf. Coat. Technol. 2011. V. 205. P. 4124.
91. Wasecar N.P., Haridoss P., Seshadri S.K., Sundararajan G. // Surf. Coat. Technol. 2016. V. 291. P. 130.
92. El-Sheric A.M., Erb U., Page J. // Surf. Coat. Technol. 1996. V. 88. P. 70.
93. Wong K.P., Chan K.C., Yue T.M. // J. Appl. Electrochem. 2001. V. 31. P. 25.
94. Qu N.S., Zhu D., Chan K.C., Lei W.N. // Surf. Coat. Technol. 2003. V. 168. P. 123.
95. Киреев С.Ю., Фролов А.В. // Коррозия: материалы, защита. 2020. № 12. С. 32.
96. Антихович И.В., Черник А.А., Жарский И.М. // Изв. СПб. госуд. технолог. института. 2013. № 20(60). С.30.
97. Пеганова Н.В., Цупак Т.Е. // Гальванотехника и обработка поверхности. 2007. Т. 15. № 4. С. 18.
98. Devos O., Aaboubi O., Chopart J.P. et al. // J. Electrochem. Soc. 1998. V. 145. P. 4135.

99. *Ganech V., Vijayaraghavan D., Laskshminarayana V.* // Appl. Surf. Sci. 2005. V. 240. P. 286.
100. *Легкая Д.А., Соловьева Н.Д., Яковлев А.В.* // Журн. прикл. химии. 2017. Т. 90. С. 1199.
101. *Ning Z., He Y.D., Gao W.* // Surf. Coat. Technol. 2008. V. 202. P. 2139.
102. *Wakabayashi H., Sato N., Sone M. et al.* // Surf. Coating Technol. 2005. V. 190. P. 200.
103. *Левин А.И.* // Журн. Всесоюзного химич. общества им. Д. И. Менделеева. 1988. Т. 33. № 3. С. 252.
104. *Кудрявцев Н.Т.* Электролитические покрытия металлами. М.: Химия. 1979. 352 с.
105. *Xiang T., Ding S., Li C. et al.* // Materials and Design. 2017. V. 114. P. 65.
106. *Wojciechowski J., Baraniak M., Pernak J., Lota G.* // Int. J. Electrochem. Sci. 2017. V. 12. P. 3350.
107. *Скибина Л.М., Кузнецов В.В., Сухоленцев Б.А.* // Защита металлов. 2001. Т. 37. № 2. С. 182.
108. *Скибина Л.М., Соколенко А.И., Бурдина Е.И.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2011. Т. 47. № 5. С. 502.
109. *Скибина Л.М., Майэр Л.К., Соколенко А.И., Дурран Дельгадо О.А.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55. № 3. С. 314.
110. *Rudnik E., Voinicki M., Wloch G.* // Surf. Coat. Technol. 2012. V. 207. P. 375.
111. *Meng G., Li Y., Shao Y. et al.* // J. Mater. Sci. Technol. 2016. V. 32. P. 465.
112. *Wang I., Zhang J., Gao Y. et al.* // Scripta Mater. 2006. V. 55. P. 657.
113. *Roy I., Yang H. W., Dinh L. et al.* // Scripta Mater. 2008. V. 59. P. 305.
114. *Li Y.J., Mueller J., Hoppel H.W., et al.* // Acta Mater. 2007. V. 55. P. 5708.
115. *Jeong D.H., Gonzalez F., Palumbo G. et al.* // Scripta Mater. 2001. V. 44. P. 493.
116. *Mohamed F.A., Chauhan M.* // Metallurgical and Material Transactions A. 2006. V. 37A. P. 3555.
117. *Yang B., Vehoff H.* // Acta Mater. 2007. V. 55. P. 849.
118. *Wang L.P., Gao Y., Xu T., Xue Q.J.* // Mater. Chem. Phys. 2006. V. 99. P. 96.
119. *Schuh C.A., Nieh T.G., Yamasaki T.* // Scripta Mater. 2002. V. 46. P. 735.
120. *Natter H., Schmelzer M., Hempelmann R.* // J. Mater. Res. 1998. V.13. № 5. P.1186.
121. *Thuvander M., Abraham M., Cerezo A., Smith G.D. W.* // Mater. Sci. and Technology. 2001. V. 17. № 8. P.961.
122. *Abraham M., Holdway P., Thuvander M. et al.* // Surface Eng. 2002. V. 18. № 2. P. 151.
123. *Матулис Ю.Ю.* // Защита металлов. 1983. Т. 19. № 3. С. 355.
124. *Costavaras Th.Ap., Froment M., Hugo-Le Goff A., Georgoulis C.* // J. Electrochem. Soc. 1973. V. 120. P. 867.
125. *Nayak B., Karunakaran K.* // J. Appl. Electrochem. 1982. V. 12. P. 323.
126. *Грилихис С.Я., Тихонов К.И.* Электролитические и химические покрытия. Теория и практика. Л. Химия. 1990. 288 с.
127. *Бигелис В.М., Карнута О.Я., Навалихин Л.В. и др.* // Электрохимия. 1994. Т. 37. № 1. С. 107.
128. *Tripathy B.C., Singh P., Muir D.M., Das S.C.* // J. Appl. Electrochem. 2001. V. 31. P.301.
129. *Schmitz E.P. S., Quinaia S.P., Garcia J.R. et al.* // Int. J. Electrochem. Sci. 2016. V. 11. P. 983.
130. *Свириь К.А., Османова Э.Д., Буркат Г.К.* // Изв. СПб гос. технолог. института. 2017. № 41(67). С. 44.
131. *Баркова А.Т., Попова А.Н., Колесников В.А.* // Гальванотехника и обработка поверхности. 2021. Т. 29. № 3. С. 4.
132. *Rogers G.T., Taylor K.J.* // Electrochim. Acta. 1966. V. 11. P. 1685.
133. *Mimani T., Mayanna S.M., Munichandrai N.* // J. Appl. Electrochem. 1993. V. 23. P. 339.
134. *Nam D.H., Hong K.S., Kim J.S. et al.* // Surf. Coating Technol. 2014. V. 248. P. 30.
135. *Гамбург Ю.Д.* Гальванические покрытия. Технологии, характеристики, применение. Долгопрудный: Изд. дом "Интеллект". 2018. 240 с.
136. *Kang J.X., Zhao W.Z., Zhang G.F.* // Surf. Coat. Technol. 2009. V. 203. P. 1815.
137. *Zhang W., Xu Y.T., Xia T.D. et al.* // Electroplating and Finishing. 2015. V. 20. P. 1145.
138. *El-Sherik A.M., Erb U.* // J. Mater. Sci. 1995. V. 30. P. 5743.
139. *Mishra R., Balasubramaniam R.* // Corrosion Science. 2004. V. 46. P. 3019.
140. *Mishra R., Basu B., Balasubramaniam R.* // Mater. Sci. and Engineering A. 2004. V. 373. P. 370.
141. *Mishra A.C., Thakur A.K., Srinivas V.* // J. Mater. Sci. 2009. V. 44. P. 3520.
142. *Gu C.D., Lian J.S., He J.G. et al.* // Surf. Coat. Technol. 2006. V. 200. P. 5413.
143. *Буткене Р., Моцкуте Д.* // Электрохимия. 1994. Т. 30. № 2. С. 239.
144. *Моцкуте Д., Бернотене Г., Буткене Р.* // Электрохимия. 1996. Т. 32. С. 1472.
145. *Mockute D., Bernotiene G., Vilkaite R.* // Surf. Coat. Technology. 2002. V. 160. P. 152.
146. *Буткене Р.В., Моцкуте Д.В.* // Труды АН Литов. СС Р. Сеп. Б. 1986. Т. 2 (153). С. 19.
147. *Mockute D., Bernotiene G.* // Surf. Coat. Technol. 2000. V. 135. P.42.
148. *Моцкуте Д.В., Адамоните Г.Ю., Бодневас А.И., Матулис Ю.Ю.* Труды АН Литовской СС Р. Сеп. Б. 1968. Т. 2 (53). С. 23.
149. *Yuan X.T., Wang Y., Sun D.B., Yu H.Y.* // Surf. Coat. Technol. 2008. V. 202. P. 1895.

150. *Rashidi A.M., Amadeh A.* // Surf. Coat. Technol. 2008. V. 202. P. 3772.
151. *Rashidi A.M., Amadeh A.* // Surf. Coat. Technol. 2009. V. 204. P. 353.
152. *Uhm Y.R., Park K.Y., Choi S.J.* // Res. Chem. Intermed. 2015. V. 41. P. 4141.
153. *Lee J.H., Chung W.S., Jung U. C. et al.* // Surf. Coat. Technol. 2011. V. 205. P. 4018.
154. *Sakamoto T., Azumi K., Tachikawa H. et al.* // Electrochim. Acta. 2010. V. 55. P. 8570.
155. *Жеймите О.С., Рагаускас Р.А., Бодневас А.И.* // Труды АН Литовской СС Р. Сер. Б. 1987. Т. 5. С. 37.
156. *Навинскене О., Моцкуте Д.* // Электрохимия. 1994. Т. 30. № 2. С.163.
157. *Моцкуте Д., Навинскене О.* // Электрохимия. 1997. Т. 33. № 3. С. 350.
158. *Darrort V., Troyon M., Ebothe J. et al.* // Thin Solid Films. 1995. V. 265. P. 52.
159. *Павлатоу Э.А., Спиреллис Н.* // Электрохимия. 2008. Т. 44. № 6. С. 802.
160. *Kotzia F., Kollia C., Spyrellis N.* // Surf. Eng. Coatings. 1993. V. 71. P. 34.
161. *Wu Y., Chang D.Y., Rim D.S., Kwon S.C.* // Surf. Coat. Technol. 2003. V. 162. P. 269.
162. *Schuler K., Philippi B., Weinmann M. et al.* // Acta Mater. 2013. V. 61. P. 3945.
163. *Nakamura Y., Kaneko N., Watanabe M., Nezu H.* // J. Appl. Electrochem. 1994. V. 24. P. 227.
164. *Ананьева Е.Ю., Рогожин В.В., Михаленко М.Г. и др.* // Современные наукоемкие технологии. 2017. № 7. С. 18.
165. *Власенко О.Э., Балыева О.И., Сосновская Н.Г.* // Современные технологии и научно-технический прогресс. 2019. Т. 1. С. 5-6.
166. *Розенцвейг И.Б., Сосновская Н.Г., Полякова А.О. и др.* / Патент РФ 2583569. 2016. Б. И. № 13.
167. *Сосновская Н.Г., Иванова А.О., Никитин И.В. и др.* // Изв. Вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2018. Т. 8. № 1. С. 106.
168. *Скнар И.В., Скнар Ю.Е., Данилов Ф.И.* // Вопросы химии и хим. технологии. 2008. № 4. С. 156.
169. *Sezer E., Ustamehmetoglu B., Katirici R.* // Turkish J. Chem. 2014. V. 38. P. 701.
170. *Georgiev G., Kamenova I., Georgieva V. et al.* // J. Appl. Polymer Sci. 2006. V. 102. P. 2967.
171. *Макрушин А.А., Медведев Г.И., Дорогова Ю.Ю.* // Изв. Тульского гос. универ. Естественные науки. 2013. Вып. 1. С. 233.
172. *Медведев Г.И., Макрушин Н.А.* // Журн. прикл. химии. 2011. Т. 84. № 11. С. 1792.
173. *Sezer E., Ustamehmetoglu B., Katirici R.* // Surf. Coat. Technol. 2012. V. 213. P. 253.
174. *Абилхаиров А.И., Гилажов Е.Г., Куанышев Б.И.* // Вестн. Астраханского гос. техн. ун-та. 2008. № 2. С. 229.
175. *Oliveria E.M., Finazzi G.A., Carlos I.A.* // Surf. Coat. Technol. 2006. V. 200. P. 5978.
176. *Соловьева Н.Д., Фролова И.Н., Легкая Д.А.* // Конденсированные среды и межфазные границы. 2014. Т. 16. № 2. С. 201.
177. *Roth C., Leidheiser H.* // J. Electrochem. Soc. 1953. V. 100. P. 553.
178. *Полукаров Ю.М., Семенова З.В.* // Электрохимия. 1976. Т. 12. № 7. С. 1153.
179. *Mohanty U.S., Tripathy B.C., Das S.C., Misra V.N.* // Metallurgical and materials Transactions. B. 2005. V. 36B. P. 737.
180. *Rogers G.T., Ware M.J., Fellows R.V.* // J. Electrochem. Soc. 1960. V. 107. P. 677.
181. *Полукаров Ю.М., Семенова З.В., Моисеев В.П.* // Электрохимия. 1976. Т. 12. № 7. С. 1157.
182. *Памфилов А.В., Моргарт Р.М.* // Журн. прикл. химии. 1959. Т. 32. № 5. С. 1066.
183. *Кругликов С.С., Семина Е.В., Кудрявцев Н.Т.* / Авт. свид. СССР 248414. 1969. Б. И. № 23.
184. *Милушкин А.С.* // Защита металлов. 1993. Т. 29. № 2. С. 275.
185. *Милушкин А.С., Дундене Г.В.* / Патент РФ 1544843. 1990. Б. И. № 7.
186. *Милушкин А.С., Дундене Г.В.* // Защита металлов. 1991. Т. 27. № 2. С. 311.
187. *Милушкин А.С.* / Патент РФ 2194803. 2002. Б. И. № 35.
188. *Истомина Н.В., Сосновская Н.Г., Полякова А.О.* // Вестн. Ангарской гос. тех. академии. 2014. № 8. С. 77.
189. *Розенцвейг И.Б., Сосновская Н.Г., Полякова А.О. и др.* / Патент РФ 2559614. 2015. Б. И. № 22.
190. *Иванова А.О., Сосновская Н.Г., Никонова В.С. и др.* // Изв. вузов. Прикл. хим. и биотехн. 2017. Т. 7. № 4. С. 136.
191. *Сосновская Н.Г., Истомина Н.В., Синеговская Л.М. и др.* // Гальванотехника и обработка поверхности. 2019. Т. 27. № 4. С. 4.
192. *Mohanty U.S., Tripathy B.C., Singh P., Das S.C.* // J. Appl. Electrochem. 2001. V. 31. P. 579.
193. *Alaune Z., Talaykyte Z., Mokshu L.T.* // Acad. Darb (Sec. B). 1971. V. 31. P. 65.
194. *Шептицка Б.* // Электрохимия. 2001. Т. 37. № 7. С. 805.
195. *Агеенко Н.С., Седойкин А.А., Поляков Н.А.* // Патент РФ 2133305. 1999. Б. И. № 21.
196. *Наркевич Е.Н., Поляков Н.А.* // Успехи в хим. и химич. технол. 2018. Т. 32. № 13. С. 27.
197. *Наркевич Е.Н., Андреева Н.П., Поляков Н.А.* // Коррозия: материалы и защита. 2019. № 1. С. 33.

198. Таран Л.А., Кешнер Т.Д. // Журн. прикл. химии. 1983. Т. 56. № 7. С. 1551.
199. Хираока М. Краун-соединения. М.: Мир. 1986. 363 с.
200. Кузнецов В.В., Скибина Л.М., Левочкин Р.А., Вертий И.В. // Защита металлов. 2003. Т. 39. № 2. С. 176.
201. Скибина Л.М., Бурдина Е.И., Соколенко А.И. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2014. Т. 50. № 5. С. 539.
202. Голубчиков О.А., Ларионов А.В., Балмасов А.В., Семейкин А.С. // Макрогетероциклы. 2014. Т.7. № 3. С. 225.
203. Шпанько С.П., Григорьев В.П., Дымникова О.В., Анисимова В.А. // Защита металлов. 2004. Т. 40. № 4. С. 365.
204. Березина С.И., Кешнер Т.Д., Ходырев Ю.П. и др. // Защита металлов. 1986. Т. 22. № 1. С. 93.
205. Meng G., Sun F., Shao Y. et al. // Electrochim. Acta. 2010. V. 55. P. 5990.

===== ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ЗАЩИТЫ МАТЕРИАЛОВ =====

УДК 544

ПОВЕРХНОСТНОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ МАЛОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ 4-АМИНО-4Н-1,2,4-ТРИАЗОЛ-3,5-ДИТИОЛОМ ДЛЯ ИНГИБИРОВАНИЯ КОРРОЗИИ В 0,5М РАСТВОРЕ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

© 2024 г. М. Д. Плотникова^{а,*}, М. Г. Щербань^а, А. Б. Шеин^а, К. Ю. Шумяцкая^а

^аПермский государственный национальный исследовательский университет

Букирева, 15, Пермь, 614000 Россия

*e-mail: plotnikova-md@mail.ru

Поступила в редакцию 06.09.2024 г.

После доработки 20.10.2024 г.

Принята к публикации 04.12.2024 г.

Органические ингибиторы коррозии на основе гетероциклических соединений обеспечивают значительное покрытие металлической поверхности и защищают металлическую поверхность от коррозии путем адсорбции. Адсорбция 4-амино-4Н-1,2,4-триазол-3,5-дитиол (АТД) на поверхности малоуглеродистой стали в 1 Н растворе серной кислоты была исследована комплексом физико-химических методов, включающим: поляризационные измерения, спектроскопию электрохимического импеданса, метод краевых углов смачивания, оптическую микроскопию. В пользу существования защитной пленки АТД свидетельствует перераспределение компонент свободной энергии поверхности и ее гидрофобизация. Расчет энергии активации коррозионного процесса на основании поляризационных измерений показал изменение характера адсорбции с ростом температуры от смешанного к химическому. На основании данных спектроскопии электрохимического импеданса и краевых углов смачивания установлено, что монослойное заполнение происходит при концентрации 100 мг/л. АТД ингибирует преимущественно катодную парциальную электрохимическую реакцию, образуя адсорбционные слои на энергетически неоднородной поверхности в соответствии с моделью изотермы Редлиха-Петерсона.

Ключевые слова: адсорбция, ингибитор коррозии, краевой угол, спектроскопия электрохимического импеданса, свободная энергия поверхности, изотерма адсорбции

DOI: 10.31857/S0044185624060071, EDN: MPSLAX

ВВЕДЕНИЕ

Стальные сплавы благодаря своей экономичности, хорошим механическим свойствам и доступности повсеместно применяются в качестве конструкционных материалов [1]. Однако их поверхность подвержена коррозии из-за контакта с агрессивными средами.

Одним из наиболее распространенных и агрессивных типов коррозионных сред являются кислоты. Особенно опасна ситуация контакта металлов с нагретыми растворами кислот, температура которых при проведении процедуры кислотного стимулирования нефтеносных

пластов может достигать 260°C [2]. Промышленное применение растворов кислот во многом определяется их повышенной реакционной способностью, что используется при разрушении карбонатных горных пород и кислотной обработке скважин [3–6], удалении различных продуктов, накапливающихся на поверхности стали: железной окалины [7,8], отложений, возникающих при контакте с различными технологическими жидкостями [9, 10] и накипи [2, 3, 5].

В ряде отраслей промышленности (целлюлозно-бумажная промышленность, энергетика, водоочистные сооружения, ядерные реакторы, нефтегазовая промышленность,

металлообработка и химическая промышленность) для защиты стали от коррозии используют ингибиторы коррозии.

Значительное количество ингибиторов кислотной коррозии представлено гетероциклическими соединениями [11–19]. В современной отечественной литературе имеются многочисленные работы и обзорные статьи, посвященные различным классам органических ингибиторов кислотной коррозии [20, 21], где обсуждаются механизмы их действия.

В работе [22] в качестве ингибиторов солянокислой коррозии рассматривают производные сахара, связанные с триазолом. Данные соединения обладают высоким защитным действием, достигающим 96%. Установлено, что данные производные адсорбируются согласно модели Лэнгмюра. Наблюдается зависимость защитного действия от длины углеводородного радикала.

Попова и др. [23–25] исследовали бензимидазол, индол, триазол и их производные в качестве ингибиторов коррозии малоуглеродистой стали в 1 М растворе HCl. Они показали, что рассматриваемые соединения проявляют достаточно высокие ингибирующие свойства в данных условиях. Их эффективность увеличивается с увеличением концентрации ингибитора в растворе за счет смешанного типа действия, с преимущественным уменьшением скорости анодной реакции.

В последнее время наряду с классическими методами исследования коррозионных процессов (спектроскопия электрохимического импеданса, микроскопия, поляризационные измерения) применяются методы изучения смачиваемости адсорбционных ингибиторных пленок. Так, метод лежащей капли, заключающийся в измерении контактного краевого угла, был использован в работах [26–31]. Хотелось бы отметить, что возможности данного метода несколько шире и позволяют оценить не только степень гидрофобности и сплошности пленки, но и, при использовании тестовых жидкостей – энергетическое состояние поверхности: величину свободной энергии, и ее составляющие, что способствует пониманию механизма адсорбции ингибитора [32, 33].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Гравиметрические испытания проводились в соответствии с ГОСТ 9.502-82. Микроструктурные исследования образцов Ст3 проводились

с помощью металлографического микроскопа Olympus BX 100. Измерение краевых углов смачивания проводилось с помощью прибора DSA30 (диапазон измерения: 0–180°, разрешение $\leq 0,01^\circ$, Кресс, Германия), объем капли 2 мкл. Углы смачивания определялись автоматически с помощью системного программного обеспечения ADVANCE.

Для определения кислотно-основных составляющих свободной поверхностной энергии (СПЭ) использовали пространственный метод: параметры твердых поверхностей определялись посредством нахождения неизвестных коэффициентов A, B, C в уравнении плоскости $z = Ax + By + C$.

Методом многомерной аппроксимации строили трехмерные плоскости, в координатах (x, y, z), которые являются известными величинами

$$\left(\sqrt{\frac{\gamma_l^d}{\gamma_l^-}}; \sqrt{\frac{\gamma_l^+}{\gamma_l^-}}; \frac{\gamma_l(1 + \cos\theta)}{2\sqrt{\gamma_l^-}} \right)$$

для тестовых жидкостей, где θ – угол смачивания поверхности тестовой жидкостью; γ_l^d – дисперсионная составляющая СПЭ жидкостей, мДж/м²; γ_s^d – дисперсионная составляющая СПЭ твердого тела, мДж/м²; γ_l^+ , γ_l^- – кислотный и основной параметры СПЭ жидкостей, мДж/м²; γ_s^+ , γ_s^- – кислотный и основной параметры СПЭ твердого тела, мДж/м².

Далее в программе Статистика подбирались уравнение плоскости с коэффициентами:

$$A = \sqrt{\gamma_s^d}, B = \sqrt{\gamma_s^-}, C = \sqrt{\gamma_s^+}.$$

Электрохимические исследования проводили в трехэлектродной ячейке с отдельными катодными и анодными пространствами с использованием электрохимического измерительного комплекса SOLARTRON 1280 С. Рабочий электрод изготовлен из Ст3, электрод сравнения – хлорид-серебряный, вспомогательный электрод – платиновый.

Для определения энергии активации коррозионного процесса в присутствии ингибитора регистрировали поляризационные кривые в температурном интервале 20° ÷ 80°С. Для поддержания необходимой температуры ячейку подключали к термостату LT 100 с внешней циркуляцией. Расчеты производились согласно температурно-кинетическому методу Горбачева С.В. При концентрационной поляризации или замедленной стадии разряда влияние температуры на плотность тока описывается уравнением, аналогичным уравнению Аррениуса:

$$\ln i_k = \frac{-E_a}{RT},$$

где i_k – плотность тока коррозии, А/м², E_a – эффективная энергия активации, Дж/моль, T – температура, К. При построении графиков в координатах $\ln i_k = f(1/T)$ получается прямая, тангенс угла наклона которой является E_a/R .

Спектры импеданса регистрировались в интервале частот 20000 – 0,1 Гц с амплитудой переменного сигнала 5 мВ.

Степень заполнения θ поверхности Ст3-электрода ингибитором коррозии рассчитывалась по формуле:

$$\theta = \frac{C_{dl}^0 - C_{dl}^1}{C_{dl}^0 - C_{dl}^1},$$

где C_{dl}^0 , C_{dl} и C_{dl}^1 – соответственно емкость двойного электрического слоя в растворе кислоты, в растворе с данной концентрацией соединения ингибиторов и при $\theta = 1$. Значение C_{dl}^1 определяли экстраполяцией кривой в координатах

$$C_{dl} = f\left(\frac{1}{C_{инг}}\right) \text{ до } \left(\frac{1}{C_{инг}}\right) = 0,$$

где $C_{инг}$ – концентрация ингибитора в электролите, г/л. Емкость двойного слоя рассчитывали из параметров элемента постоянной фазы (СРЕ), опираясь на уравнение [34]:

$$C_{dl} = \left[Q \left(R_s^{-1} + R_{ct}^{-1} \right)^{(p-1)} \right]^{1/p},$$

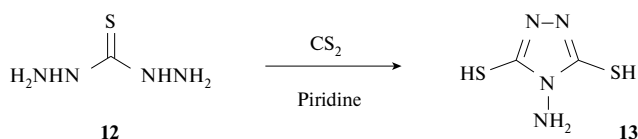


Рис. 1. Синтез 4-амино-4Н-1,2,4-триазол-3,5-дитиола.

где Q , p – параметры элемента СРЕ, R_s , R_{ct} – сопротивление раствора и сопротивление переноса заряда, рассчитываемые из экспериментальных данных с помощью программного обеспечения ZView2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве объекта исследования был выбран 4-амино-4Н-1,2,4-триазол-3,5-дитиол (АТД), полученный кипячением тиокарбогидразида с сероуглеродом в пиридине (рис. 1).

Соединение может служить основой для синтеза ингибиторов более сложной структуры, поскольку природа боковых замещений триазольного фрагмента влияет на его способность предотвращать коррозионные процессы [35].

Рис. 2 показывает, что в диапазоне концентраций от 12,5 до 200 мг/л защитное действие АТД немонотонно возрастает с 6 до 96%, превышая 90% при концентрации 100 мг/л, что соответствует 0,7 ммоль/л.

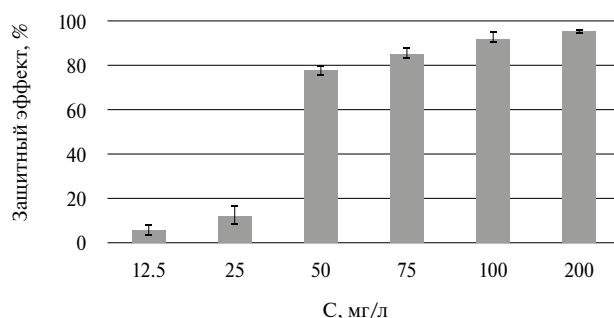


Рис. 2. Влияние концентрации АТД на величину защитного эффекта в 0,5М растворе серной кислоты

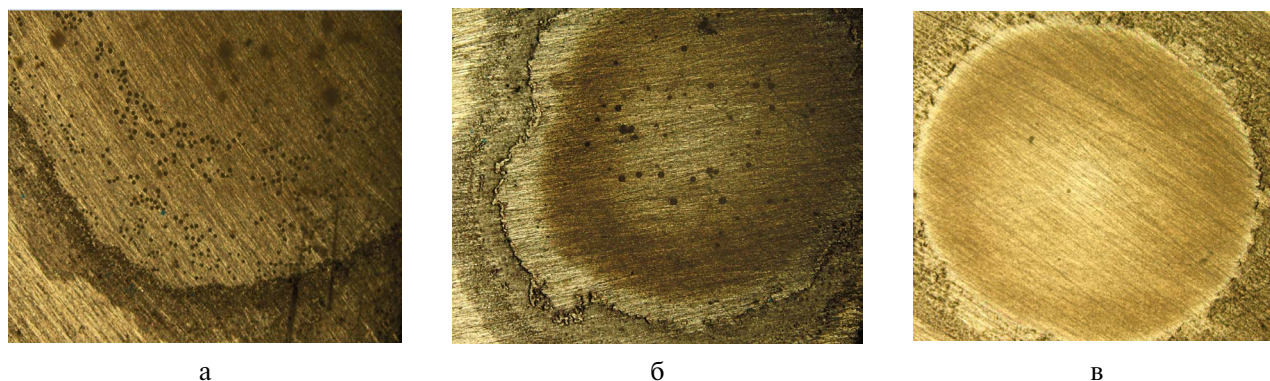


Рис. 3. Состояние поверхности Ст3 при контакте с раствором 0,5М серной кислоты в присутствии АТД в концентрациях (мг/л): а – 0, б – 50, в – 100. Увеличение 25.

С увеличением концентрации АДТ происходит блокировка активных центров поверхности, что препятствует растворению металла и наглядно продемонстрировано на рис. 3. Микрофотографии иллюстрируют уменьшение количества пузырьков водорода на поверхности стали с ростом концентрации ингибитора. Это позволяет предположить, что введение АДТ в систему преимущественно влияет на парциальную катодную реакцию коррозионного процесса.

Также рост концентрации АДТ приводит к увеличению адгезионных взаимодействий в системе сталь-ингибитор, что выражается в снижении краевых углов смачивания и росте адгезионного напряжения, которое вычисляли как произведение поверхностного натяжения раствора АДТ на косинус краевого угла смачивания им же поверхности стали.

Следует подчеркнуть, что молекула АДТ не обладает дифильным строением, поэтому поверхностной активности на границе жидкость/газ не наблюдалось: величина поверхностного натяжения всех растворов не изменялась и составляла 72 мН/м (рис. 4).

Образованная АДТ пленка имеет гидрофобный характер, так как происходит увеличение краевого угла смачивания водой после выдержки образцов в ингибированных растворах (табл. 1). Образованная пленка носит немонослойный

характер, так как наблюдается колебание краевых углов с ростом концентрации АДТ.

Также при образовании адсорбционной пленки возможна различная ориентация молекул на поверхности из-за наличия нескольких активных центров в молекуле АДТ. Согласно литературным данным и результатам компьютерного моделирования, молекула АДТ в кислых средах может существовать в таутомерных формах (рис. 5).

В этом случае информативной характеристикой поверхности будет являться свободная поверхностная энергия (СПЭ). СПЭ аддитивно содержит несколько компонентов различной природы. Определение компонентов СПЭ Ст3 проводилось по методу ванн Осса-Чодери-Гуда (ВОЧГ) или метода тестовых жидкостей. Проведенные расчеты позволяют оценить характер поверхности, рассчитав количество активных центров различной природы. Табл. 2 демонстрирует изменение энергетических параметров поверхности исходного образца Ст3, подвергнувшегося коррозионным испытаниям в тестовом и ингибированном растворах серной кислоты.

Первоначально на поверхности подложки находится значительное количество оксидов железа, что обуславливает преобладание дисперсионной составляющей. После контакта поверхности с коррозионной средой происходит

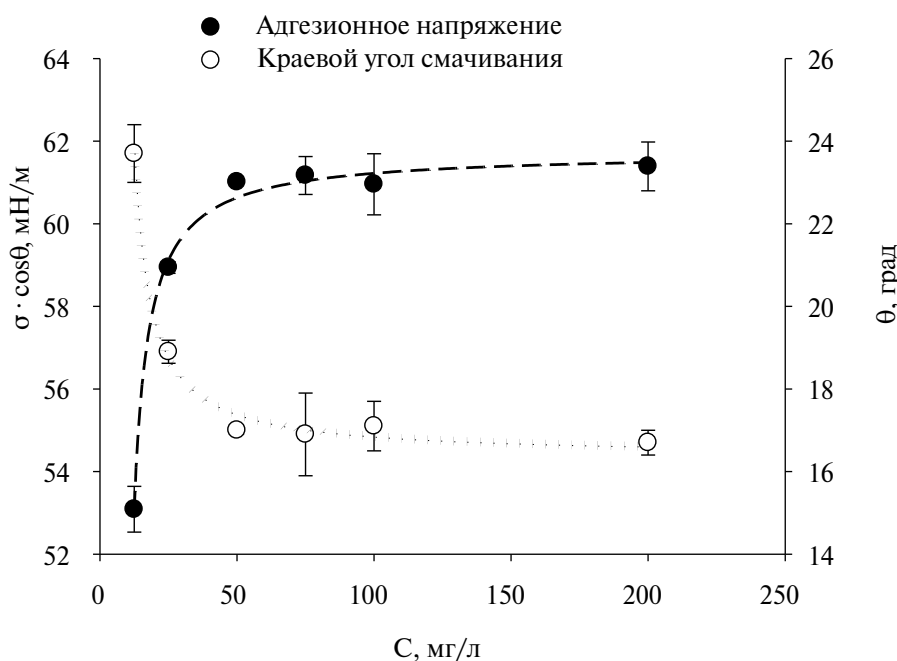


Рис. 4. Изменение краевого угла смачивания и напряжения адгезии при различной концентрации АДТ

Концентрация ингибитора, мг/л						
0	12,5	25	50	75	100	200
						
Краевой угол смачивания, град						
71,6±2,9	87,1±0,8	87,8±4,4	75,6±2,3	69,6±2,9	85,4±2,6	82,8±2,9

Таблица 1. Гидрофобизация поверхности образцов Ст3 под действием АТД после гравиметрических испытаний

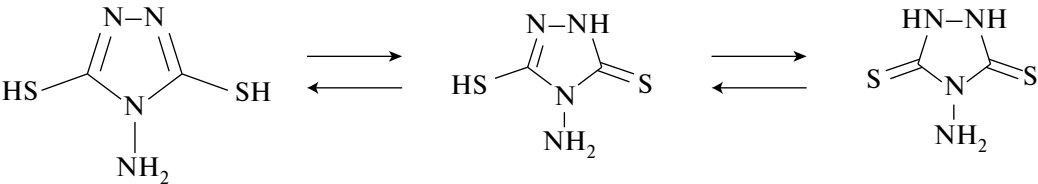


Рис. 5. Таутомерные формы АТД в кислых средах.

снятие оксидной пленки, и свободная энергия поверхности возрастает. При этом основной вклад в СПЭ вносит полярная составляющая, для которой в результате протекания коррозионного процесса отмечается значительный рост по сравнению с исходной поверхностью. При введении АТД в коррозионную среду его адсорбция, как следует из результатов, происходит преимущественно на полярных центрах поверхности, снижая кислотную составляющую γ_s^+ СПЭ, в то время как дисперсионная компонента γ_s^d возрастает вследствие появления на поверхности триазольных фрагментов молекулы АТД.

Из представленных данных следует, что введение ингибитора в концентрации 100 мг/л снижает полную энергию поверхности в 3 раза, что практически исключает взаимодействие металлической поверхности с коррозионной средой. Уменьшение полярной и рост дисперсионной составляющих СПЭ говорят о том, что на поверхности стали с ростом концентрации ингибитора сокращается число энергетических центров, несущих заряд, а именно ионов железа. Вклад полярной составляющей в общую энергию поверхности с ростом концентрации ингибитора уменьшается и обуславливается наличием гетероатомов в молекуле ингибитора.

Адсорбция ингибитора может протекать как за счет физических, так и за счет химических

взаимодействий. Для определения характера связи между поверхностью Ст3 и молекулами АТД использовался электрохимический метод. Типичные поляризационные кривые представлены на рис. 6. Поляризационные измерения проводились с интервалом 10 К, определялись потенциал и токи коррозии экстраполяцией тафелевых участков.

Из данных табл. 3 следует, что в присутствии АТД потенциал свободной коррозии смещается в сторону более отрицательных значений. При увеличении температуры до 303 К наблюдали дальнейшее смещение потенциала в катодную область, дальнейший рост температуры практически не влиял на потенциал коррозии, что позволило предположить формирование монослоя ингибитора на поверхности стали.

С ростом температуры скорость коррозии, как и любого процесса, возрастает. Зависимость плотности коррозионного тока от температуры позволяет вычислить величину энергии активации коррозионного процесса, чтобы судить о типе адсорбции ингибитора на поверхности стали. Для определения энергии активации были построены зависимости в координатах уравнения Аррениуса ($\ln i_k - 1/T$) (рис. 7). По графику определяли тангенс угла наклона прямой и рассчитывали значения эффективной энергии активации. Результаты представлены в табл. 4.

Таблица 2. Результаты обработки краевых углов смачивания по методу ВОЧГ

Плоскость в координатах уравнения ВОЧГ	Значения компонентов СПЭ, мДж/м2
Исходный образец	γ_s^+ γ_s^- γ_s^d γ_s 1,00 0,10 30,1 31,1
Образец после выдержки в неингибированном растворе 0,5М H ₂ SO ₄	γ_s^+ γ_s^- γ_s^d γ_s 73,95 15,95 16,77 106,67
После выдержки в растворе 0,5М H ₂ SO ₄ + 100 мг/л АДД	γ_s^+ γ_s^- γ_s^d γ_s 10,17 1,33 27,42 38,91

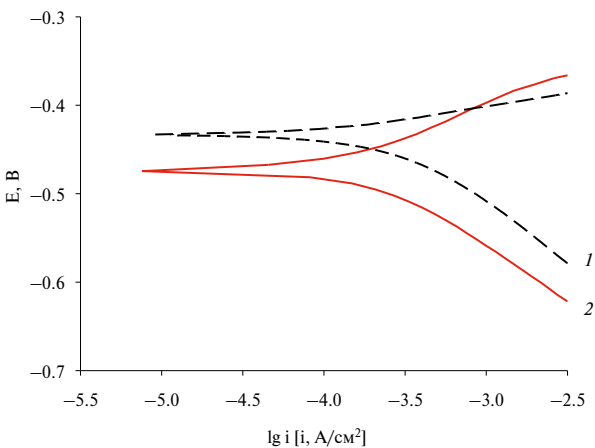


Рис. 6. Поляризационные кривые Ст3 в 0,5М растворе H₂SO₄ при температуре 293 К и концентрации АДД (мг/л): 1 – 0, 2 – 100.

Таблица 3. Влияние температуры на потенциал свободной коррозии Ст3 в тестовом и ингибированном (100 мг/л АДД) 0,5 М растворе H₂SO₄.

Температура, К	E _{ср} , В		i _к , А/м²		Z, %
	АДД	H ₂ SO ₄	АДД	H ₂ SO ₄	
293	–0,467	–0,433	1,5	3,8	60
303	–0,474	–0,439	2,1	6,3	66
313	–0,470	–0,437	2,8	8,7	68
323	–0,472	–0,439	3,0	11,3	73
333	–0,472	–0,434	3,5	22,5	84
353	–0,474	–0,429	4,5	49,2	91

Таблица 4. Влияние АДД на величину энергии активации Ст3 в 0,5М растворе H₂SO₄.

Т, К	E _а , кДж/моль при концентрации АДД	
	0	100 мг/л
293–313	36,3	23,8
313–353		11,3

Значение энергии активации в неингибированной коррозионной среде составило 36,3 кДж/моль. В присутствии ингибитора эта величина снижается. На аррениусовской зависимости можно выделить два линейных участка с разными наклонами. В интервале температур 293–313 К энергия активации соответствует механизму смешанной адсорбции, т.е. молекулы ингибитора адсорбируются на поверхности как за счет физической, так и химической адсорбции. С ростом температуры доля физической адсорбции уменьшается, и молекулы адсорбируются химически. Об этом свидетельствует не только меньшее значение энергии активации, но и рост защитного эффекта при увеличении температуры (рис. 7).

Метод спектроскопии электрохимического импеданса дает возможность изучить механизм и кинетику коррозионного процесса, а также рассчитать степень заполнения поверхности молекулами ингибитора и определить тип изотермы адсорбции. Диаграммы Найквиста СтЗ в ингибированном и неингибированном 0,5М растворах серной кислоты представлены на рис. 8.

С ростом АТД в растворе увеличивается поляризационное сопротивление благодаря формированию защитной пленки, в то время как емкость двойного электрического слоя уменьшается. Спектры импеданса обрабатывались с помощью эквивалентной электрической схемы, представленной на рис. 9, широко применяемой для описания коррозионных процессов в кислых средах, где R_s – сопротивление раствора, R_1 – поляризационное сопротивление, CPE_1 – элемент постоянной фазы, R_2 - C_1 – цепочка, моделирующая адсорбцию интермедиата.

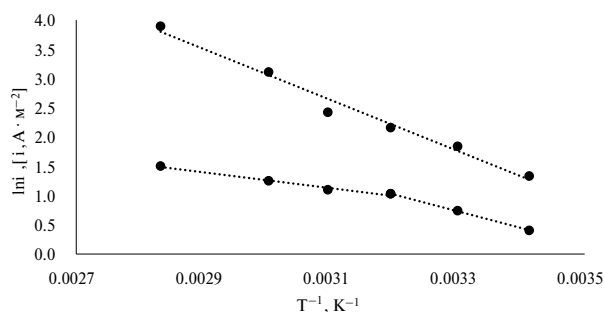


Рис. 7. Определение энергии активации процесса коррозии СтЗ в 0,5М растворе H_2SO_4 : 1 – без ингибитора, 2 – с добавлением 100 мг/л АТД.

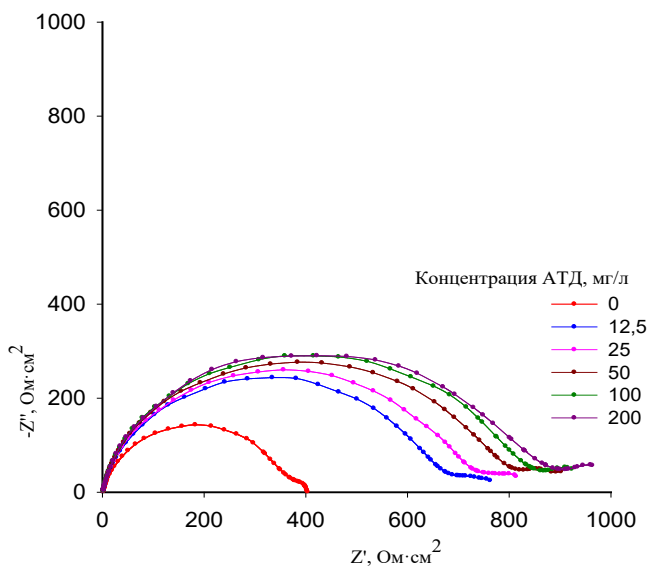


Рис. 8. Диаграммы Найквиста СтЗ в 0,5 М растворе серной кислоты в присутствии АТД

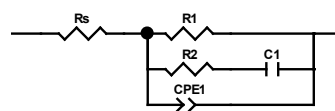


Рис. 9. Эквивалентная электрическая схема для описания коррозионных процессов в кислых средах

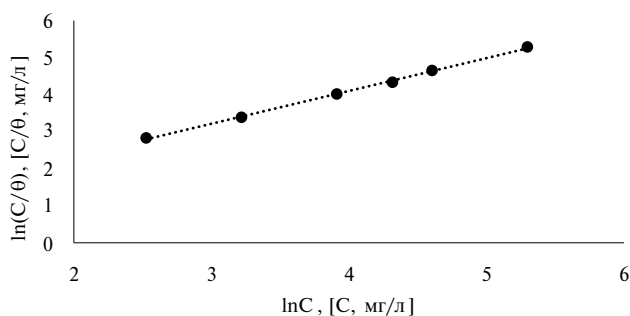


Рис. 10. Линеаризация данных адсорбции АТД в координатах модели Редлиха–Петерсона

После расчета степени заполнения поверхности СтЗ молекулами АТД был проведен анализ данных на соответствие моделям адсорбции, результаты приведены в табл. 5. В соответствии с величинами R^2 , процесс адсорбции АТД наилучшим образом описывается моделью Редлиха–Петерсона, описывающую образование монослоя на энергетически неоднородной поверхности (рис. 10).

Таблица 5. Параметры моделей адсорбции

Модели	Уравнение	Параметры		
Фрейндлих	$\ln \theta = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C$	K_F	n	R^2
		0,4914	6,579	0,9195
Ленгмюр	$\frac{C}{\theta} = \frac{\theta_{max}}{K} + \frac{1}{\theta_{max}} C$	$1/\theta_{max}$	$b, \text{мг/л}$	R^2
		0,9597	0.168	0,9990
Редлих–Петерсон	$\ln \frac{C}{\theta} = \ln K + g \ln C$	g	$K, \text{мг/л}$	R^2
		0,885	1,750	0,9986

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Комплексное исследование адсорбции АТД показало, что данное вещество изменяет состояние поверхности малоуглеродистой стали в 0,5 М растворе H_2SO_4 путем формирования гидрофобной пленки. В результате происходит снижение СЭП, что ослабляет коррозионное взаимодействие сталь-кислота. При увеличении температуры происходит формирование химических связей АТД с поверхностью Ст3, на что указывают значения энергии активации коррозионного процесса. Основываясь на данных электрохимических измерений установлено, что АТД преимущественно ингибирует катодную парциальную реакцию, а его адсорбция протекает в соответствии с моделью Редлиха-Петерсона. Заполнение близкое к монослойному достигается в диапазоне концентраций 50–100 мг/л, что обеспечивает защитный эффект, превышающий 80%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Finšgar M., Jackson J.* // Cor. Sci. 2014. Т. 86. С. 17–41.
2. *Hong L.V., Mahmud H.B.* // J. Petrol. Explor. Prod. Technol. 2019. V. 9. P. 753.
3. *Глуценко В.Н., Силин М.А.* // Нефтепромысловая химия. 2010. Т. 4. С. 703.
4. *Guo B., Liu X., Tan X.* // Gulf. Prof. Publ. 2nd Ed. 2017. P. 367–387.
5. *Hong L.V., Mahmud H.B.* / In IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng. 2017. V. 217.
6. *Shafiq M.U., Mahmud H.B.* // J. Petrol. Explor. Prod. Technol. 2017. V. 7. P. 1205.
7. *Rögener F., Lednova Yu. A., Andrianova M.Yu., Lednov A.V.* // Вестн. МГТУ им. Г. И. Носова. 2019. Т. 17. № 2. С. 38.
8. *Agrawal A., Sahu K.K.* // J. Hazard. Mater. 2009. V. 171. P. 61.
9. *Obot I.B., Meroufel A., Onyeachu I.B. et al.* // Mol. Liq. 2019. V. 296. 111760.
10. *Kamal M.S., Hussein I., Mahmoud M et al.* // J. Petrol. Explor. Prod. Technol. 2018. V. 171. P. 127.
11. *Dohare P. et al.* // Results in Phys. 2019. Т. 13. С. 102344.
12. *Haque J. et al.* // J. of Indust. & Engin. Chem. 2017. Т. 49. С. 176–188.
13. *Yoo S. H. et al.* // Indust. & Engin. Chem. Res. 2013. Т. 52. №. 32. С. 10880–10889.
14. *Abdallah M. et al.* // J. of Molecular Liq. 2016. Т. 216. С. 590–597.
15. *Chauhan D. S. et al.* // J. of Molecular Liq. 2019. Т. 289. С. 111113.
16. *Suhasaria A. et al.* // J. of Molecular Liq. 2020. Т. 313. С. 113537.
17. *Qiang Y., Li H., Lan X.* // J. of Materials Sci. & Tech. 2020. Т. 52. С. 63–71.
18. *Zhang R. et al.* // Org. letters. 2017. Т. 19. № 20. С. 5629–5632.
19. *Lebrini M. et al.* // Applied Surface Sci. 2007. Т. 253. №. 23. С. 9267–9276.
20. *Авдеев Я. Г., Кузнецов Ю. И.* // Rus. J. of Phys. Chem. A. 2023. Т. 97. №. 4. С. 459–468.
21. *Авдеев Я. Г., Кузнецов Ю. И.* // Успехи химии. 2012. Т. 81. №. 12. С. 1133–1145.
22. *Yousef T. A. et al.* // J. of Molec. Struct. 2023. Т. 1275. С. 134603.
23. *Popova A. et al.* // Cor. Sci. 2003. Т. 45. № 1. С. 33–58.
24. *Popova A. et al.* // Cor. sci. 2004. Т. 46. № 6. С. 1333–1350.
25. *Popova A., Christov M., Zwetanova A.* // Cor. Sci. 2007. Т. 49. №. 5. С. 2131–2143.
26. *Zhang X. et al.* // ACS omega. 2022. Т. 7. № 36. С. 32208–32224.
27. *Abd-El-Nabey B. A. et al.* // Indust. & Engin. Chem. Res. 2024.
28. *Zobeidi A. et al.* // ACS omega. 2023. Т. 8. № 24. С. 21571–21584.
29. *Chen X., Wang P., Zhang D.* // ACS applied materials & interfaces. 2019. Т. 11. № 41. С. 38276–38284.
30. *Huang Y. et al.* // J. Langmuir. 2023. Т. 39. № 17. С. 6018–6028.
31. *Behera S. K. et al.* // J. Langmuir. 2019. Т. 35. № 49. С. 16120–16129.
32. *Kozbial A. et al.* // J. Langmuir. 2014. Т. 30. № 28. С. 8598–8606.
33. *Plotnikova M. D. et al.* // Eurasian J. of Chem. 2023. Т. 28. № 4. 112.
34. *Brug J., van den Eeden A.L. G., Sluyters-Rehbach M., Sluyters J.H.* // J. Electroanal. Chem. 1984. V. 176. P. 275–295.
35. *Faisal M., Saeed A., Shahzad D., Abbas N., Ali Larik F., Ali Channar P., Abdul Fattah T., Muhammad Khan D. & Aaliya Shehzadi S.* // Cor. Reviews. 2018. V. 36. № 6. P. 507–545.

===== ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ЗАЩИТЫ МАТЕРИАЛОВ =====

УДК 544

ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбЦИОННЫХ ФОРМ 1,2,3-БЕНЗОТРИАЗОЛА НА ПОВЕРХНОСТИ МЕДИ МЕТОДАМИ КР-СПЕКТРОСКОПИИ И DFT-МОДЕЛИРОВАНИЯ

© 2024 г. Д. В. Белов^{а,*}, С. Н. Беляев^а, С. С. Арсентьев^а, Н. А. Сороколетова^а,
Е. И. Серебров^а, Д. Б. Радишев^а

^аФедеральное государственное бюджетное научное учреждение “Федеральный исследовательский центр
Институт прикладной физики им. А.В. Гапонова-Грехова РАН”
ул. Ульянова, 46, Нижний Новгород, 603950 Россия
^{*}e-mail: bdv@ipfran.ru

Поступила в редакцию 11.11.2024 г.

После доработки 28.11.2024 г.

Принята к публикации 02.12.2024 г.

В работе представлены результаты исследования пленок 1,2,3-бензотриазола (БТА), сформированных на реальной поверхности меди при различных условиях. Установлено, что молекулы БТА в зависимости от условий формируют адсорбционные ($\text{Cu-BTA}_{\text{адс}}$) или поверхностно-ассоциированные пленки ($\text{Cu-BTA}_{\text{пов}}$). Методом КР-спектроскопии и DFT-моделирования установлены формы координации молекул БТА на поверхности меди. Встречным синтезом были получены комплексные соединения BTA-Cu^{2+} в водных растворах при различных значениях pH и изучены их свойства методами ИК- и КР-спектроскопии. На реальной поверхности меди были сформированы адсорбционные и поверхностно-ассоциированные пленки комплексов меди и 1,2,3-бензотриазола при различных значениях pH и температуре, изучены их строение и свойства. Был зарегистрирован эффект SERS, дано его объяснение, исходя из различий в строении синтезированных комплексов BTA-Cu^{2+} , адсорбционных пленок $\text{Cu-BTA}_{\text{адс}}$ и поверхностно-ассоциированных структур $\text{Cu-BTA}_{\text{пов}}$. Проведено квантово-химическое моделирование DFT-методом возможных адсорбционных $\text{Cu-BTA}_{\text{адс}}$ и поверхностно-ассоциированных структур $\text{Cu-BTA}_{\text{пов}}$ и осуществлен DFT-расчет их КР-спектров. Установлены геометрии поверхностных структур. Проанализированы энергетические состояния структур $\text{Cu-BTA}_{\text{адс}}$ и $\text{Cu-BTA}_{\text{пов}}$. Показано, что предсказания DFT-моделирования успешно коррелирует с экспериментальными результатами.

Ключевые слова: медь, бензотриазол, БТА, ИК-спектроскопия, КР-спектроскопия, SERS, поверхность, адсорбционные пленки, поверхностно-ассоциированные соединения, DFT, квантово-химическое моделирование, НОМО, LUMO

DOI: 10.31857/S0044185624060088, EDN: MPETMG

ВВЕДЕНИЕ

Медь и медные сплавы благодаря своим механическим и тепловым свойствам, нашли широкое применение в машиностроении, электронике и химической промышленности [1–3]. Эксплуатация медных изделий неизбежно происходит в присутствии веществ и в условиях, вызывающих их коррозию. Обычно медь

рассматривается как металл, достаточно стойкий к коррозии, благодаря образованию защитного пассивного слоя на ее поверхности [4–6]. Однако оксидная пленка обеспечивает лишь ограниченную защиту, и медь может подвергаться коррозии, вызванной определенными коррозионно-активными агентами [7–9]. В настоящее время активно изучаются альтернативные методы защиты и борьбы с коррозией меди и ее

сплавов, включая создание комбинированных [10] и самовосстанавливающихся покрытий, разработку коррозионностойких сплавов и др. [11–13]. Одним из перспективных методов предотвращения или замедления коррозии является применение ингибиторов коррозии. Использование ингибиторов коррозии представляется более удобным, технологически оправданным и экономически эффективным способом защиты меди [14–16]. Эффективным способом антикоррозионной защиты поверхности меди и ее сплавов является создание тонкой защитной пленки путем адсорбции и хемосорбции органических ингибиторов [17]. Для этой цели широко применяются гетероциклические соединения, содержащие атомы серы или азота, доступные для образования химических связей с поверхностными атомами меди. Азольные гетероциклы являются широко распространенными ингибиторами коррозии меди. Защитное действие объясняется химической адсорбцией молекул органических соединений на металлической поверхности, приводящей к образованию защитной пленки. Одними из наиболее эффективных ингибиторов коррозии меди и ее сплавов в различных средах являются 1,2,3-бензотриазол (БТА) и его производные [18–22].

Электроосажденные гальванические покрытия на основе меди с различными физико-химическими свойствами находят многочисленные применения в нано- и микроэлектронике [23], а также в качестве декоративных, антикоррозионных и защитных слоев [24]. Как известно, для контроля микроструктуры гальванически осажденных слоев используются функциональные органические добавки. В литературе есть сообщения, что бензотриазол применяется в качестве выравнивающей добавки в электролитах меднения. БТА способствует получению гладких осадков меди и улучшает морфологию поверхности. Это происходит за счет ингибирования диффузии атомов меди и пассивации растущих островков меди за счет эффективной адсорбции молекул БТА [25–28]. Выравнивающий эффект БТА при электроосаждении меди объясняют количеством атомов азота, химически связанных с медью, которые увеличивают число зародышей меди с субнанометровым размером [29–32]. На электроосажденных слоях меди молекулы БТА образуют ингибирующую пленку после погружения их в раствор БТА [33]. Многочисленные исследования были посвящены взаимодействию БТА с поверхностями меди, как со слоями оксидов, так и без них [34–40].

Несмотря на всестороннее изучение этих вопросов, механизм взаимодействия между БТА и поверхностью меди остается дискуссионным и вызывает споры [41, 42].

В настоящее время предполагается, что БТА может взаимодействовать с медью двумя способами: посредством образования металлокомплексных соединений меди, которые образуют полимерные цепи [43–49] и путем адсорбции молекул БТА на поверхности меди [50–52]. Было показано, что образованию комплексных соединений Cu(I) –БТА в нейтральных и кислых растворах способствует более высокий анодный потенциал и более высокий рН среды, а адсорбции БТА в молекулярной форме способствует отрицательный потенциал поверхности меди. Также проводились исследования взаимодействия различных производных БТА с поверхностью меди [53]. Имеются данные о молекулярных структурах комплексов Cu(II) –БТА [54], Cu(I) –БТА [55] и др. [56, 57]. В свою очередь для определения молекулярной структуры адсорбционных комплексов и механизмов взаимодействия молекул БТА с поверхностью меди был использован чувствительный к поверхности аналитический метод времяпролетной вторично-ионной масс-спектрометрии (TOF-SIMS) [58–60].

Таким образом, на сегодняшний день изучение механизмов формирования защитных пленок является важной задачей. В настоящее время БТА рассматривается в качестве перспективного ингибитора биокоррозии меди и ее сплавов [61, 62].

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

О строении реальной поверхности меди

Согласно многочисленным литературным данным [63–65], реальная поверхность меди сформирована тонкими поверхностными структурами из оксидных слоев $\text{CuO/Cu}_2\text{O}$, что обуславливает ее относительную коррозионную устойчивость в водных нейтральных растворах при нормальных условиях. Оксидная пленка на поверхности меди двумерная и состоит из уложенных “штабелями” монослоев, для которых благодаря Ван-дер-Ваальсовому взаимодействию характерна субатомная толщина без потери кристаллической структуры. Причем, латеральный размер слоев несопоставимо превосходит молекулярный размер. Слои Cu_2O имеют гексагональную кристаллическую решетку.

В теоретических исследованиях энергетических уровней оксидных слоев используют приближение молекулярных орбиталей (НОМО-LUMO), так как их энергии тесно связаны с валентной зоной и проводимостью. У пассивной пленки меди в слоях $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ s -орбитали в зоне проводимости достаточно сильно перекрываются, что приводит к большой подвижности электронов. Кроме того, сильные ионные связи служат ловушками электронов низкой плотности в запрещенной зоне. Валентная зона коррелирует с НОМО. В случае оксидов меди гибридизованные НОМО p -орбитали кислорода и s -орбитали меди обеспечивают большую подвижность дырок, что также повышает проводимость в поверхностных структурах [66].

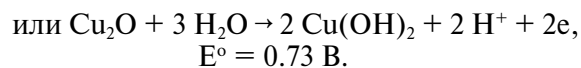
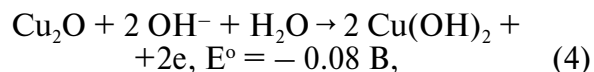
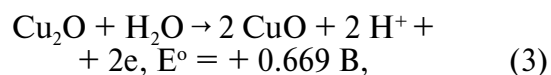
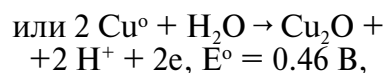
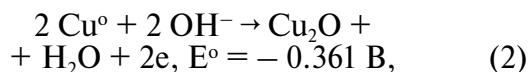
Оксидные слои на поверхности меди образуются при длительном контакте с воздухом, а также при нагревании. При нагревании меди при пониженном давлении воздуха или кислорода образуется только слой Cu_2O , причем его толщина увеличивается пропорционально времени нагревания и увеличению температуры [67]. Однако при нормальном и повышенном давлении образуются двойные слои, состоящие из внешнего CuO и внутреннего Cu_2O .

Важным фактором в образовании пассивных поверхностных слоев является влажность. Так, при температурах ниже 100°C и наличии паров воды ускоряется реакция образования CuO , что связано с диспропорционированием в этих условиях оксида меди (I):

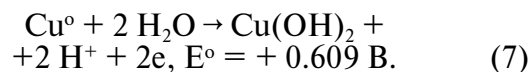
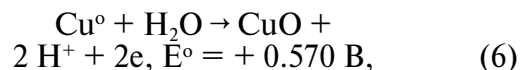
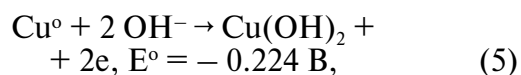


Внутренний слой оксида меди (I) является более рыхлым и реакционноспособным, и служит подложкой для образующегося из него внешнего слоя оксида меди (II), который являясь более химически инертным предотвращает подповерхностную коррозию [68].

Поверхностные пассивные слои стабильны в диапазоне pH 7–12, в кислых же средах они малоустойчивы. В нейтральных и слабо щелочных растворах чистая медь пассивируется, образуя Cu_2O , CuO и $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Сначала на поверхности меди образуется Cu_2O (2), а затем из него образуется CuO (3), либо при более положительном потенциале среды – $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (4):



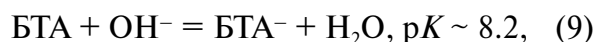
Также поверхностные пленки CuO или $\text{Cu}(\text{OH})_2$ могут формироваться на меди в щелочной или нейтральной среде без стадии наработки Cu_2O (5–7):



В слабокислой среде в отсутствие окислителей оксидные слои на меди устойчивы, однако в присутствии окислителей, например, атмосферного кислорода, происходит растворение оксидов. Такие условия часто используют для освобождения поверхности меди от ее оксидов, в частности перед нанесением пленок и поверхностных покрытий [22].

Протолитические равновесия БТА

С химической точки зрения 1*H*-1,2,3-бензотриазол – амфотерное соединение: оно является одновременно слабой NH -кислотой ($\text{p}K_a$ 8.11 ± 0.17 при ионной силе раствора 0.4 [69]; $\text{p}K_a$ 8.38 ± 0.03 [22, 70], а благодаря неподеленным электронным парам на атомах азота может проявлять слабые основные свойства [71]. Триазольный цикл 1,2,3-бензотриазола содержит три атома азота (см. обозначения на рис. 1), каждый из которых способен принимать участие в протолитических равновесиях. БТА может протонироваться (уравнение 8) по положению **3** и депротонироваться (уравнение 9) по положению **1**, в зависимости от pH среды (Рис. 1).



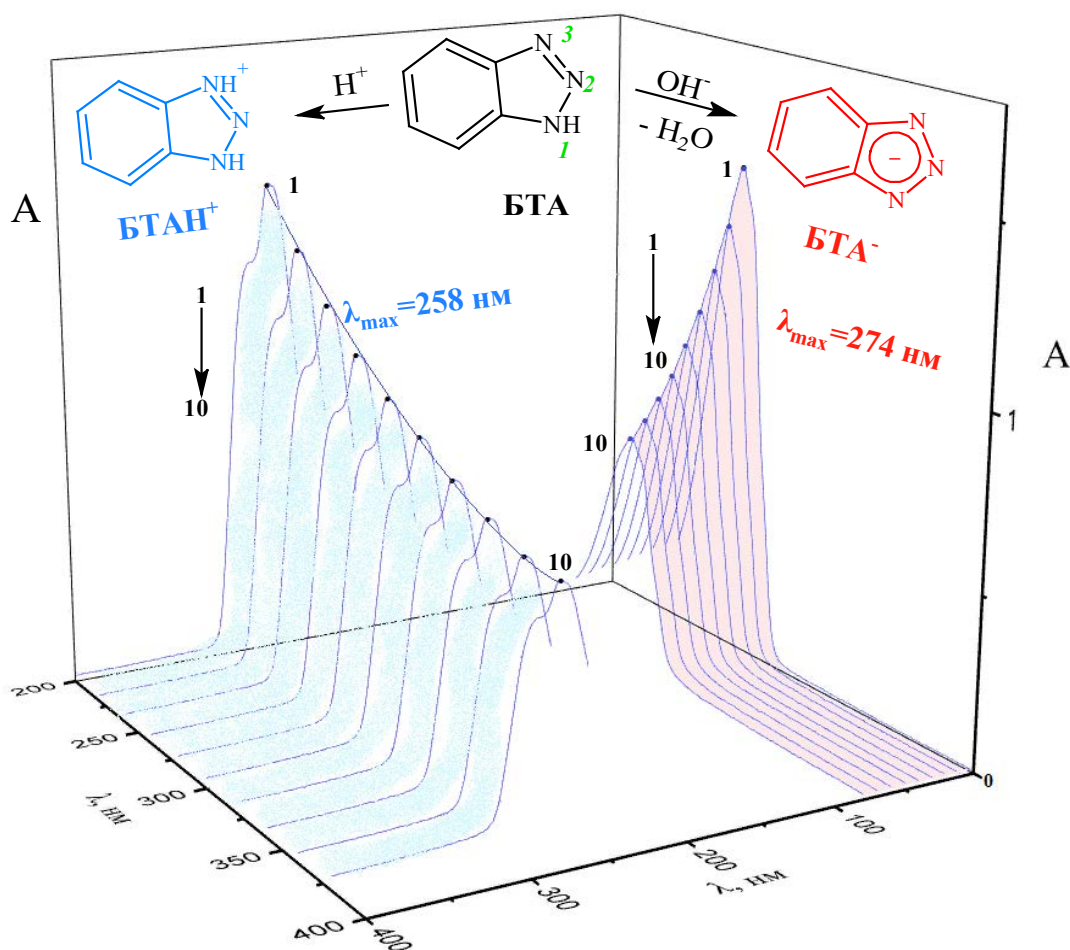


Рис. 1. Кривые протолитических равновесий (1–10) БТА в зависимости от изменения pH среды, полученные спектрофотометрическим титрованием БТА 0.1 М водными растворами КОН и H_2SO_4 ($C^\circ(\text{БТА}) = 2.5 \cdot 10^{-4}$ М). В молекуле БТА показана нумерация атомов азота.

В области $\text{pH} \leq 0.6$ в системе доминирует протонированная форма бензотриазола (BTAN^+), при pH от 0.7 до 8.4 – молекулярная форма (БТА), а при $\text{pH} \geq 8.5$ – анионная форма (BTA^-) [10].

На рис. 1 представлены кривые титрования $2.5 \cdot 10^{-4}$ М раствора БТА 0.1 М водными растворами КОН и H_2SO_4 . Показано как изменяется форма спектров поглощения растворов (кривые 1–10, рис. 1) соответствующих молекулярной и ионных (заряженных) форм BTAN^+ и BTA^- в зависимости от pH среды.

На основании данных по УФ-спектроскопии водных растворов БТА в экспериментах по формированию на поверхности меди пленок БТА учитывается то обстоятельство, что в рассматриваемых системах БТА находится в молекулярной и анионной формах.

Комплексообразование БТА с ионами металлов

Молекула 1,2,3-бензотриазола является сопряженной системой, состоящей из бензольного и триазольного колец. В комплексных соединениях с переходными металлами БТА может координироваться по атомам азота N_2 и N_3 триазольного кольца. В работах [73–76] изучено образование координационных соединений триазолов с некоторыми металлами. Спектроскопическими методами изучен состав образующихся комплексов в твердом виде. С помощью рентгеноструктурного анализа определены структуры получившихся комплексов [74]. Установлено, что в некоторых случаях координация металлов происходит при замещении протона по положению 1 триазольного кольца [74], а в других – по положению 3 [76].

БТА и его производные способны образовывать малорастворимые соединения с катионами многих металлов (Ag, Cu, Zn, Ni, Co, Pb) [77].

Изучение комплексообразования БТА с медью представляет интерес в связи с антикоррозионной активностью бензотриазола по отношению к ее поверхности. Разными исследователями предлагались различные структуры таких комплексов: четыре координированных молекулы бензотриазола на Cu(I) или Cu₂O, две координированные молекулы БТА на Cu(I), две координированные молекулы на Cu(I) дополнительно соединенные двумя связями N→Cu и др.

Сложность исследования поверхностных комплексов заключается в нерастворимости комплексов БТА—Cu в водных и многих органических растворителях, что исключает детальные структурные и химические исследования.

В зависимости от природы металла, на него может координироваться от одной до трех молекул БТА. Координация на металл может происходить за счет замещения протона при атоме азота N₁, либо за счет атомов азота N₂ и N₃ [10].

Авторами работы [22] была предложена линейная полимерная структура комплекса БТА—Cu, которая не ограничена монослоем и имеет толщину до нескольких нанометров, однако в свободном виде комплексов с кристаллической структурой получено не было.

Были синтезированы координационные полимеры бензотриазола с медью с общей формулой [Cu(БТА)_n], имеющие различные сложные структуры, в которых на атом меди координировалось по две молекулы БТА, причем они были депротонированы и каждая связывалась с тремя атомами меди [55].

Рядом авторов [78, 79] показано, что комплекс БТА—Cu(I) как адсорбированный на поверхности меди, так и полученный в виде монокристалла, нестабилен на воздухе и начинает окисляться до БТА—Cu(II). Однако по данным работы [80] в течение длительного времени в растворе с pH < 7 на поверхности меди образовывался только комплекс БТА—Cu(I). На основе анализа РФЭС было высказано предположение, что в образовании этого поверхностного комплекса могут быть вовлечены молекулы кислорода и воды.

Строение защитных пленок БТА на поверхности металлов

Согласно многочисленным литературным данным, БТА применялся для защиты от коррозии цинка, алюминия и его сплавов, железа,

низкоуглеродистых сталей, но более широко — для защиты меди и ее сплавов [77]. В качестве ингибитора коррозии меди и ее сплавов 1*H*-1,2,3-бензотриазол начали использовать с 1947 года [81]. Было показано [82], что пассивная защитная пленка на поверхности меди имеет структуру двойного слоя с оксидом меди внутри и гидроксидом меди с внешней стороны.

В антикоррозионной активности БТА играет роль его способность образовывать защитные пленки на поверхности меди и других металлов и сплавов, которые являются физическим барьером, отделяющим поверхность металла от окружающей среды.

Поверхностные комплексы БТА на меди являются ингибиторами смешанного типа, поскольку они задерживают восстановление кислорода (катодная реакция) и окисление металла (анодная реакция).

Пленки бензотриазола и его алкилзамещенных производных представляют собой монослои, образованные химически адсорбированными молекулами БТА на поверхности металлов. Равномерность и эффективность пленкообразования зависит от чистоты поверхности. Например, на металле, который не был предварительно протравлен с целью удаления оксидного слоя, пленки образуются плохо и имеют неоднородную структуру. Также есть зависимость от природы металла или сплава, с некоторыми из них БТА реагирует хуже. Также в практике используются замещенные бензотриазолы типа R—БТА, где R — углеводородный радикал (метил-, этил-, бутил-, гексил-, додецил- и др.). Ингибирующее действие БТА в растворах с pH < 7 зависит от длины углеводородного заместителя. Есть данные, согласно которым 1,2,3-бензотриазолы, имеющие заместители с числом атомов углерода от 1 до 6, оказывают лучший ингибирующий эффект [83].

Использование в качестве ингибиторов коррозии производных БТА приводит к формированию на меди защитной пленки, имеющей полимерную природу [84–89].

Как отмечают авторы работы [90] защитное действие БТА обусловлено его повышенной способностью к адсорбции с образованием на поверхности меди плотной плохо растворимой пленки бензотриазолат меди. Эта пленка [(Cu(I)—БТА)] с одной стороны является физическим барьером для агрессивных ионов, а с другой — ингибирует участки анодного растворения меди. При pH > 9 БТА в растворе находится преимущественно в анионной форме и на

поверхности меди при потенциале свободной коррозии могут присутствовать как адсорбционные слои $(\text{Cu}-\text{БТА})_{\text{адс}}$, так и моно- и полислойные комплексы $\text{Cu}-\text{БТА}$ [91].

В работе [92] исследовано влияние длины углеводородного радикала в структуре алкилзамещенных бензотриазолов $\text{R}-\text{БТА}$ на ингибирование коррозии меди в растворе H_2SO_4 . Лучшие результаты по снижению скорости коррозии достигаются для алкильных заместителей, имеющих до 6 атомов углерода. Согласно [93], эффективно предотвращают коррозию меди и бронзы в кислой среде защитные пленки, образованные производными БТА с алкильным заместителем C_5H_{11} .

Авторы работы [94] сравнили 5-алкилзамещенные БТА с алкильными заместителями с числом атомов углерода от 1 до 12 по эффективности ингибирования коррозии меди в кислых сульфатных и солевых растворах при 30°C и pH 2.5. Показано, что с ростом длины алкильной цепи растет ингибирующий эффект.

Как отмечают авторы работы [95], ингибирующий эффект бензотриазола обусловлен следующими факторами: БТА химически связывается с поверхностными атомами меди и препятствует их переходу в раствор; создает защитную пассивную пленку на поверхности меди, что предотвращает ее коррозию с участием атмосферного кислорода и воды.

Авторы работы [96] для изучения структуры адсорбированного БТА на поверхности меди использовали КР-спектроскопию. Были получены прямые доказательства образования химической связи $\text{Cu}-\text{БТА}$, и было высказано предположение о том, что первый монослой БТА на поверхности меди не имеет полимерной структуры.

В работах [97, 98] для изучения взаимодействия бензотриазола с поверхностью меди использовали SERS (Surface-enhanced Raman spectroscopy or surface-enhanced Raman scattering – это поверхностно-чувствительный метод, который усиливает комбинационное рассеяние света молекулами, адсорбированными на шероховатых металлических поверхностях). Авторы предложили модель строения поверхностного комплекса $\text{Cu}(\text{I})-\text{БТА}$, в которой электроны 5- и 6-членных колец БТА полностью делокализованы, а атомы N_2 и N_3 эквивалентны. В данных работах объяснено образование химической связи $\text{N}\rightarrow\text{Cu}$ путем перекрывания sp -гибридной атомной орбитали меди с негибризованными атомными орбиталями азота молекулы БТА.

Поверхностно-усиленное комбинационное рассеяние (SERS) является чувствительным спектроскопическим методом для изучения молекул, адсорбированных на “шероховатых” металлических поверхностях или металлических коллоидных частицах, преимущественно на наночастицах серебра. Усиление колебательных мод и сдвиги полос, наблюдаемые в SERS, обычно объясняются в терминах модели переноса заряда и оказываются чувствительными к ориентации молекул адсорбата относительно поверхности. Этот метод предоставил интересную информацию о характере взаимодействия молекул БТА с шероховатой поверхностью меди.

В статье [99] было проведено исследование эффекта гигантского комбинационного рассеяния БТА на наночастицах серебра. Было выдвинуто предположение о геометрии поверхностных соединений.

В работах [32, 100] предложены *ab initio* DFT-модели адсорбции бензотриазола на поверхности меди. Расчеты в рамках теории функционала плотности (DFT) позволяют воспроизвести КР-спектры SERS молекул, адсорбированных на наноструктурированных металлических поверхностях. Это полезно для понимания механизма закрепления и прочности связи между молекулой адсорбата и металлом, а также структурных и электронных модификаций адсорбированной молекулы [101].

Для улучшения адсорбции БТА на поверхность металла могут наноситься другие вещества, либо из одного раствора могут совместно адсорбироваться композиции БТА с другими веществами, например с солями карбоновых кислот [102].

Разработка современных методов защиты от коррозии металлов и сплавов имеет важную роль в различных областях промышленности и особое значение в экономике. Как известно, целью изучения коррозии металлов является поиск методов ее предотвращения или торможения. Одним из широко развитых подходов является использование ингибиторов коррозии. Механизм действия органических ингибиторов коррозии неоднозначен и вызывает много споров. В большинстве случаев основную информацию об эффективности органического соединения в качестве ингибитора коррозии металла в определенной среде дает эмпирическое тестирование данного вещества. Однако получение фундаментальных знаний о физико-химических основах взаимодействия поверхности металла и адсорбированной молекулы органического

соединения важно для выяснения механизма действия ингибитора. Для достижения этого требуется разработка методов поверхностного анализа. Проблема формирования ультратонких (наноразмерных), но эффективных защитных покрытий на меди и ее сплавах тесно связана с анализом природы антикоррозионной активности ингибиторов, установлением основных физико-химических факторов, определяющих их защитные свойства.

Цель данной работы:

1. Получение встречным синтезом комплексных соединений на основе БТА и Cu^{2+} в водных растворах при различных значениях pH и изучение их свойств. Изучение синтезированных комплексов БТА– Cu^{2+} ИК- и КР-спектроскопией.

2. Получение на поверхности меди на основе 1,2,3-бензотриазола адсорбционных пленок (Cu –БТА_{адс}) и поверхностно-ассоциированных комплексов (Cu –БТА_{пов}). Изучение строения и структуры поверхностно-ассоциированных комплексов, сформированных на поверхности меди при различных значениях pH среды и при нагревании.

3. Получение КР-спектров адсорбционных пленок Cu –БТА_{адс} и поверхностно-ассоциированных комплексов Cu –БТА_{пов}. Регистрация эффекта SERS и его объяснение. Сравнение особенностей строения синтезированных комплексов БТА– Cu^{2+} , адсорбционных пленок Cu –БТА_{адс} и поверхностно-ассоциированных структур Cu –БТА_{пов}.

4. Квантово-химическое моделирование DFT-методом возможных адсорбционных Cu –БТА_{адс} и поверхностно-ассоциированных структур Cu –БТА_{пов}. DFT-расчет КР-спектров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы, приборы и методы

Коммерчески доступный препарат 1,2,3-бензотриазола (ч., АО “ЛенРеактив”, Россия, CAS 95-14-7) был дважды перекристаллизован из этанола (EtOH). Сульфат меди, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а., АО “ЛенРеактив”, Россия, CAS 7758-98-7); гидроксид калия, KOH (ч.д.а., АО “ЛенРеактив”, Россия, CAS 1310-58-3); водный раствор аммиака, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 25% (ос.ч., АО “ЛенРеактив”, Россия, CAS 1336-21-6); серная кислота, H_2SO_4 , 98% (ч.д.а., АО “ЛенРеактив”, Россия, CAS 7664-93-9); азотная кислота, HNO_3 , 63%

(х.ч., АО “ЛенРеактив”, Россия, CAS 7697-37-2) использовались без предварительной очистки. Все рабочие растворы готовили путем растворения веществ в деионизированной воде (Milli-Q, Millipore Corporation).

Электронные спектры поглощения (UV/VIS-спектры) БТА, а также его протолитические равновесия в водных растворах при разных значениях pH получали с помощью спектрофотометра UV-3600i Plus (Shimadzu, Япония). Спектрофотометрические исследования проводили в кварцевых кюветах с толщиной поглощающего слоя 10 мм в дулучевом режиме.

Микрофотографии поверхности образцов меди до и после экспериментов получали с помощью оптического микроскопа ZEISS Axio Imager Vario. Применяли соответствующие методы исследования в отраженном свете: светлое поле; темное поле; поляризационный, дифференциально-интерференционный (ДИК Номарского) и круговой дифференциально-интерференционный контраст.

ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре Infracum ФТ-801 с рабочим диапазоном волновых чисел $550\text{--}5500\text{ см}^{-1}$. Перед измерением исследуемые образцы диспергировали в порошке KBr (ч.д.а., АО “ЛенРеактив”, Россия) в соотношении 1:4 и прессовали в таблетки.

Спектры комбинационного рассеяния света (КР-спектры) записывали на приборе Renishaw InVia Reflex (Renishaw plc, Великобритания) с конфокальным микроскопом Leica DMLM с разрешением до 2.5 мкм. Длина волны лазерного излучения составляла 514.5 нм, мощность излучения составляла 0.1–1.0 мВт в точке измерения, диаметр анализирующего лазерного луча ~1 мкм. Учитывая неоднородность распределения вещества на подложке, проводились точечные измерения в пяти различных положениях на поверхности медных пластин. Для этого подложка размещалась на столике позиционирования с максимальной точностью и фиксировалась. Расстояние до места возбуждения (ось z) регулировалось по максимальной интенсивности сигнала чистой подложки. Каждый спектр записывался с тремя накоплениями для улучшения отношения сигнал/шум. Полученные спектры в пяти точках измерения усреднялись в один спектр. Для измерений, зависящих от состава изучаемого соединения, подложки помещались в соответствующий рабочий раствора с определенной концентрацией вещества на 15 мин. Затем после извлечения образца и стекания

остаточной жидкости, поверхность подложки высушивали на воздухе.

Строение адсорбционных пленок $\text{Cu-BTA}_{\text{адс}}$ и поверхностно-ассоциированных комплексов $\text{Cu-BTA}_{\text{пов}}$ исследовали на пластинах из меди марки М0 (табл. 1).

Образцы для исследований (подложки) представляли собой пластины из сплава М0 размером 20×20 мм, которые шлифовались наждачной бумагой (1000), затем (2500), полировались алмазной пастой (TedPella, inc. 0.25 мкм) до зеркального блеска, обезжиривались последовательно гексаном и этанолом, обрабатывались в ультразвуковой ванне. При изучении адсорбции и хемосорбции образцы погружались в раствор бензотриазола с концентрацией 1 мкмоль/л и выдерживались 1 ч при температуре 25°C или 100°C . После экспонирования поверхность образцов тщательно промывали дистиллированной водой, выдерживали в ультразвуковой ванне и исследовали методом КР-спектроскопии.

Для регистрации эффекта гигантского комбинационного рассеяния (SERS) была подготовлена шероховатая медная подложка. Для получения подходящего микрорельефа поверхности гладкой медной подложки было проведено ее травление в концентрированной азотной кислоте (63%), затем была проведена нейтрализация в 5%-ном растворе аммиака. Это необходимо для создания и сохранения поверхностных металлических наноструктур, требующихся для активации SERS [103].

DFT-моделирование производилось в программном комплексе GAUSSIAN 16. Для оптимизации геометрии и вибрационного анализа использовался функционал B3LYP с базисом 6-311G++(d,p) [104–107].

Синтез комплексов BTA-Cu^{2+}

Синтез комплексного соединения $\text{BTA-Cu}^{2+}\text{-OH}^-$ проводили в водном растворе 0.1 М КОН путем медленного добавления по каплям 0.1 М водного раствора CuSO_4 к смеси 1:1 0.1 М водных растворов КОН и БТА при интенсивном перемешивании с помощью магнитной мешалки. В момент смешивания оттенок продукта

менялся от светло-голубого до серо-фиолетового. Полученный осадок фильтровали, многократно промывали деионизированной водой и высушивали в вакуум-эксикаторе.

Синтез комплексного соединения $\text{BTA-Cu}^{2+}\text{-H}^+$ проводили в водном растворе 0.1 М H_2SO_4 путем медленного добавления по каплям 0.1 М водного раствора CuSO_4 к смеси 1:1 0.1 М водных растворов H_2SO_4 и БТА при интенсивном перемешивании с помощью магнитной мешалки. Полученный раствор имел светло-голубой оттенок. При дальнейшем перемешивании образование осадка не наблюдалось. Добавление к реакционной смеси EtOH или *i*-PrOH не привело к высаливанию и выпадению комплексного соединения из раствора в осадок. Полученный продукт реакции фильтровали, многократно промывали деионизированной водой и высушивали в вакуум-эксикаторе.

Синтез комплексного соединения $\text{BTA-Cu}^{2+}\text{-H}_2\text{O}$ проводили в деионизированной воде путем смешивания 0.1 М водных растворов CuSO_4 и БТА при интенсивном перемешивании с помощью магнитной мешалки. Наблюдали мгновенное выпадение осадка голубовато-зеленого оттенка, который при дальнейшем перемешивании раствора изменял окраску. Полученный продукт реакции фильтровали, многократно промывали деионизированной водой и высушивали в вакуум-эксикаторе.

Формирование пленок Cu-BTA на реальной поверхности меди в различных условиях

Формирование поверхностных пленок (Cu-BTA) проводили путем экспозиции образцов меди в водных растворах БТА при различных значениях pH и при нагревании растворов.

Для первой серии экспериментов образцы меди в виде пластин размером $20 \times 20 \times 1$ мм помещали в 0.1 М растворы (1:1) БТА–КОН, БТА– H_2SO_4 и БТА– H_2O и выдерживали в течение 1 ч при 20°C . После формирования пленок на поверхности металла регистрировали их КР-спектры. На рис. 2 приведены фотографии внешнего вида поверхности образцов меди с пленками поверхностно-ассоциированных соединений, полученных в разных условиях.

Таблица 1. Химический состав меди марки М0 (ГОСТ 859-2014), из которой были изготовлены пластины для подложек

Cu + Ag	Bi	Fe	Ni	Zn	Sn	Sb	As	Pb	S	O
99.93	0.0005	0.004	0.002	0.003	0.001	0.002	0.001	0.003	0.003	0.04

Для второй серии экспериментов образцы меди в виде пластин размером 20x20x1 мм помещали в 0.1 М растворы (1:1) БТА–KOH, БТА–H₂SO₄ и БТА–H₂O и выдерживали в течение 1 ч при температуре 100°C. После формирования пленок на поверхности меди регистрировали их КР-спектры.

На рис. 2 приведены фотографии поверхностных пленок Cu–БТА, образовавшихся на подложке меди в растворе H₂SO₄ (а) и в растворе KOH (б).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

ИК-спектроскопия БТА и комплексных соединений БТА–Cu²⁺, полученных при разных pH

На рис. 3 показан ИК-спектр БТА, дважды очищенного перекристаллизацией из горячего EtOH, а также приведены ИК-спектры комплексных соединений БТА–Cu²⁺, синтезированных при разных значениях pH.

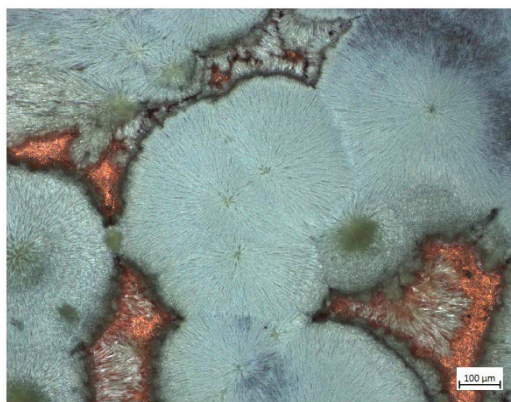
Так как характер полос поглощения при 560–660 см^{–1} является признаком наличия координационной связи атома азота с медью, данные полосы поглощения отсутствуют в ИК-спектре индивидуального БТА. О возможной координации триазольного цикла относительно поверхностного атома металла в определенной степени можно судить, исследуя область торсионных колебаний триазольного цикла в интервале частот от 450 до 690 см^{–1}. Как правило, о координации свидетельствует высокочастотное смещение основных полос поглощения [6].

Как видно из рис. 3 (кривые 2–4) для комплексов БТА–Cu²⁺–H⁺, БТА–Cu²⁺–OH[–] и БТА–Cu²⁺–H₂O не только резко возрос сигнал

в области 450–690 см^{–1}, но и сместился в область 560–660 см^{–1}.

Также косвенным признаком наличия координационной связи меди с атомами азота является расщепление и смещение в сторону меньших волновых чисел пика при 1207 см^{–1}, в спектре индивидуального 1,2,3-бензотриазола эта полоса отвечает за колебания связи N=N. Как известно, расщепление и смещение пика свидетельствуют о перераспределении электронной плотности между атомами в данной функциональной группе. Чем сильнее происходит смещение электронной плотности между атомами, тем сильнее данные изменения характера полосы. Исходя из графиков, наибольшее изменение характера полосы наблюдается у комплекса БТА–Cu²⁺–H⁺, что может свидетельствовать о наиболее прочной связи атома меди с молекулой бензотриазола из всех синтезированных комплексных соединений.

ИК-спектры комплексных соединений (рис. 3) имеют характерные полосы поглощения, характеризующие внеплоскостные колебания связей C–N в области 740–790 см^{–1}, плоскостные колебания связей C–N в области 960–990 см^{–1}. Полосы поглощения колебаний растяжения триазольного кольца (N–N и N=N) находятся в областях 995–1060, 1150–1215 и 1207–1215 см^{–1}. Дыхательные колебания триазольного кольца дают полосу поглощения при 1383–1385 см^{–1}. Для свободного лиганда БТА полосы поглощения бензотриазольного кольца, и N=N) находятся в областях: колебания ароматического кольца (C=C) в интервале 1460–1465 см^{–1}, валентные колебания (C–N) в интервале 1615–1640.



(а)



(б)

Рис. 2. Микрофотографии поверхностных пленок Cu–БТА, образовавшихся на подложке меди: (а) в растворе H₂SO₄, (б) в растворе KOH.

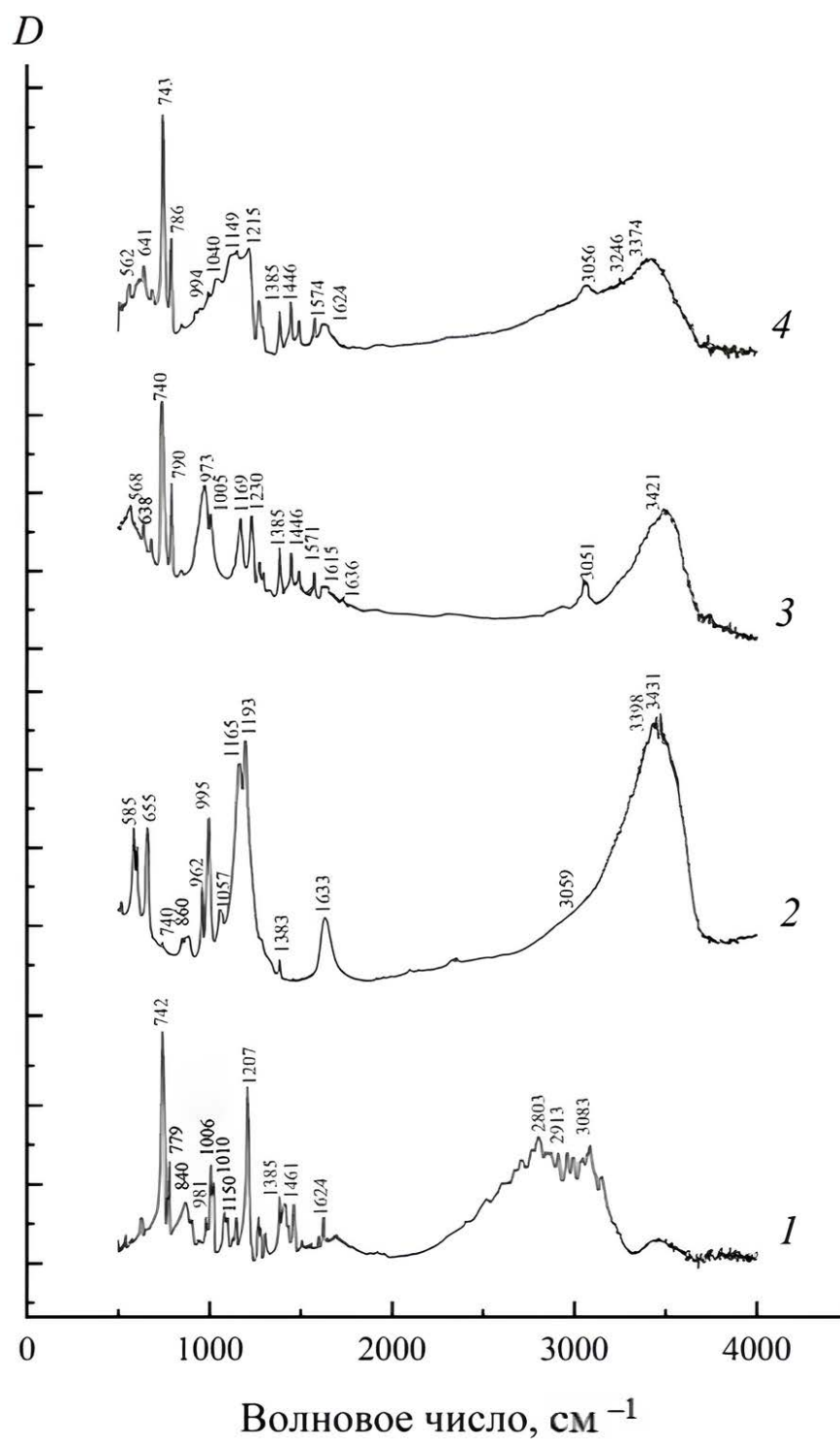


Рис. 3. ИК-спектры БТА (1) и комплексных соединений БТА- Cu^{2+} : БТА- Cu^{2+} - H^+ (2); БТА- Cu^{2+} - OH^- (3); БТА- Cu^{2+} - H_2O (4).

Четкую и интенсивную полосу в области $1150\text{--}1165\text{ см}^{-1}$ можно приписать координации $\text{N}\rightarrow\text{Cu}$ фрагмента $[\text{БТА}-\text{Cu}]$ в синтезированных комплексах [108]. Эта полоса имеет расщепление: при 1193 см^{-1} в комплексе $\text{БТА}-\text{Cu}^{2+}-\text{H}^+$ (рис. 3, кривая 2), при 1230 см^{-1} в комплексе $\text{БТА}-\text{Cu}^{2+}-\text{OH}^-$ (рис. 3, кривая 3) и при 1215 см^{-1} в комплексе $\text{БТА}-\text{Cu}^{2+}-\text{H}_2\text{O}$ (рис. 3, кривая 4). Эта полоса колебаний связей ($\text{N}=\text{N}$) обнаруживается в спектре свободного БТА при 1207 см^{-1} (рис. 3, кривая 1). На основании этих данных можно предположить, что синтезированные комплексные соединения содержат координационные связи $\text{N}\rightarrow\text{Cu}$. На наш взгляд, фрагменты $[\text{БТА}-\text{Cu}]$ состоят из единиц, в которых нейтральная молекула БТА или анион БТА^- координируется с атомом меди с образованием в связи $\text{N}\rightarrow\text{Cu}$.

В области $3200\text{--}3400\text{ см}^{-1}$ для всех комплексных соединений характерно наличие полос, отвечающих за колебания межмолекулярных водородных связей. В данных системах можно предположить образование H -связей между

NH -группой одной молекулы БТА и атомом азота триазольного кольца соседней молекулы БТА: $-\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}=\text{N}$.

КР-спектроскопия БТА и комплексных соединений БТА- Cu^{2+} , синтезированных при разных $p\text{H}$

На рис. 4 представлены КР-спектры синтезированных комплексов $\text{БТА}-\text{Cu}^{2+}-\text{H}^+$ (кривая 2), $\text{БТА}-\text{Cu}^{2+}-\text{OH}^-$ (кривая 3) и $\text{БТА}-\text{Cu}^{2+}-\text{H}_2\text{O}$ (кривая 4), для сравнения приведен КР-спектр твердого образца БТА, дважды перекристаллизованного из этанола (кривая 1).

КР-спектр комплекса $\text{БТА}-\text{Cu}^{2+}-\text{H}^+$ (рис. 4, кривая 2) с достаточной степенью совпадает с КР-спектром кристаллического $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (см. табл. 2). Это объясняется тем, что в кислой среде комплекс $\text{БТА}-\text{Cu}^{2+}-\text{H}^+$ не образуется и в растворе находится механическая смесь БТА и соли меди.

Как можно заметить на рис. 4, КР-спектры комплексов $\text{БТА}-\text{Cu}^{2+}-\text{OH}^-$ (кривая 3) и $\text{БТА}-\text{Cu}^{2+}-\text{H}_2\text{O}$ (кривая 4) отличаются от спектра БТА

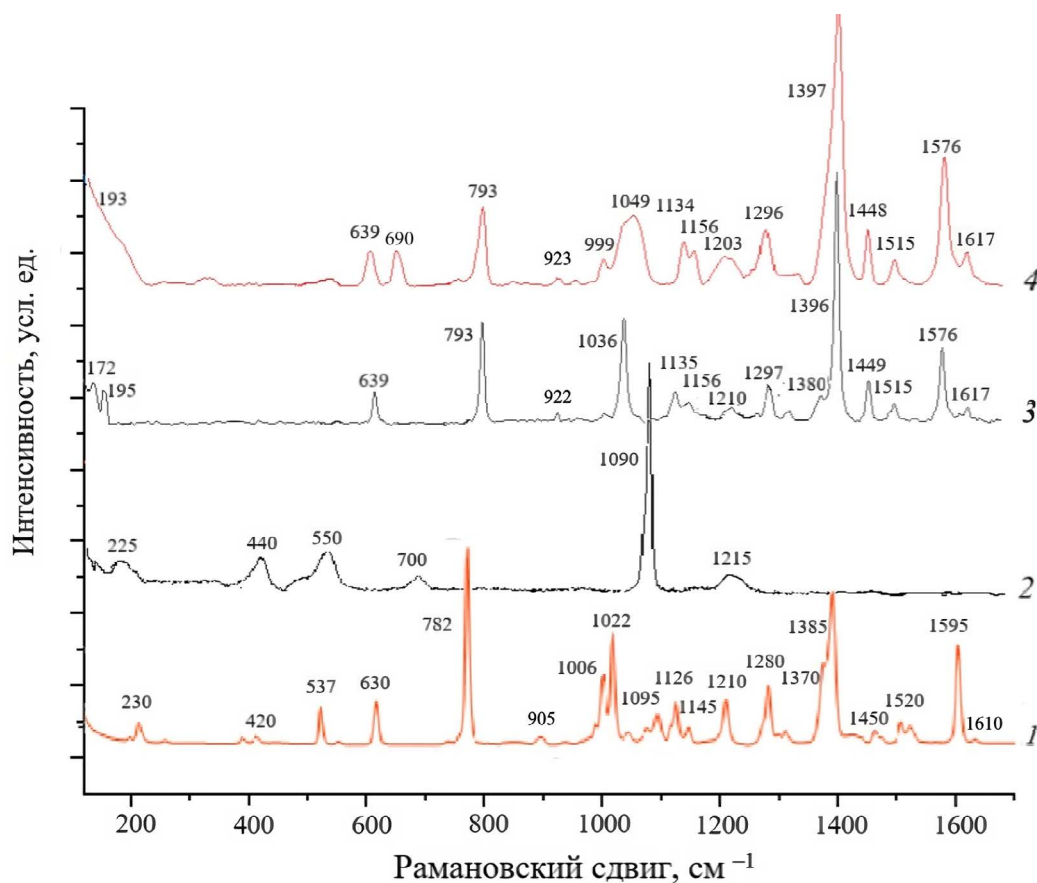


Рис. 4. КР-спектры БТА (1) и синтезированных комплексов: $\text{БТА}-\text{Cu}^{2+}-\text{H}^+$ (2); $\text{БТА}-\text{Cu}^{2+}-\text{OH}^-$ (3); $\text{БТА}-\text{Cu}^{2+}-\text{H}_2\text{O}$ (4).

Таблица 2. Сравнение КР-спектров синтезированного комплексного соединения БТА–Cu²⁺–H⁺ (см. рис. 4, кривая 2) и твердого образца CuSO₄ • 5H₂O

Рамановский сдвиг, см ⁻¹	Лит. [109]	Идентификация колебательных мод
225	250–280	ν (Cu–S), внутримолек.
440	429	ν_{2sy} (SO ₄ ²⁻)
550	568	ν_{4sy} (SO ₄ ²⁻)
700	669	ν_{4sy} (SO ₄ ²⁻)
1090	1097	ν_{3sy} (SO ₄ ²⁻)
1215	1204	ν_{3sy} (SO ₄ ²⁻)

(кривая 1). Наблюдается появление характерных пиков в области 170–195 см⁻¹, что характеризует колебания связей N→Cu.

В случае с комплексами БТА–Cu²⁺–ОН⁻ (рис. 4, кривая 3) и БТА–Cu²⁺–H₂O (рис. 4, кривая 4) характерные максимумы, отвечающие за скелетные колебания кольца молекулы БТА, существенно смещены до значений волновых

чисел 1036 и 1049 см⁻¹ соответственно. Это свидетельствует в пользу образования комплексных соединений.

В табл. 3 приведена полная расшифровка ИК- и КР-спектров БТА и синтезированных комплексных соединений БТА–Cu²⁺–H⁺, БТА–Cu²⁺–ОН⁻, БТА–Cu²⁺–H₂O.

КР-спектроскопия пленок адсорбированных и поверхностно-ассоциированных соединений Си–БТА, полученных в различных условиях

После формирования пленок на поверхности образцов меди были получены КР-спектры адсорбционных и поверхностно-ассоциированных комплексов. На рис. 5 представлены КР-спектры адсорбционных пленок и поверхностно-ассоциированных комплексов, которые были получены из водных растворов систем БТА–H₂SO₄, БТА–KOH и БТА–H₂O. Для сравнения на рис. 5 приведен SERS спектр БТА (кривая 1). Сравнение с КР-спектром образца твердого БТА (рис. 4, кривая 1) позволяет сделать следующие выводы: набор основных полос, характеризующих колебания связей в молекуле БТА, сохраняется, однако в случае

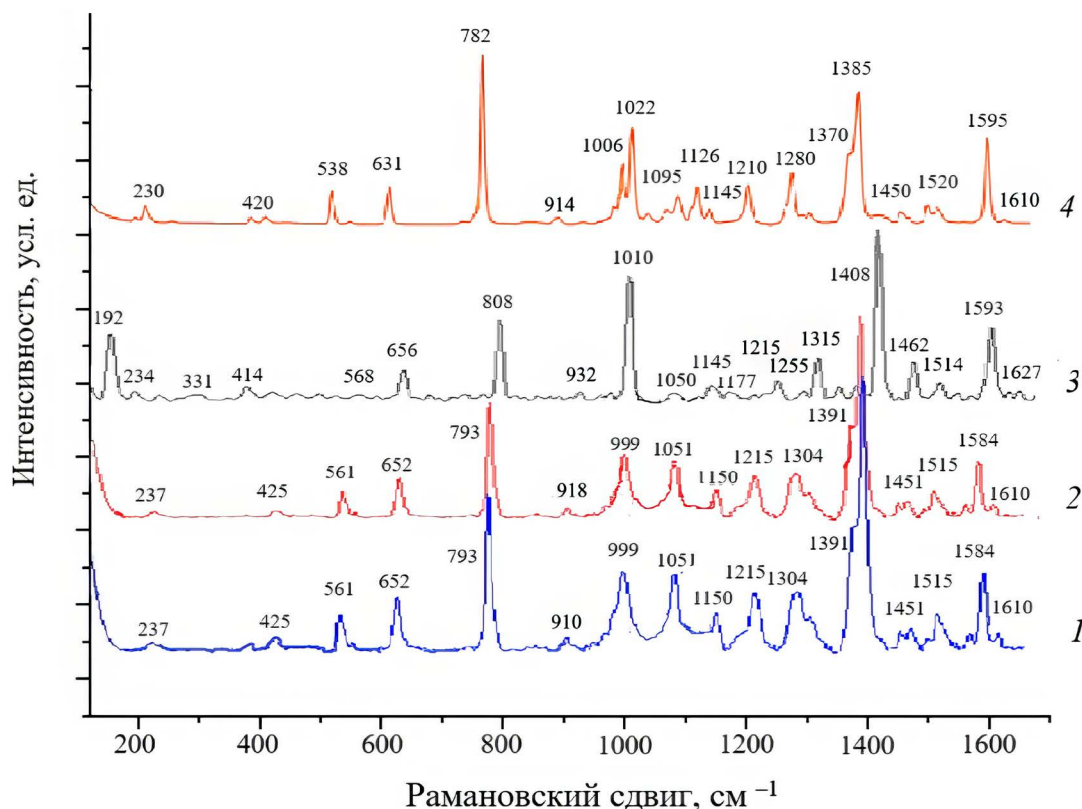


Рис. 5. SERS КР-спектры БТА (1) и адсорбционных пленок: Cu–БТА–H⁺ (2); Cu–БТА–ОН⁻ (3); Cu–БТА–H₂O (4).

Таблица. 3. Расшифровка ИК- и КР-спектров (см. рис. 3 и 4) БТА и синтезированных комплексных соединений: БТА–Cu²⁺–Н⁺, БТА–Cu²⁺–ОН[–], БТА–Cu²⁺–Н₂O

БТА Эксперимент		Волновое число ν , см ^{–1}						Отнесение полос	
		БТА [Лит.]		БТА–Cu ²⁺ –Н ⁺		БТА–Cu ²⁺ –ОН [–]		БТА–Cu ²⁺ –Н ₂ O	
ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР
–	230	–	230–270 [116]	–	–	–	172 195	–	193
–	420	–	429 [117]	–	–	–	–	–	–
–	537	–	537, 563 [52, 117]	–	–	–	–	–	–
–	630	450–690 [110, 111]	628 [52]	585 655	–	568 638	639	562 641	639 690
742 779	782	735–770 [112]	779, 795 [52, 117]	740	–	740 790	793	743 786	793
840	–	875 [112]	–	860	–	–	–	–	–
981	905	960–1000 [112]	993, 1006 [52, 117]	962 995	–	973	922	994	923
1006 1010	1006 1022	1000–1045 [113]	993, 1006 [52, 117]	1057	–	1005	1036	1040	999 1049
–	1095	1074 [112]	–	–	–	–	–	–	–
1150	1126	–	1127, 1151 [52, 99]	–	–	–	1135	–	1134
1207	1145	1210 [114]	1171, 1162 [52, 117]	1165 1193	–	1169 1230	1156	1149 1215	1156
–	1210	–	1206, 1209 [52, 117]	–	–	–	1210	–	1203
валентные колебания связи N→Cu, ν (N→Cu)									
деформационные внеплоскостные колебания δ (C–C)									
внутриплоскостные деформационные колебания связей C–C–C, δ_{ip} (C–C–C)									
торсионные колебания триазольного кольца t (Tr N–N=N)									
дыхательные колебания бензольного кольца									
внеплоскостные деформационные колебания связей C–H, δ_{oop} (C–H)									
деформационные колебания бензольного кольца и связей C–H, δ_{ip} (C–H) и δ (C–C)									
деформационные колебания бензольного кольца и связей C–H, δ (C–H) и δ (C–C)									
деформационные колебания связи N–H, δ (N–H)									
деформационные колебания связей C–H, δ (C–H)									
дыхательные колебания триазольного кольца и связей N–H, ν (N=N)									
валентные ассиметричные колебания связей N–N–N, ν_{as} (N–N–N)									

Таблица 3. Окончание

Волновое число ν , см ⁻¹										Отнесение полос
БТА Эксперимент		БТА [Лит.]		БТА–Cu ²⁺ –H ⁺		БТА–Cu ²⁺ –ОН ⁻		БТА–Cu ²⁺ –H ₂ O		
		ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР	
–	1280	–	1278, 1280 [52, 99]	–	–	–	1297	–	1296	деформационные колебания связей С–Н и N–H, δ (C–H) и δ (N–H)
1385	1370 1385	1390 [113, 114]	1387, 1395 [52, 117]	1383	1385	1380 1396	1397	1385	1397	
1461	1450	1465 [113, 114]	1458 [52, 99]	–	1446	1449	1448	1446	1448	валентные колебания триазольного кольца и комбинация дыхательных колебаний ν (Tr (N=N))
–	1520	–	1514 [117]	–	–	1515	1515	–	1515	
–	1595	–	1579 [52, 99]	–	1571	1576	1576	1574	1576	скелетные колебания бензольного кольца, ν_{ar} (C–C)
1624	1610	1480–1660 1625 [113–115]	1610 [52, 99, 117]	1633	1615 1636	1617	1617	1624	1617	
2803 2913	–	2080–3400 [113, 115]	–	–	–	–	–	–	–	валентные колебания связи C–N, ν (C–N)
3083	–	3030–3080 [113]	–	3059	3051	–	–	3056	–	
–	–	2080–3400 [113]	–	3398 3431	3421	–	–	3246 3374	–	межмолекулярные H-связи
–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	

Примечание: δ – деформационное колебание, γ – скелетное колебание, ν – валентное колебание, t – торсионное колебание, as – антисимметричное колебание, su – симметричное колебание, ip – плоскостное колебание (in plane), oop – внеплоскостное колебание (out of plane), sh – плечо полосы (shoulder), Tr – триазольное кольцо, ag – ароматическое кольцо

SERS БТА (рис. 5, кривая 1) наблюдается смещение колебательных мод в область больших частот.

КР-спектр адсорбционной пленки, полученной из раствора БТА— H_2O (рис. 5, кривая 4), с достаточной степенью достоверности совпал с КР-спектром БТА (рис. 5, кривая 1). В обоих случаях наблюдается поверхностно усиленный рамановский сигнал. На наш взгляд, это объясняется тем, что в нейтральной среде поверхностно-ассоциированных соединений на поверхности меди не формируется, тем не менее происходит формирование адсорбционной пленки $\text{Cu-BTA}_{\text{адс}}$. Необходимо отметить, что адсорбция БТА на поверхности меди сопровождается эффектом поверхностного усиления рамановского рассеяния SERS. Не исключено, что определенный вклад вносит эффект химического усиления, который заключается в том, что для молекул адсорбата, находящихся в непосредственном контакте с поверхностью металла, возможно наличие дополнительного механизма усиления SERS, возникающего из-за взаимодействия электронных орбиталей молекул БТА и электронов зоны проводимости металлической поверхности меди.

Например, в работе [116] показано, что в комплексе с никелем молекула БТА может существовать в нейтральной форме $[\text{Ni-BTA}]$, поскольку частота валентного колебания в тригональной плоскости 1025 см^{-1} близка к частоте нейтральной молекулы БТА (1021 см^{-1}). Учитывая, что такой комплекс образуется из нейтральных молекул БТА, взаимодействие ингибитора с поверхностью должно быть слабым, а пленка $[\text{Ni-BTA}]$, сформированная на поверхности никеля, не является компактной. Этим авторы [116, 117] объясняют слабый ингибирующий эффект БТА на никеле.

Спектральная область $650\text{--}1000 \text{ см}^{-1}$ характеризуется одной из самых интенсивных полос: для твердого БТА при 782 см^{-1} , в случае SERS для БТА полоса смещается до 793 см^{-1} , а в случае системы Cu-BTA-OH^- смещена до 808 см^{-1} . Эта полоса может быть отнесена к деформации скелета ароматического кольца в плоскости. Положение и интенсивность этой полосы слабо зависят от заместителя в бензольном кольце и от его молекулярного окружения (комплексобразование с медью). Это также справедливо для некоторых других слабых полос в этой же области.

В области отпечатков пальцев между 1000 и 1700 см^{-1} наблюдаются некоторые важные

полосы различной интенсивности. Полосы около 1000 см^{-1} имеют среднюю или сильную интенсивность и появляются практически во всех изученных спектрах. При более высоких волновых числах $1050\text{--}1150 \text{ см}^{-1}$ для БТА и систем можно наблюдать моды, которые очень схожи по форме, относительная интенсивность которых увеличивается при переходе от комплексных соединений БТА— Cu к поверхностным пленкам Cu-BTA . Эти полосы отнесены к скелетным колебаниям бензольного кольца, деформационным колебаниям связей C-H , дыхательным колебаниям триазольного кольца и связей N-H .

Переходя к более высоким волновым числам в спектре БТА и его комплексов с медью, можно наблюдать полосы при $1200\text{--}1215$ и $1280\text{--}1300 \text{ см}^{-1}$, отнесенные к колебаниям и растяжениям скелетов ароматического и триазольного кольца. Спектры комплексов Cu-BTA-OH^- и $\text{Cu-BTA-H}_2\text{O}$ демонстрирует важную спектральную особенность: смещение интенсивной полосы БТА при 1280 см^{-1} до 1296 см^{-1} . Эти интенсивные полосы являются важными колебательными модами, характеризующими основной продукт в процессе комплексообразования.

Для КР-спектров систем Cu-BTA-OH^- (рис. 5, кривая 3) и $\text{Cu-BTA-H}_2\text{O}$ (рис. 5, кривая 4) характерно наличие рамановского сдвига основных полос относительно полос спектра БТА (рис. 5, кривая 1). В частности, наблюдается смещение полос при 808 и 782 относительно 793 см^{-1} ; при 1010 и 1022 относительно 999 см^{-1} ; при 1408 и 1385 относительно 1391 см^{-1} ; при 1593 и 1595 относительно 1584 см^{-1} . Это дает основание полагать, что в этих двух случаях бензольное кольцо молекулы БТА вступает во взаимодействие с медной подложкой. По мнению некоторых исследователей [52, 107] это обстоятельство указывает на то, что молекулы БТА ориентированы перпендикулярно к поверхности меди. Кроме того, полоса при 1215 см^{-1} , характерная для молекулярной формы БТА, соответствующая адсорбированным молекулам БТА на поверхности меди (рис. 5, кривые 1 и 2), в случае системы Cu-BTA-OH^- (рис. 5, кривая 3) имеет смещение до 1255 см^{-1} . Эта мода приписывается колебаниям растяжения триазольной группы в координации $\text{N}\rightarrow\text{Cu}$. В случае системы $\text{Cu-BTA-H}_2\text{O}$ (рис. 5, кривая 4) эта полоса сместилась до 1210 см^{-1} . Это свидетельствует в пользу образования поверхностно-ассоциированных соединений $\text{Cu-BTA}_{\text{пов}}$.

В системах Cu-BTA-OH^- и $\text{Cu-BTA-H}_2\text{O}$ колебательные моды при $1145\text{--}1177\text{ см}^{-1}$ (рис. 5, кривая 3) и 1280 см^{-1} (рис. 5, кривая 4) в отличие от четких полос при 1150 и 1304 см^{-1} в КР-спектре БТА (рис. 5, кривая 1), приписываются растяжениям триазольного кольца в координации $\text{N}\rightarrow\text{Cu}$ [42] и это также может указывать на то, что в данных случаях произошло образование поверхностно-ассоциированных комплексов $\text{Cu-BTA}_{\text{пов.}}$. Пики около 230 и 190 см^{-1} также принято идентифицировать с модами колебаний растяжений связей N-Cu в координации $\text{N}_2\rightarrow\text{Cu}$ [110].

Особое внимание следует уделить низкочастотным частям спектров пленок. Во всех спектрах имеются две широкие полосы средней интенсивности между 500 и 600 см^{-1} . Изучив спектр чистой шероховатой поверхности медной подложки, экспонированной на атмосферном воздухе, мы предположили, что эти полосы принадлежат оксиду меди Cu_2O .

КР-спектр пленки Cu-BTA-H^+ (рис. 5, кривая 2) с достаточной степенью совпал с КР-спектром БТА (рис. 5, кривая 1). В обоих случаях

наблюдается эффект SERS. Таким образом на поверхности меди в кислой среде происходит адсорбция БТА без образования поверхностно-ассоциированных соединений. Как видно из рис. 5 (кривая 3) КР-спектр пленки Cu-BTA-OH^- отличается от КР-спектра БТА: существенно изменился набор пиков и произошло смещение основных полос. Особого внимания заслуживает пик в области 190 см^{-1} . Этот пик, на наш взгляд, может отвечать за колебания связи $\text{N}\rightarrow\text{Cu}$. Можно предположить, что в щелочной среде на поверхности меди сформировалось поверхностно-ассоциированное соединение $\text{Cu-BTA}_{\text{пов.}}$. Кроме того, на соответствующем КР-спектре можно наблюдать эффект гигантского комбинационного рассеяния.

Далее нами изучены процессы формирования адсорбционных и поверхностно-ассоциированных пленок БТА на реальной поверхности меди при нагревании растворов: $\text{BTA-H}_2\text{SO}_4$, BTA-KOH и $\text{BTA-H}_2\text{O}$ при 100°C . Проанализируем КР-спектры соответствующих пленок Cu-BTA , сформированных на поверхности меди при нагревании растворов (рис. 6).

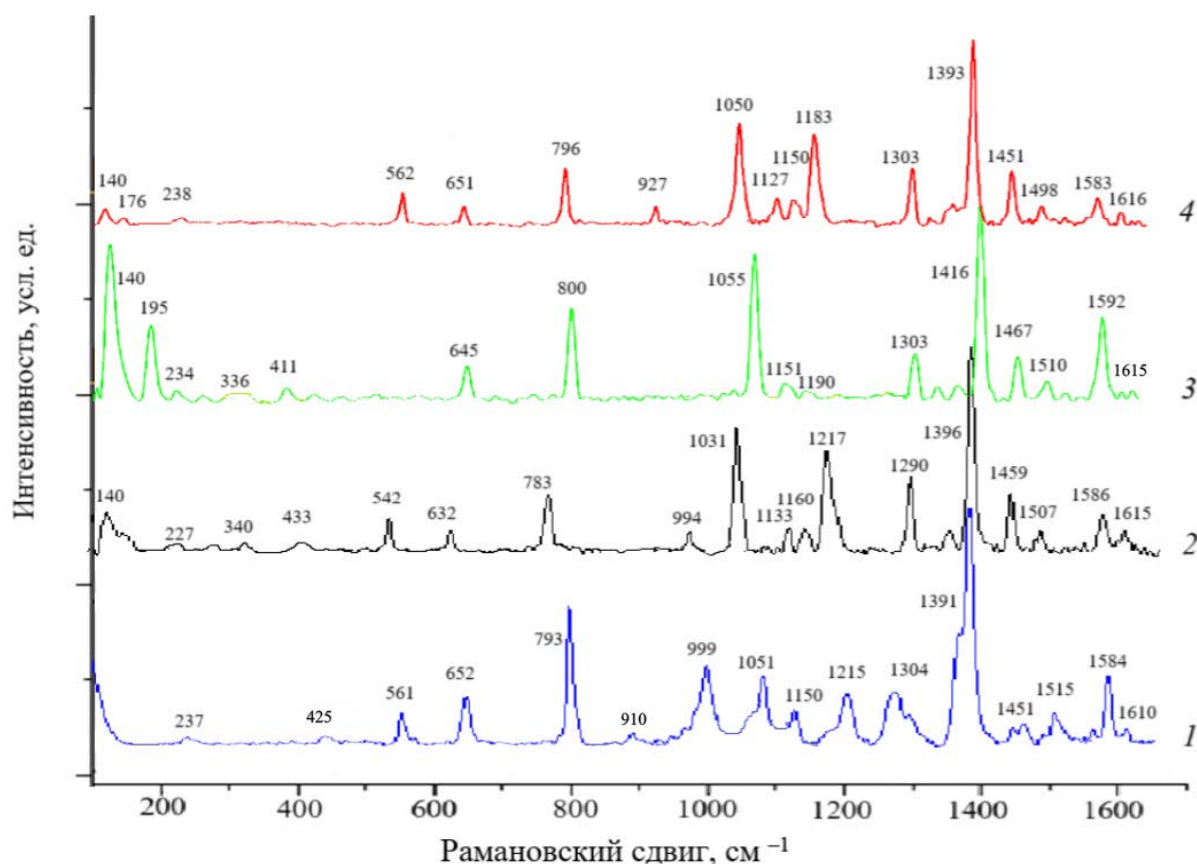


Рис. 6. SERS КР-спектры адсорбционных пленок и поверхностно-ассоциированных соединений, сформированных при нагревании: БТА (1); Cu-BTA-H^+ (2); Cu-BTA-OH^- (3); $\text{Cu-BTA-H}_2\text{O}$ (4).

Для сравнения на рис. 6 также приведен КР-спектр БТА с эффектом SERS. Как и в случае с системой БТА–КОН без нагревания, в случае нагревания всех изучаемых систем в условиях SERS наблюдается сильное смещение реперных полос относительно колебательных мод БТА (табл. 4, 5) и появление интенсивных колебаний в области $140\text{--}195\text{ см}^{-1}$. За появление этих пиков, на наш взгляд, отвечают колебания связей Cu–N. Для системы Cu–БТА–ОН[–] (рис. 6, кривая 3) характерно наличие этих колебательных мод с наибольшей интенсивностью.

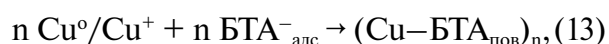
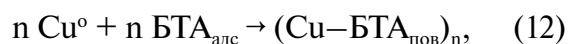
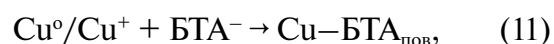
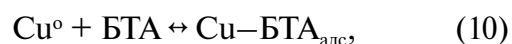
Таким образом, в системах Cu–БТА–Н₂O, Cu–БТА–КОН и Cu–БТА–Н₂SO₄ в условиях нагревания растворов при 100°C на поверхности меди происходит образование поверхностно-ассоциированных комплексов.

О механизме формирования адсорбционных пленок Cu–БТА_{адс} и поверхностно-ассоциированных соединений Cu–БТА_{пов}

Как показали эксперименты, пленка поверхностно-ассоциированных соединений Cu–БТА_{пов} формируется на меди в нейтральных и щелочных растворах при обычных условиях и при повышенной температуре. В щелочных средах на поверхности меди присутствуют оксидно-гидроксидные соединения, доля которых увеличивается с повышением температуры, и адсорбция БТА и БТА[–] на покрытых оксидами участках металла является предпочтительной и протекает достаточно быстро [95]. Повышение эффективности адсорбции с увеличением температуры скорее всего обусловлено ростом удельной доли кислородных соединений на поверхности металла. Кроме того, по мнению авторов работы [118] определенное влияние оказывает полимеризация компонентов защитной пленки, что свидетельствует

о растущей стабильности защитного комплекса. Образование поверхностно-ассоциированных соединений становится возможным в том числе благодаря способности атомов и ионов меди образовывать химические связи с молекулярной (БТА) и анионной (БТА[–]) формами бензотриазола.

Комплекс основных процессов, протекающих на реальной поверхности меди с образованием адсорбционных Cu–БТА_{адс} и поверхностно-ассоциированных соединений Cu–БТА_{пов}, можно представить схемами (10–13):



Об образовании полимерных поверхностно-ассоциированных соединений (Cu–БТА_{пов})_n можно косвенно судить по наличию полос поглощения в ИК-спектре в области $3200\text{--}3400\text{ см}^{-1}$. Межмолекулярное взаимодействие реализуется посредством образования Н-связей между NH-группой и атомом азота триазольного кольца соседних молекул БТА (рис. 7).

Для получения дополнительной информации о характере образования поверхностно-ассоциированных соединений Cu–БТА_{пов} был проведен анализ SERS КР-спектров, используя вычислительный квантово-химический расчет методом DFT. Этот подход основан на модельных системах, образованных молекулами лигандов БТА или БТА[–] и активными центрами

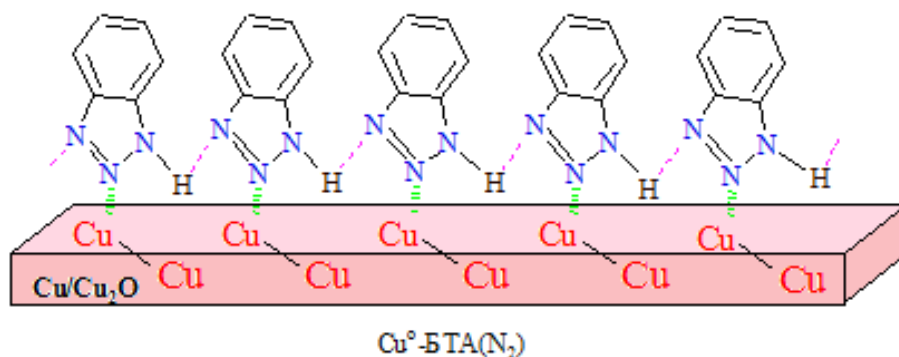


Рис. 7. Схематическое представление образования полимерной структуры (Cu–БТА_{пов})_n. Координационная связь N→Cu образуется между атомами меди подложки и атомами азота N₂ триазольного цикла молекулы БТА.

поверхности меди, которые могут быть образованы нейтральными атомами Cu^0 или катионами Cu^+ .

DFT расчет адсорбционных и поверхностно-ассоциированных комплексов Cu–БТА

Для анализа КР-спектров воспользуемся DFT-методом. Для расчета необходимо задать геометрию возможных структур адсорбционных $\text{Cu–БТА}_{\text{алс}}$ и поверхностно-ассоциированных $\text{Cu–БТА}_{\text{пов}}$ комплексов. Из полученных экспериментальных КР-спектров можно сделать вывод о том, что в нашем случае существование сложных металлоорганических комплексов типа $\text{БТА}_x\text{Cu}_y$, постулируемых в работе [32], не подтвердилось. В противном случае в КР-спектрах наблюдался бы набор пиков, характеризующих сложную структуру металлоорганических комплексов.

Поскольку в экспериментах нами были получены пленки на поверхности меди, сформированные из нейтрального и щелочного раствора БТА, для моделирования рассмотрим возможные варианты комплексов систем $\text{Cu}^0\text{–БТА}$ и $\text{Cu}^0\text{–БТА}^-$. Кроме того, при моделировании формирования адсорбционных ($\text{Cu–БТА}_{\text{алс}}$) и поверхностно-ассоциированных ($\text{Cu–БТА}_{\text{пов}}$) комплексов, мы полагали существование на поверхности меди естественного слоя оксида Cu_2O . Таким образом оптимизацию геометрии возможных структур адсорбционных и поверхностно-ассоциированных систем проводили с атомами Cu и с

катионами Cu^+ , моделирующими приповерхностные слои Cu_2O сэндвич-структур $\text{Cu/Cu}_2\text{O}$ (или Cu^0/Cu^+). В итоге, моделирование и оптимизацию геометрии молекул проводили для 16 вариантов структур адсорбционных и поверхностно-ассоциированных комплексов. На рис. 8 и 9 представлены геометрии оптимизированных структур молекул. Затем производился расчет колебательных КР-спектров. Наиболее информативные и необходимые для анализа спектры представлены на рис. 10–12.

На рис. 10–12 приведены КР-спектры, рассчитанные DFT методом.

В табл. 4 приведено сравнение экспериментальных КР-спектров адсорбционных $\text{Cu–БТА}_{\text{алс}}$ и поверхностно-ассоциированных комплексов $\text{Cu–БТА}_{\text{пов}}$ и рассчитанных DFT методом систем Cu–БТА . В табл. 4 представлены основные колебательные моды изучаемых систем и их расшифровка.

В табл. 5 приведено сравнение экспериментальных КР-спектров адсорбционных $\text{Cu–БТА}_{\text{алс}}$ и поверхностно-ассоциированных комплексов $\text{Cu–БТА}_{\text{пов}}$ и рассчитанных DFT методом систем 2Cu–БТА .

В силу развитой поверхности наноструктурированные и высокопористые вещества относятся к классу сильно неравновесных систем. Стремление системы к самопроизвольному уменьшению избыточной поверхностной энергии сопровождается не только процессами релаксации и реконструкции поверхности, но и адсорбционными явлениями. Во многих

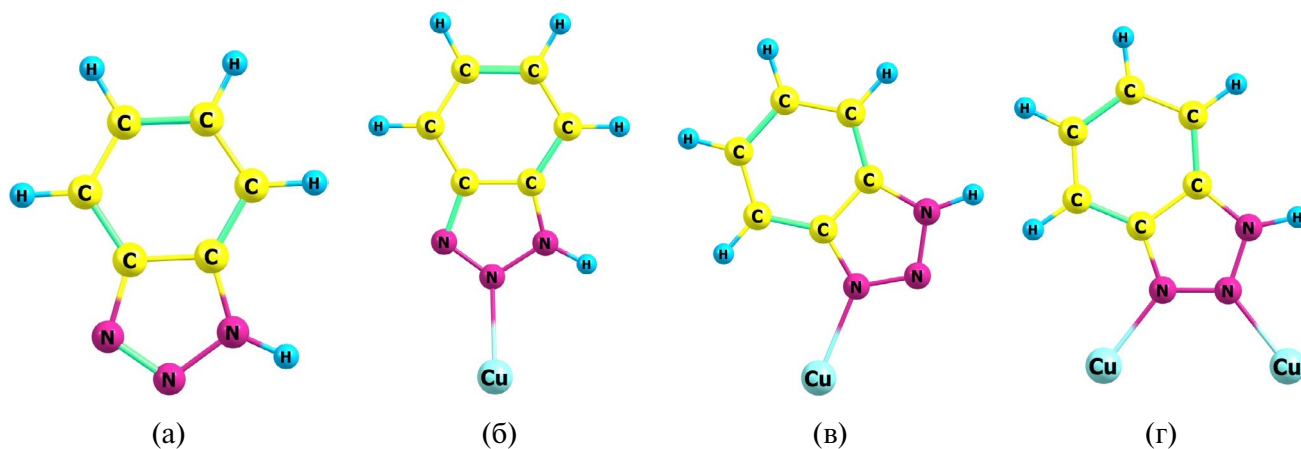


Рис. 8. Оптимизированные структуры БТА (а) и поверхностно-ассоциированных комплексов: (б) $\text{Cu–БТА}(\text{N}_2)$; (в) $\text{Cu–БТА}(\text{N}_3)$; (г) $2\text{Cu–БТА}(\text{N}_2, \text{N}_3)$. (В скобках указаны атомы азота, на которые координируется атом меди в рассчитываемой структуре).

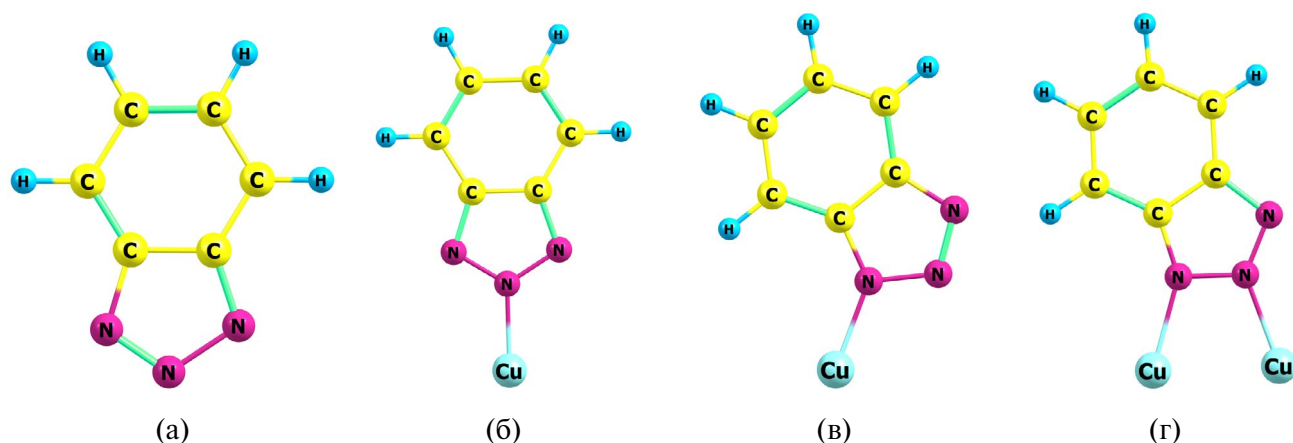


Рис. 9. Оптимизированные структуры БТА⁻ (а) и поверхностно-ассоциированных комплексов: (б) Cu–БТА⁻(N₂); (в); Cu–БТА⁻(N₃); (г) 2Cu–БТА⁻(N₂,N₃) (в скобках указаны атомы азота, на которые координируется атом меди в рассчитываемой структуре).

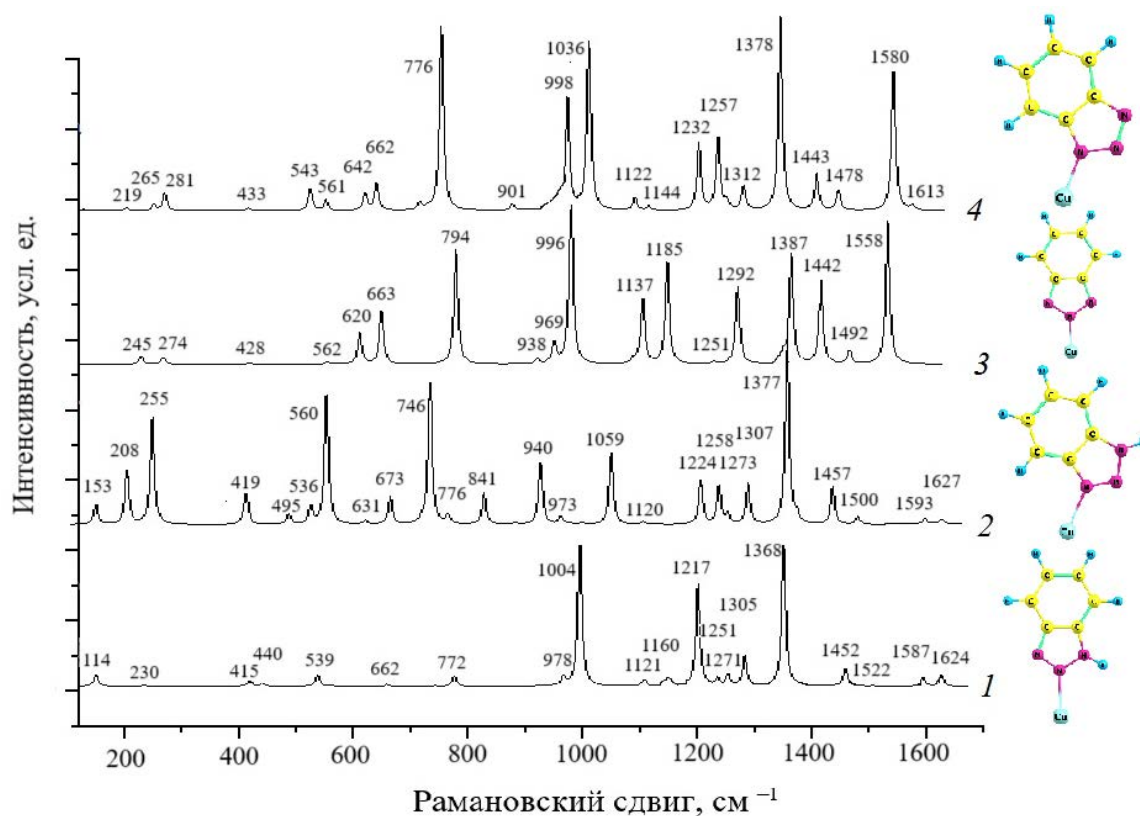


Рис. 10. КР-спектры поверхностно-ассоциированных комплексов: Cu–БТА(N₂) (1); Cu–БТА(N₃) (2); Cu–БТА⁻(N₂) (3); Cu–БТА⁻(N₃) (4), рассчитанные DFT методом.

случаях адсорбционные явления определяют характер физико-химических процессов, протекающих на поверхности. В наноструктурированных материалах адсорбционные слои

на поверхности частиц дисперсной фазы могут существенно изменить условия их взаимодействия между собой и тем самым повлиять на свойство системы в целом.

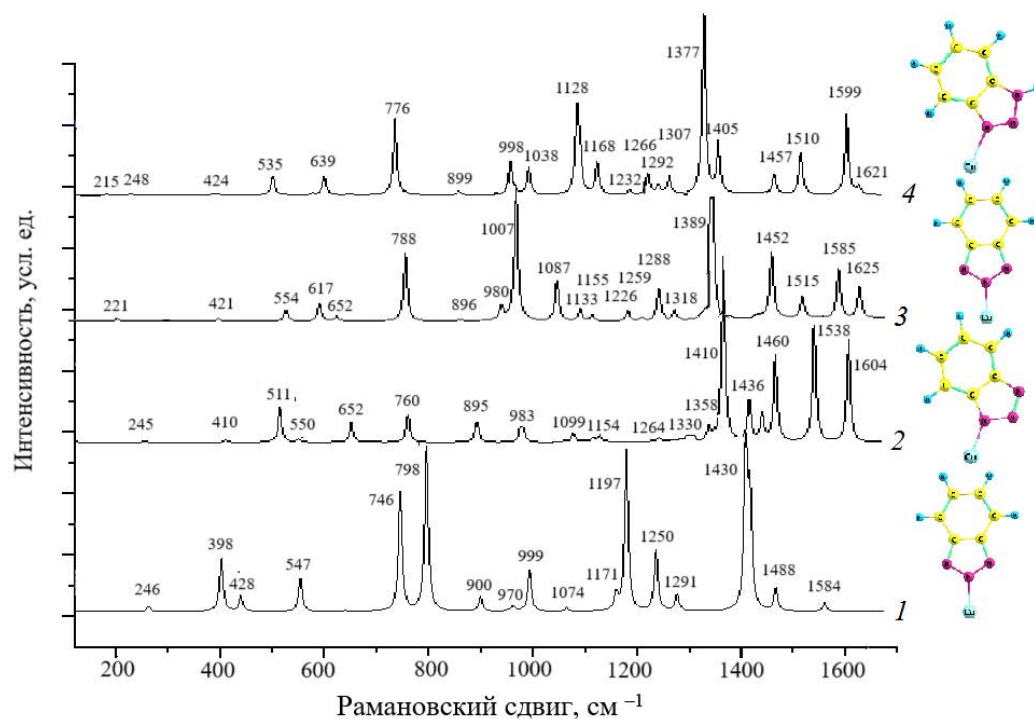


Рис. 11. КР-спектры поверхностно-ассоциированных комплексов: $\text{Cu}^+-\text{BTA}^-(\text{N}_2)$ (1); $\text{Cu}^+-\text{BTA}^-(\text{N}_3)$ (2); $\text{Cu}^+-\text{BTA}(\text{N}_2)$ (3); $\text{Cu}^+-\text{BTA}(\text{N}_3)$ (4), рассчитанные DFT методом.

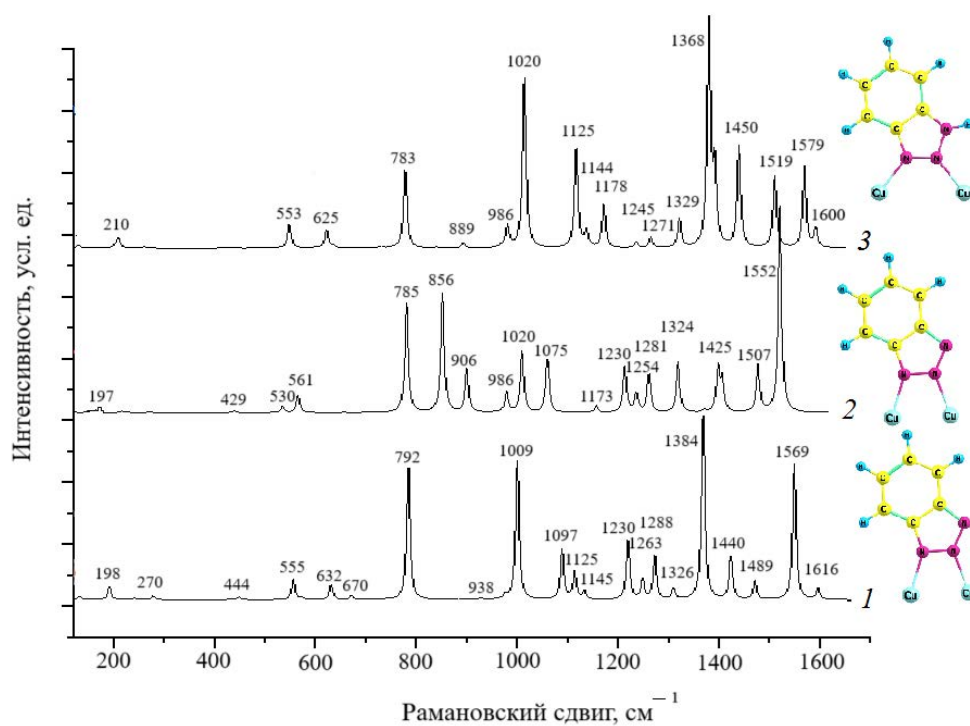


Рис. 12. КР-спектры поверхностно-ассоциированных комплексов: $2\text{Cu}^0-\text{BTA}^-(\text{N}_2, \text{N}_3)$ (1); $2\text{Cu}^+-\text{BTA}^-(\text{N}_2, \text{N}_3)$ (2); $2\text{Cu}^+-\text{BTA}(\text{N}_2, \text{N}_3)$ (3), рассчитанные DFT методом.

Таблица 4. Сравнение экспериментальных КР-спектров адсорбционных Cu–БТА_{адс} и поверхностно-ассоциированных комплексов Cu–БТА_{пов} и рассчитанных DFT методом КР-спектров систем Cu–БТА

Волновое число ν , см ⁻¹										Отнесение полос				
Эксперимент					DFT									
БТА SERS	БТА SERS [Лит.]	Cu–БТА–H ⁺	Cu–БТА–ОН ⁻	Cu–БТА–Н ₂ O	Cu–БТА–H ⁺ (нагревание)	Cu–БТА–ОН ⁻ (нагревание)	Cu–БТА–Н ₂ O (нагревание)	Cu–БТА (N ₂)	Cu–БТА (N ₃)					
–	–	–	–	–	140	140	140	114	153	–	–	валентные колебания связи N–Cu, ν (N–Cu)		
–	–	–	192	–	–	195	176	230	208	219 265	–	валентные колебания связи N–Cu, ν (N–Cu)		
237	240 [119]	237	234	230	227	234	238	–	255	281	215 248	245	валентные колебания связи N–Cu, ν (N–Cu)	
–	300–350 [119]	–	331	–	340	336	–	–	–	–	–	398	валентные колебания связи N–Cu, ν (N–Cu)	
425	420 [119]	425	414	420	433	411	–	415	419	433	421	428	деформационные внеплоскостные колебания, $\delta_{\text{оп}}$ (C–C)	
561	555, 562 [119, 120]	561	568	538	542	–	562	539	536 560	543 561	554	547	511 550	деформационные колебания связи C–C, δ (C–C)
652	630–680 [119]	652	656	631	632	645	651	662	631 673	642 663	617 652	746	652	торсионные колебания триазольного кольца, τ (Tr NNN)
793	790 [120]	793	808	782	783	800	796	772	746 841	794	788	798	760	деформационные внеплоскостные колебания C–H, $\delta_{\text{оп}}$ (C–H)
905	975 [47]	918	932	914	–	–	927	978	940	938	896	900	895	деформационные колебания связи C–C, δ (C–C)
999	1000–1045 [112] 1020 [119]	999	1010	1006 1022	994	–	–	1004	973	969	980	970	983	деформационные колебания связи N–N, δ (N–N)
1051	1023 [121]	1051	1050	1095	1031	1055	1050	–	1059	996	1007 1087	1038	1099	деформационные внутривиброскопные колебания связи C–H, δ_{ip} (C–H)

Таблица 4. Окончание

Волновое число ν , см ⁻¹													Отнесение полос	
DFT														
Эксперимент														
БТА SERS	БТА SERS [Лит.]	Cu– БТА– H ⁺	Cu– БТА– ОН–	Cu– БТА– H ₂ O	Cu–БТА–H ⁺ (на- гревание)	Cu–БТА–ОН– (нагревание)	Cu–БТА–H ₂ O (нагревание)	Cu– БТА (N ₂)	Cu– БТА (N ₃)	Cu– БТА– (N ₃)	Cu ⁺ – БТА (N ₂)	Cu ⁺ – БТА– (N ₂)	Cu ⁺ – БТА– (N ₃)	
1150	1155 [119] 1160 [47]	1150	1145 1177	1126 1145	1133 1160	1151	1127 1150	1121 1160	1120	1137	1122 1144	1128 1168	1171	1154
1215	1203 [121]	1215	1215	1210	1217	1190	1183	1217	1224	1185	1232	1226	1197	–
–	1295 [119]	–	1255	1280	–	–	–	1251	1258	1251	1257	1259	1250	1264
1391	1391 [119]	1391	1408	1370 1385	1396	1416	1393	1368	1377	1387	1378	1377 1405	–	1358 1410
1451	1460 [119] 1300–1600 [48]	1451	1462	1450	1459	1467	1451	1452	1457	1442	1443	1452	1430	1436
1515	1300–1600 [48]	1515	1514	1520	1507	1510	1498	1522	1500	1492	1478	1515	1488	1460
1584	1460 [119] 1300–1600 [48]	1584	1593	1595	1586	1592	1583	1587	1593	1558	1580	1585	1584	1538
1610	1300–1600 [48]	1610	1627	1610	1615	1615	1616	1624	1627	–	1613	1625	–	1604

Волновое число ν , см^{-1}

Волновое число ν , см ⁻¹											
		Эксперимент					DFT				
БТА SERS	БТА SERS [Литература]	Cu–БТА–H ⁺	Cu–БТА–ОН ⁻	Cu–БТА–H ₂ O	Cu–БТА–H ⁺ (нагревание)	Cu–БТА–ОН ⁻ (нагревание)	Cu–БТА–H ₂ O (нагревание)	2Cu ⁰ –БТА–(N ₂ , N ₃)	2Cu ⁺ –БТА–(N ₂ , N ₃)	2Cu ⁺ –БТА–(N ₂ , N ₃)	Отнесение полос
–	–	–	–	–	140	140	140	–	–	–	валентные колебания связи N–Cu, ν (N–Cu)
–	–	–	192	–	–	195	176	198	197	210	валентные колебания связи N–Cu, ν (N–Cu)
237	240 [119]	237	234	230	227	234	238	270	–	–	валентные колебания связи N–Cu, ν (N–Cu)
–	300–350 [119]	–	331	–	340	336	–	–	–	–	валентные колебания связи N–Cu, ν (N–Cu)
425	420 [119]	425	414	420	433	411	–	444	429	–	деформационные внеплоскостные колебания δ_{oop} (C–C)
561	555, 562 [119, 120]	561	568	538	542	–	562	555	530 561	553	деформационные колебания связи C–C δ (C–C)
652	630–680 [119]	652	656	631	632	645	651	632 670	–	625	торсионные колебания триазольного кольца t (Tr NNN)
793	790 [120]	793	808	782	783	800	796	792	785	783	деформационные внеплоскостные колебания C–H δ_{oop} (C–H)
905	975 [47]	918	932	914	–	–	927	938	856 906	889	деформационные колебания связи C–C δ (C–C)
999	1000–1045 [112] 1020 [119]	999	1010	1006 1022	994	–	–	1009	986	986	деформационные колебания связи N–N δ (N–N)
1051	1023 [121]	1051	1050	1095	1031	1055	1050	1097	1020 1075	1020	деформационные внутривиброскостные колебания связи C–H, δ_{ip} (C–H)

Таблица 5. Окончание

Волновое число ν , см ⁻¹									
БТА SERS	Эксперимент						DFT		
	БТА SERS [Литература]	Cu-БТА-Н ⁺	Cu-БТА-ОН ⁻	Cu-БТА-Н ₂ O	Cu-БТА-Н ⁺ (нагревание)	Cu-БТА-ОН ⁻ (нагревание)	Cu-БТА-Н ₂ O (нагревание)	2Cu ⁰ -БТА ⁻ (N ₂ , N ₃)	2Cu ⁺ -БТА ⁻ (N ₂ , N ₃)
									Отнесение полос
1150	1155 [119] 1160 [47]	1150	1145 1177	1126 1145	1133 1160	1151	1127 1150	1125 1145	1125 1144
1215	1203 [121]	1215	1215	1210	1217	1190	1183	1230	валентные колебания связи N=N, ν (N=N) и коорд. (N ₁ -Cu) (расщепл.)
—	1295 [119]	—	1255	1280	—	—	—	1263 1288	валентные ассиметричные колебания связей N-N-N ν_{as} (N-N-N) и δ (C-H)
1304	1310 [47]	1304	1315		1290	1303	1303	1326	деформационные колебания связей C-H и N-H δ (C-H) и δ (N-H)
1391	1391 [119]	1391	1408	1370 1385	1396	1416	1393	1384	валентные колебания связей C-C и N-N ν (C-C) и ν (NNN)
1451	1460 [119] 1300-1600 [48]	1451	1462	1450	1459	1467	1451	1440	валентные колебания триазольного кольца и комбинация дыхательных колебаний ν (Tr (N=N))
1515	1300-1600 [48]	1515	1514	1520	1507	1510	1498	1489	валентные колебания связи N=N ν (N=N)
1584	1460 [119] 1300-1600 [48]	1584	1593	1595	1586	1592	1583	1569	скелетные колебания бензольного кольца ν_{ar} (C-C)
1610	1300-1600 [48]	1610	1627	1610	1615	1615	1616	1616	скелетные колебания бензольного кольца ν_{ar} (C-C)
									скелетные колебания бензольного кольца и валентные колебания связи C-N ν_{ar} (C-C) и ν (C-N)

*Сравнение экспериментальных КР-спектров
с теоретическими спектрами, полученными
DFT-методом*

Из всего набора КР-спектров, полученных DFT-методом, лучшая сходимость с экспериментальными данными наблюдается для следующих систем (рис. 13).

Как можно видеть из результатов DFT-расчета и анализа экспериментальных данных, системы $\text{Cu}^+-\text{BTA}(\text{N}_2)$ и $2\text{Cu}^0-\text{BTA}^-(\text{N}_2, \text{N}_3)$ реализуются в случае формирования пленок поверхностно-ассоциированных соединений $\text{Cu}-\text{BTA}_{\text{пов}}$ на реальной поверхности меди в щелочных водных растворах БТА. Системы $\text{Cu}^0-\text{BTA}^-(\text{N}_2)$ и $2\text{Cu}^+-\text{BTA}(\text{N}_2, \text{N}_3)$ реализуются в случае формирования пленок поверхностно-ассоциированных соединений $\text{Cu}-\text{BTA}_{\text{пов}}$ на реальной поверхности меди из нейтральных водных растворов БТА при нагревании, а система $\text{Cu}^0-\text{BTA}(\text{N}_2)$ реализуется в кислых водных растворах БТА при нагревании. Постулируемые нами структуры соответствующих

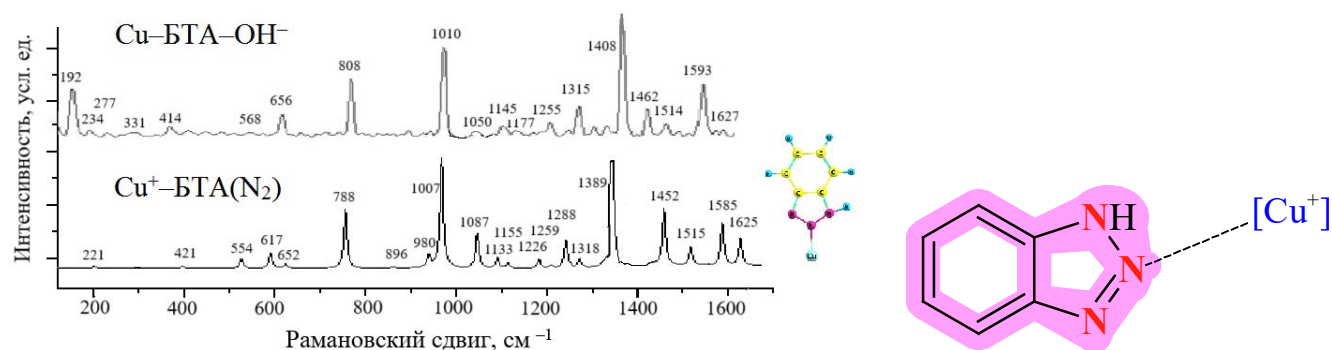
поверхностно-ассоциированных комплексов $\text{Cu}-\text{BTA}_{\text{пов}}$, формирующиеся на реальной поверхности меди, показаны на рис. 14. Исходя из DFT моделирования межатомные расстояния $\text{N}-\text{Cu}$ во всех системах составляют $D_{\text{N}-\text{Cu}} \sim 2 \text{ \AA}$.

Спектральные характеристики и эффект SERS для поверхностно-ассоциированных комплексов $\text{Cu}-\text{BTA}_{\text{пов}}$, сформированных на реальной поверхности меди, предполагают два механизма присоединения: через один (N_2) и через пару триазольных атомов азота (N_2 и N_3) молекулы БТА с вертикальной или наклонной ориентацией (Рис. 15).

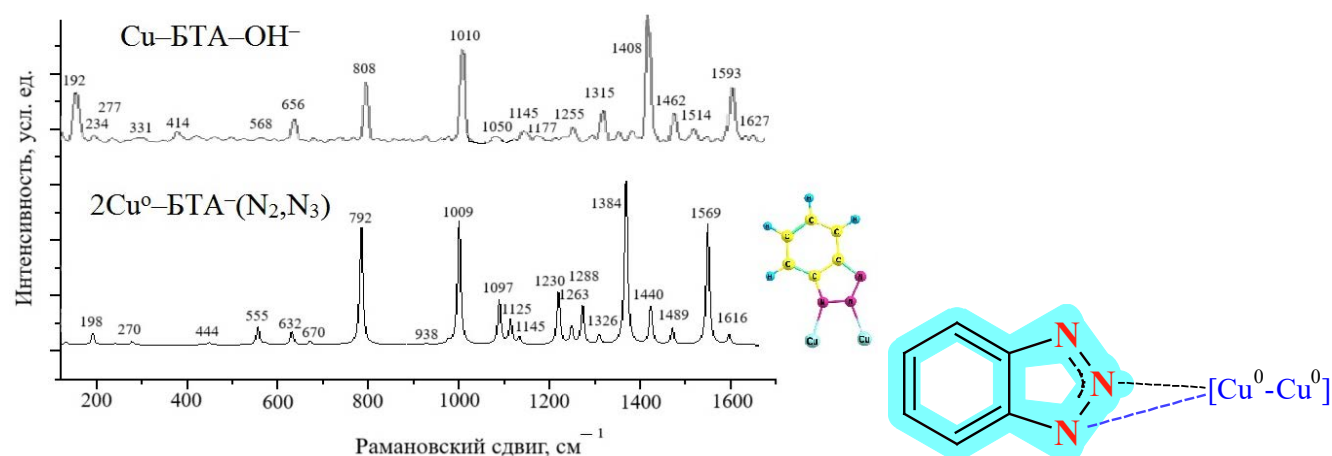
Как показало сравнение экспериментальных и расчетных квантово-химических параметров среди однокоординированных систем наиболее близкими являются $\text{Cu}^0-\text{BTA}(\text{N}_2)$, $\text{Cu}^+-\text{BTA}(\text{N}_2)$ и $\text{Cu}^0-\text{BTA}^-(\text{N}_2)$, которые экспериментально реализуются в системах $\text{Cu}-\text{BTA}-\text{H}^+$ (при нагревании), $\text{Cu}-\text{BTA}-\text{OH}^-$ и $\text{Cu}-\text{BTA}-\text{H}_2\text{O}$ (при нагревании) соответственно.

Расчеты DFT показывают, что из всех рассмотренных нами однокоординационных

1. $\text{Cu}-\text{BTA}-\text{OH}^- - \text{Cu}^+-\text{BTA}(\text{N}_2)$:



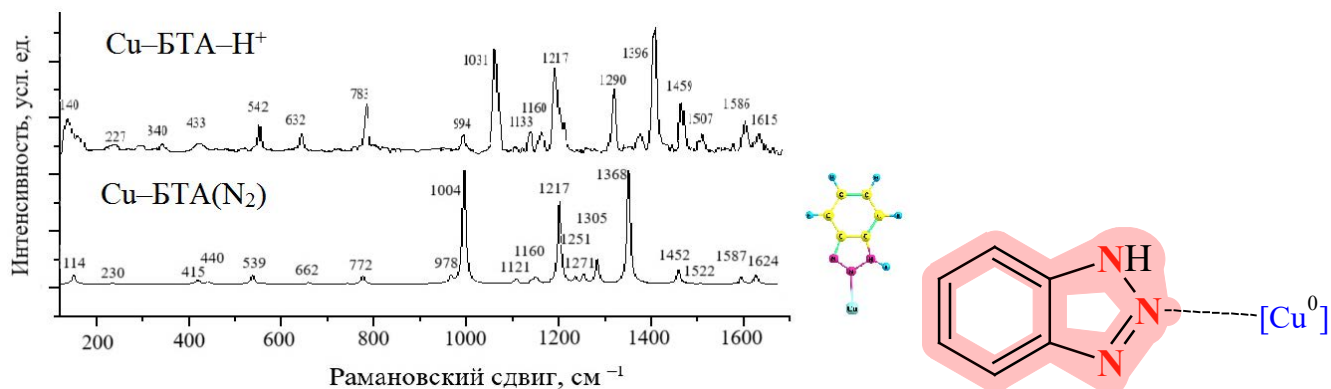
2. $\text{Cu}-\text{BTA}-\text{OH}^- - 2\text{Cu}^0-\text{BTA}^-(\text{N}_2, \text{N}_3)$:



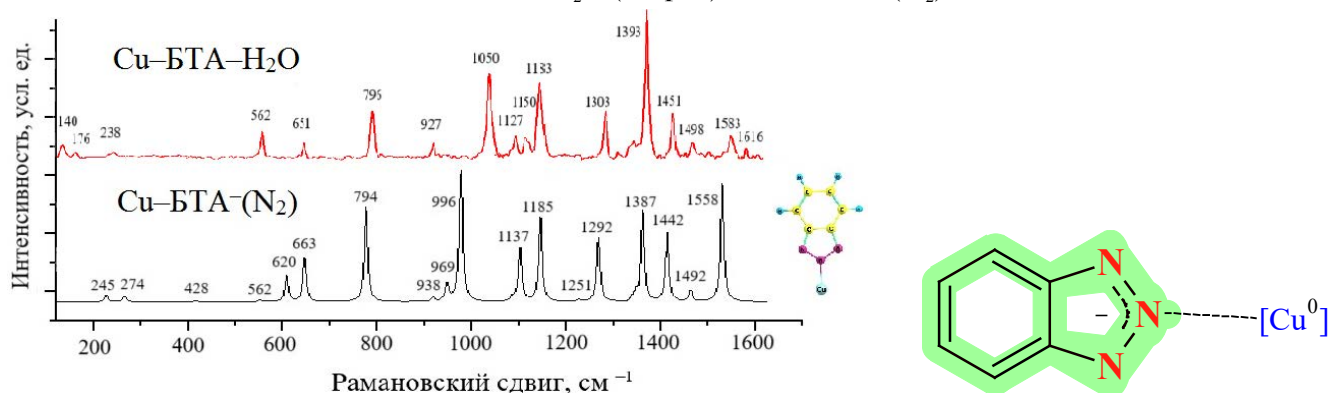
случаев взаимодействия с образованием поверхностно-ассоциированных соединений $\text{Cu-BTA}_{\text{пов}}$, одними из самых устойчивых являются следующие системы: $\text{Cu}^0\text{-BTA}(\text{N}_2)$ с энергией Хартри -2036.4533 , $\text{Cu}^+\text{-BTA}(\text{N}_2)$ с энергией Хартри -2036.2466 , $\text{Cu}^0\text{-BTA}^-(\text{N}_2)$ с энергией

Хартри -2035.8672 . Схематично энергетическое распределение рассмотренных систем показано на рис. 16. Значительный выигрыш в энергии этих систем свидетельствует в пользу более предпочтительной координации молекулы БТА на поверхности меди через атом азота N_2 ,

3. Cu-BTA-H^+ (нагрев) $\rightarrow$ $\text{Cu}^0\text{-BTA}(\text{N}_2)$:



4. $\text{Cu-BTA-H}_2\text{O}$ (нагрев) $\rightarrow$ $\text{Cu}^0\text{-BTA}^-(\text{N}_2)$:



5. $\text{Cu-BTA-H}_2\text{O}$ (нагрев) $\rightarrow$ $2\text{Cu}^+\text{-BTA}(\text{N}_2, \text{N}_3)$:

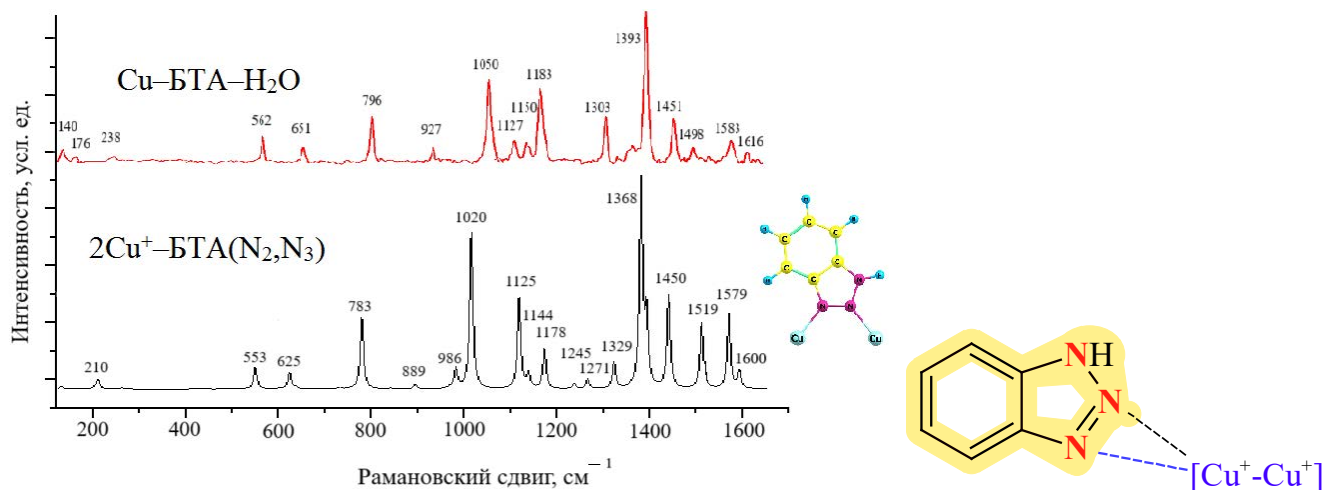


Рис. 13. Результаты DFT-расчета.

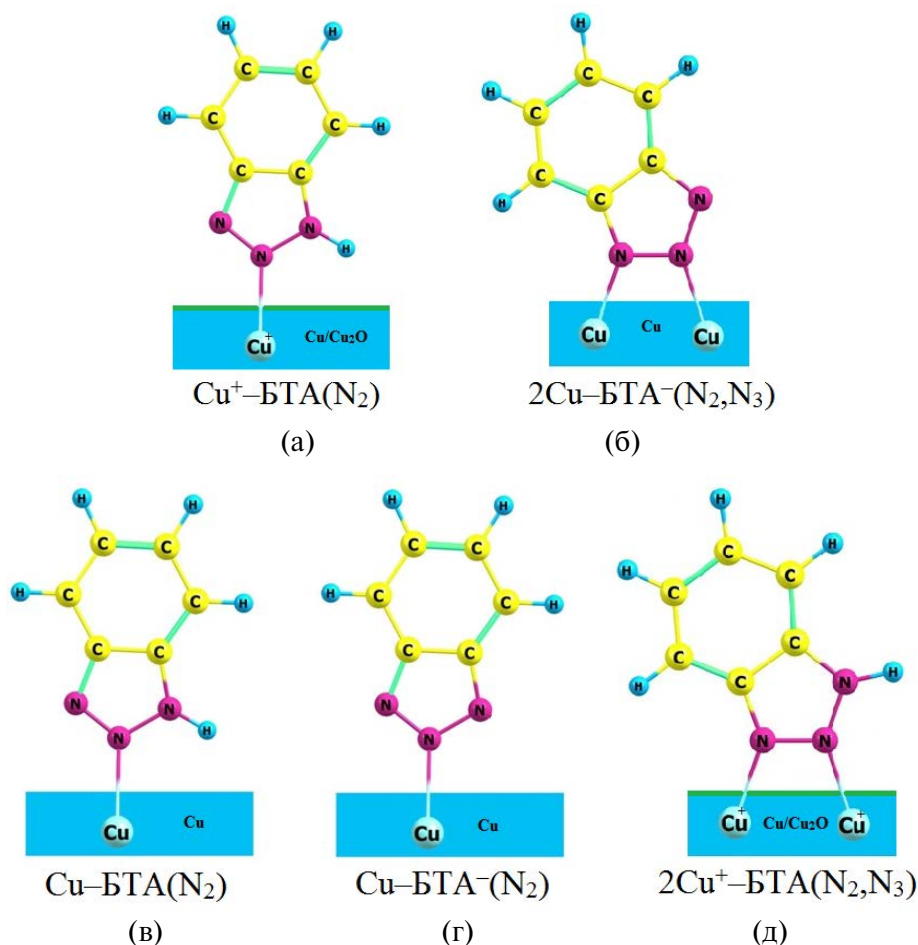


Рис. 14. Оптимизированные DFT-модели поверхностно-ассоциированных комплексов Cu–BTA_{пов} на реальной поверхности меди: Cu⁺–BTA(N₂) (а); 2Cu⁰–BTA[–](N₂,N₃) (б); Cu⁰–BTA(N₂) (в); Cu⁰–BTA[–](N₂) (г); 2Cu⁺–BTA(N₂,N₃) (д).

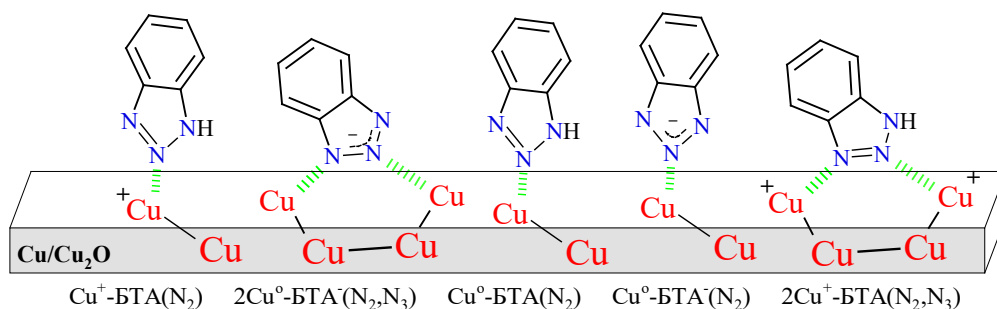


Рис. 15. Различные варианты взаимной ориентации молекулярной (BTA) и ионной (BTA[–]) форм на реальной поверхности меди при образовании поверхностно-ассоциированных соединений Cu–BTA_{пов}.

по сравнению с координацией посредством атома азота N₃.

Расчеты DFT показывают, что двухкоординатные системы 2Cu⁰–BTA[–](N₂,N₃) и 2Cu⁺–BTA(N₂,N₃) с энергией Хартри –3676.3928 и –3676.3723 соответственно, более стабильны,

чем изомер 2Cu⁺–BTA[–](N₂,N₃), имеющий энергию Хартри –3675.7119 (рис. 17). Это полностью соответствует предполагаемым структурам поверхностно-ассоциированных комплексов, реализуемых в экспериментальных системах Cu–BTA–OH[–] и Cu–BTA–H₂O при нагревании.

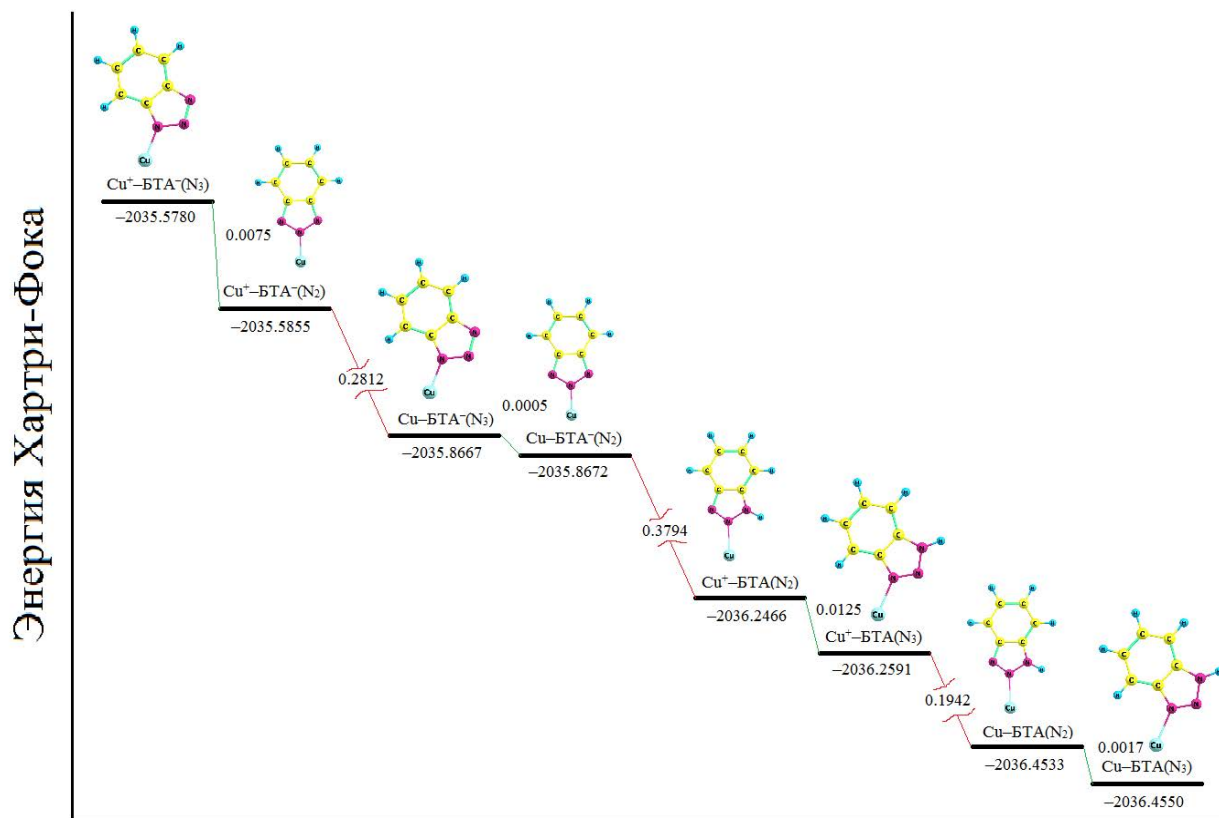


Рис. 16. Энергетическая диаграмма адсорбционных $\text{Cu}-\text{BTA}_{\text{адс}}$ и поверхностно-ассоциированных комплексов $\text{Cu}-\text{BTA}_{\text{пов}}$. Сравнение оптимизированных структур по рассчитанной методом DFT энергии Хартри-Фока.

Теория граничных орбиталей может быть использована для прогнозирования тенденции переноса электронов при адсорбции молекул органических веществ на поверхности металла. На рис. 18 представлена энергетическая диаграмма граничных молекулярных орбиталей (HOMO–LUMO), рассчитанных в приближении теории функционала плотности (DFT) поверхностно-ассоциированных комплексов: $\text{Cu}^+-\text{BTA}(\text{N}_2)$, $2\text{Cu}^+-\text{BTA}^-(\text{N}_2, \text{N}_3)$, $\text{Cu}^0-\text{BTA}(\text{N}_2)$, $\text{Cu}^0-\text{BTA}^-(\text{N}_2)$, $2\text{Cu}^+-\text{BTA}(\text{N}_2, \text{N}_3)$. Важной характеристикой является энергетическая щель между HOMO и LUMO, которая характеризует реакционную способность молекулы и объясняет тенденцию переноса заряда внутри молекулы и полезна для определения молекулярного электронного транспорта. У всех смоделированных (в вакууме) комплексов наблюдается небольшая энергетическая щель между граничными орбиталями (0.08–0.12 эВ). Низкое значение указывает на высокую реакционную способность и, следовательно, высокую эффективность

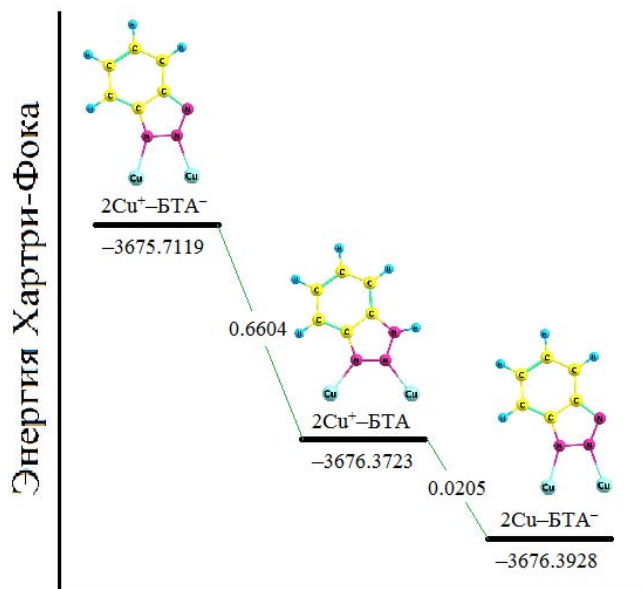


Рис. 17. Энергетическая диаграмма поверхностно-ассоциированных комплексов $2\text{Cu}-\text{BTA}_{\text{пов}}$. Сравнение оптимизированных структур по рассчитанной методом DFT энергии Хартри-Фока.

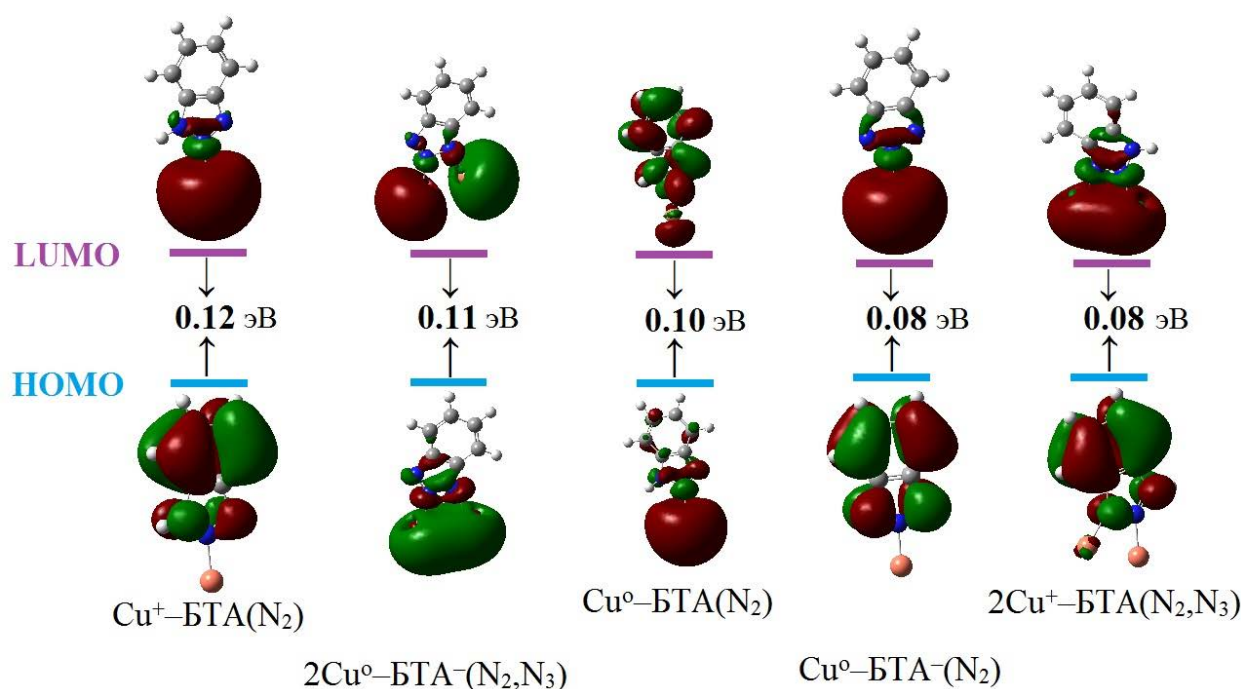


Рис. 18. Энергетическая диаграмма граничных молекулярных орбиталей (HOMO–LUMO) поверхностно-ассоциированных комплексов, рассчитанных в вакууме.

ингибирования [125]. Среди рассмотренной серии наименьший зазор HOMO–LUMO 0.08 эВ обнаружен для комплексов $\text{Cu}^0-\text{BTA}^-(\text{N}_2)$, $2\text{Cu}^+-\text{BTA}(\text{N}_2, \text{N}_3)$. Из рис. 18 следует, что комплексы $\text{Cu}-\text{BTA}$ с более низким энергетическим уровнем LUMO более склонны принимать электроны с уровня Ферми металла. Предсказания DFT-расчетов успешно коррелируют с результатами экспериментов. Более прочные поверхностно-ассоциированные комплексы меди образуются с БТА в щелочной среде ($\text{Cu}-\text{BTA}-\text{OH}^-$), а при нагревании и в нейтральной ($\text{Cu}-\text{BTA}-\text{H}_2\text{O}$). Очевидно, этому способствует перенос заряда и ионизация БТА: $\text{Cu}^0 - e = \text{Cu}^+$; $\text{BTA} + e = \text{BTA}^-$. Образование таких поверхностно-ассоциированных комплексов приводит к существенной поляризации связей, участвующих в комплексообразовании, что четко проявляется в колебательных спектрах этих молекул.

ВЫВОДЫ

Методами ИК- и КР-спектроскопии доказано образование комплексных соединений различной природы $[\text{BTA}-\text{Cu}]_n$ в нейтральной $\text{BTA}-\text{Cu}^{2+}-\text{H}_2\text{O}$ и щелочной среде $\text{BTA}-\text{Cu}^{2+}-\text{OH}^-$.

На реальной поверхности меди получены пленки адсорбционных и поверхностно-ассоциированных комплексов на основе 1*H*-1,2,3-бензотриазола при разных значениях pH, без нагревания и при нагревании до 100°C. Получены КР-спектры адсорбционных и поверхностно-ассоциированных комплексов.

Зарегистрирован эффект гигантского комбинационного рассеяния (SERS) пленок адсорбционных $\text{Cu}-\text{BTA}_{\text{адс}}$ и поверхностно-ассоциированных комплексов $\text{Cu}-\text{BTA}_{\text{пов}}$, сформированных на шероховатых медных поверхностях при различных условиях. Сходство КР-спектров БТА на поверхности меди и синтезированных комплексов $[\text{BTA}-\text{Cu}]_n$ при разных pH может служить доказательством того, что молекула БТА координируется с поверхностью меди с образованием поверхностно-ассоциированных соединений $\text{Cu}-\text{BTA}_{\text{пов}}$.

Показано, что адсорбция БТА на поверхности меди происходит в молекулярной форме. Молекула БТА в нейтральной форме слабо адсорбируется на поверхности меди из кислого раствора. Получены доказательства образования на поверхности меди поверхностно-ассоциированных соединений, в которых БТА находится в молекулярной и ионизированной анионной формах. Пленки

поверхностно-ассоциированных соединений Cu–БТА_{пов} формируются при нагревании растворов БТА–ОН[–] и БТА–Н₂O. В щелочной среде пленка Cu–БТА_{пов} начинает формироваться уже при обычных условиях.

Согласно спектроскопическим данным и результатам DFT-моделирования молекула БТА взаимодействует с реальной поверхностью меди (интерфейс Cu/Cu₂O) посредством двух различных сайтов связывания: однокоординационное – через один атом N₂ триазольного кольца молекулы БТА и двухкоординационное – через два атома азота N₂ и N₃ триазольного кольца, которые имеют неподеленные электронные пары, способные взаимодействовать с активными сайтами поверхности меди.

Впервые на основе DFT моделирования и анализа экспериментально полученных КР-спектров установлены геометрии адсорбционных и поверхностно-ассоциированных комплексных соединений в системе Cu–БТА. Методом DFT-моделирования показано предпочтительное существование поверхностно-ассоциированных комплексов в конфигурациях: Cu⁺–БТА(N₂), 2Cu⁰–БТА[–](N₂,N₃), Cu⁰–БТА(N₂), Cu⁰–БТА[–](N₂), 2Cu⁺–БТА(N₂,N₃). Проанализированы их энергетические диаграммы и диаграммы граничных молекулярных орбиталей (НОМО–LUMO). Показано, что предсказания DFT-расчетов успешно коррелируют с результатами экспериментов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Antonijevic M., Petrovic M. // Int. J. Electrochem. Sci. 2008. № 3. P. 1.
[https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)15441-1](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)15441-1)
2. Petrović M., Antonijević M. // Int. J. Electrochem. Sci. 2015. № 10. P.1027. Period 2008–2014.
[https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)05053-8](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)05053-8)
3. Desai M. // Mater. Corros. 1972. V. 23. P. 483.
<https://doi.org/10.1002/maco.19720230606>
4. Žerjav G., Milošev I. // Corros. Sci. 2015. V. 98. P. 180.
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.05.023>
5. Adeleju S., Hughes H. // Corros. Sci. 1986. V. 26. P. 851.
[https://doi.org/10.1016/0010-938x\(86\)90068-5](https://doi.org/10.1016/0010-938x(86)90068-5)
6. Fateh A., Aliofkhaezraei M., Rezvanian A. // Arab. J. Chem. 2020. V. 13. P. 481.
<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.05.021>
7. Habib K. // Corros. Sci. 1998. V. 40. P. 1435.
[https://doi.org/10.1016/s0010-938x\(98\)00049-3](https://doi.org/10.1016/s0010-938x(98)00049-3)
8. Petrović Mihajlović M., Radovanović M., Tasić Ž. et al. // J. Mol. Liq. 2017. P. 127.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.11.038>
9. Souto R., Sánchez M., Barrera M. et al. // Electrochim. Acta. 1992. V. 37. P. 1437.
[https://doi.org/10.1016/0013-4686\(92\)87019-v](https://doi.org/10.1016/0013-4686(92)87019-v)
10. Самадов А. С., Степнова А. Ф., Файзуллозода Э. Ф. и др. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2023. Т. 64. № 3. С. 270.
<https://doi.org/10.31857/S0044453721110029>
11. Zhang F., Ju P., Pan M. et al. // Corros. Sci. 2018. V. 144. P. 74.
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.08.005>
12. Qian Y., Li Y., Jungwirth S. et al. // Int. J. Electrochem. Sci. 2015. № 10. P. 10756.
[https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)11298-3](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)11298-3)
13. Hamadi L., Mansouri S., Oulmi K. et al. // Egypt. J. Pet. 2018. № 27. P. 1157.
<https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2018.04.004>
14. Rani B., Basu B. // Int. J. Corros. 2012. V. 2012 P. 1.
<https://doi.org/10.1155/2012/380217>
15. Kokalj A., Peljhan S. // Langmuir 2010. V. 26. P. 14582.
<https://doi.org/10.1021/la1019789>
16. Campbell, C. D., Rees, C. W. // J. Chem. Soc. C. 1969. № 5. P. 742.
<https://doi.org/10.1039/J39690000742>
17. Wan C., Li X., Xing H. // Arch. Metall. Mater. 2023. V. 68. № 4. P. 1447.
<https://doi.org/10.24425/amm.2023.146211>
18. Mansfeld F., Smith T., Parry E.P. // Corrosion. 1971. V. 27. № 7. P. 289.
<https://doi.org/10.5006/0010-9312-27.7.289>
19. Fox P.G., Lewis G., Boden P.J. // Corros. Sci. 1979. V. 19. № 7. P. 457.
[https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(79\)80052-9](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(79)80052-9)
20. Poling G.W. // Corros. Sci. 1970. V. 10. № 5. P. 359.
[https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(70\)80026-9](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(70)80026-9)
21. Brusic V., Frisch M. A., Eldridge B. N. et al. // J. Electrochem. Soc. 1991. V.138. № 8. P. 2253.
<https://doi.org/10.1149/1.2085957>
22. Finšgar M., Milošev I. // Corros. Sci. 2010. V. 52. № 9. P. 2737.
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.05.002>
23. Sun Z., He G., Zhao Z. et al. // J. Phys.: Conf. Ser. 2023. P. 2430.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/2430/1/012011>
24. Finšgar M. // Rapid Commun. Mass Spectrom. 2021.
<https://doi.org/10.1002/rcm.9056>
25. Kim J., Kim S., Bae J. // Thin Solid Films. 2002. № 415. P. 101.
[https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(02\)00529-1](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(02)00529-1)

26. Chang T., Leygraf C., Wallinder I. O. et al. // J. Electrochem. Soc. 2019. V. 166. № 2. P. 10.
<https://doi.org/10.1149/2.0041902jes>
27. Tantavichet N., Pritzker M. // J. Appl. Electrochem. 2006. V. 36. № 1. P. 49.
<https://doi.org/10.1007/s10800-005-9000-3>
28. Feng Z. V., Gewirth A. A. // J. Electroanal. Chem. 2007. V. 601. P. 242.
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2006.11.012>
29. Kokalj A., Peljhan S., Finšgar M. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2010. V. 132. P. 16657.
<https://doi.org/10.1021/ja107704y>
30. Kokalj A., Kovačević N., Peljhan S. et al. // Chem. Phys. Chem. 2011. V. 12. P. 3547.
<https://doi.org/10.1002/cphc.201100537>
31. Kim H. C., Kim M. J., Lim T. et al. // Thin Solid Films. 2014. P. 421.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.10.124>
32. Kokalj A. // Faraday Discuss. 2015. V. 180. P. 415.
<https://doi.org/10.1039/C4FD00257A>
33. Chen H., Wang S., Liao Z. et al. // RSC Adv. 2022. V. 12. P. 29697.
<https://doi.org/10.1039/D2RA05411F>
34. Cotton J. B., Scholes I. R. // Br. Corros. J. 1967. V. 2. P. 1.
<https://doi.org/10.1179/000705967798327235>
35. Fang B., Olson C. G., Lynch D. W. // Surf. Sci. 1986. V. 176. № 3. P. 476.
[https://doi.org/10.1016/0039-6028\(86\)90050-6](https://doi.org/10.1016/0039-6028(86)90050-6)
36. Youda R., Nishihara H., Aramaki K. // Electrochim. Acta. 1990. V. 35. № 6. P. 1011.
[https://doi.org/10.1016/0013-4686\(90\)90036-Y](https://doi.org/10.1016/0013-4686(90)90036-Y)
37. Nilsson J.-O., Törnkvist C., Liedberg B. // Appl. Surf. Sci. 1989. V. 37. № 3. P. 306.
[https://doi.org/10.1016/0169-4332\(89\)90493-5](https://doi.org/10.1016/0169-4332(89)90493-5)
38. Cho K., Kishimoto J., Hashizume T. et al. // Appl. Surf. Sci. 1995. P. 380.
[https://doi.org/10.1016/0169-4332\(94\)00506-0](https://doi.org/10.1016/0169-4332(94)00506-0)
39. Chadwick D., Hashemi T. // Corros. Sci. 1978. V. 18. P. 39.
[https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(78\)80074-2](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(78)80074-2)
40. Vogt M. R., Polewska W., Magnussen M. et al. // J. Electrochem. Soc. 1997. V. 144. № 5. P. 113.
<https://doi.org/10.1149/1.1837629>
41. Antonijević M. M., Petrovic M. B. // Int. J. Electrochem. Sci. 2008. V. 3. P. 1.
[https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)15441-1](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)15441-1)
42. Petrović Mihajlović M. B., Antonijević M. M. // Int. J. Electrochem. Sci. 2015. V. 10. P. 1027.
[https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)05053-8](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)05053-8)
43. Hollander O., May R. C. // Corrosion. 1985. V. 41. № 1. P. 39.
<https://doi.org/10.5006/1.3581967>
44. Gattinoni C., Michaelides A. // Faraday Discuss. 2015. V. 180.
<https://doi.org/10.1039/C4FD00273C>
45. Cao P. G., Yao J. L., Zheng J. W. et al. // Langmuir. 2002. V. 18. № 1. P. 100.
<https://doi.org/10.1021/la010575p>
46. Mirarco A., Francis S. M., Baddeley C. J. et al. // Corros. Sci. 2018.
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.08.008>
47. Turano M., Walker M., Grillo F. et al. // Corros. Sci. 2022. V. 207. P. 110589.
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2022.110589>
48. Grillo F., Tee D. W., Francis S. M. et al. // Nanoscale. 2013. V. 5. P. 5269.
<https://doi.org/10.1039/C3NR00724C>
49. Grillo F., Batchelor D., Larrea C. R. et al. // Nanoscale. 2019.
<https://doi.org/10.1039/C9NR04152D>
50. Youda R., Nishihara H., Aramaki K. // Corros. Sci. 1988. V. 28. № 1. P. 87.
[https://doi.org/10.1016/0010-938X\(88\)90010-8](https://doi.org/10.1016/0010-938X(88)90010-8)
51. Honesty N. R., Gewirth A. A. // J. Raman Spectrosc. 2012. V. 43. № 1. P. 46.
<https://doi.org/10.1002/jrs.2989>
52. Chan H. Y. H., Weaver M. J. A. // Langmuir. 1999. V. 15. № 9. P. 3348.
<https://doi.org/10.1021/la981724f>
53. Leung T. Y., Kang M., Corry B. F. et al. // J. Electrochem. Soc. 2000. V. 147. № 9. P. 3326.
<https://doi.org/10.1149/1.1393902>
54. Hursthouse M. B., Short R. L., Robinson S. D. // Polyhedron. 1986. V. 5. № 10. P. 1573.
[https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(00\)84559-3](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(00)84559-3)
55. Liu J. J., Li Z. Y., Yuan X. et al. // Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Struct. Commun. V. 70. № 6. P. 599.
<https://doi.org/10.1107/S2053229614010390>
56. Ito M., Takahashi M. // Surf. Sci. 1985. V. 158. P. 609.
[https://doi.org/10.1016/0039-6028\(85\)90333-4](https://doi.org/10.1016/0039-6028(85)90333-4)
57. Skorda K., Stamatas T. C., Vafiadis A. P. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2005. V. 358. № 3. P. 565.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2004.09.042>
58. Swift A. J. // Mikrochim. Acta. 1995. V. 120. P. 149.
<https://doi.org/10.1007/BF01244428>
59. Nishi A., Sado M., Miki T. et al. // Appl. Surf. Sci. 2003. V. 203-204. P. 470.
[https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(02\)00703-1](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(02)00703-1)
60. Levin M., Wiklund P., Arwin H. // Appl. Surf. Sci. 2007. V. 254. № 5. P. 1528.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.07.023>
61. Белов Д. В., Беляев С. Н., Юнин П. А. // Физико-химия поверхности и защита материалов. 2023. Т. 59. № 2. С. 195.
<https://doi.org/10.31857/S0044185623700250>

62. Белов Д. В., Беляев С. Н., Юнин П. А. // Журнал физической химии. 2023. Т. 97. № 12. С. 1812.
<https://doi.org/10.31857/S0044453723120051>
63. Hans M., Erbe A., Mathews S. et al. // Langmuir. 2013. V. 29. P. 16160.
<https://doi.org/10.1021/la404091z>
64. Aromaa J., Kekkonen M., Mousapour M. et al. // Corros. Mater. Degrad. 2021. V. 2. P. 625.
<https://doi.org/10.3390/cmd2040033>
65. Dobinski S. // Nature. 1936. V. 138.
<https://doi.org/10.1038/138031a0>
66. Zhou K., Shang G., Hsu H. et al. // Adv. Mater. 2023. V. 35. № 21.
<https://doi.org/10.1002/adma.202207774>
67. Ramanarayanan T.A., Alonzo J. // Oxid. Met. 1985. V. 24. P. 17.
<https://doi.org/10.1007/BF00659595>
68. Touzé E., Cougnon C. // Electrochim. Acta. 2018. V. 262. P. 206.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.12.187>
69. Кузнецов Ю.И., Андреева Н.П., Агафонкина М.О. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2010. Т. 46. № 5. С. 531.
<https://doi.org/10.31857/S0044185622050199>
70. Hansen L.D., West B.D., Vaca E.J. et al. // JAC S. 1968. V. 90. P. 6588.
<https://doi.org/10.1021/ja01026a003>
71. Заболотных С.А., Леснов А.Е., Денисова С.А. и др. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2019. Т. 62. № 7. С. 38.
<https://doi.org/10.6060/ivkkt.20196207.5840>
72. Fagel J. E., Ewing G. W. // JAC S. 1951. V. 73. № 9. P. 4360.
<https://doi.org/10.1021/ja01153a096>
73. Nityananda S., Satima D. // Transition Met. Chem. 1988. V. 13. P. 328.
<https://doi.org/10.1007/bf01225120>
74. Liu G. X., Huang L. F., Kong X. J. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2009. V. 362. P. 1755.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2008.08.025>
75. Мудинов Х.Г., Сафармамадов С.М. // Вестн. Таджикского национального ун-та. Сер. Естественные науки. 2018. № 3. С. 168.
76. Сафармамадов С.М., Мубораккадамов Д.А., Мабаткадамзода К.С. // Вестн. Таджикского национального ун-та. 2020. № 1. С. 154.
77. Кузнецов Ю.И., Казанский Л.П. // Успехи химии. 2008. Т. 77. № 3. С. 227.
<https://doi.org/10.1070/RC2008v077n03ABEH003753>
78. Chadwick D., Hashemi T. // J. Electron. Spectrosc. 1977. V. 10. P. 79.
[https://doi.org/10.1016/0368-2048\(77\)85005-6](https://doi.org/10.1016/0368-2048(77)85005-6)
79. Chadwick D., Hashemi T. // Corros. Sci. 1978. V. 18. P. 39.
[https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(78\)80074-2](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(78)80074-2)
80. Roberts R.F. // J. Electron. Spectrosc. 1974. V. 4. P. 273.
[https://doi.org/10.1016/0368-2048\(74\)80060-5](https://doi.org/10.1016/0368-2048(74)80060-5)
81. Procter and Gamble, Ltd. 1947. British Patent № 652339
82. Strehblow H.H., Titze B. // Electrochim. Acta. 1980. V. 25. P. 839.
[https://doi.org/10.1016/0013-4686\(80\)90036-5](https://doi.org/10.1016/0013-4686(80)90036-5)
83. Агафонкина М.О., Андреева Н.П., Кузнецов Ю.И. и др. // Журнал физической химии. 2017. Т. 91. №8. С. 1294.
<https://doi.org/10.7868/S0044453717080027>
84. Cho K., Kishimoto J., Hashizume T. et al. // Appl. Surf. Sci. 1995. V. 87/88. P. 380.
[https://doi.org/10.1016/0169-4332\(94\)00506-0](https://doi.org/10.1016/0169-4332(94)00506-0)
85. Kosec T., Merl D.K., Milošev I. // Corros. Sci. 2008. V. 50. P. 1987.
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.04.016>
86. Liu S., Xu N., Zeng J. et al. // Corros. Sci. 2009. V. 51. P. 1356.
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.03.021>
87. Gallant D., Pézolet M., Simard S. // Electrochim. Acta. 2007. V. 52. P. 4927.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.01.057>
88. Arancibia A., Henriques-Roman J., Paez M.A. et al. // J. Solid State Electrochem. 2006. V. 10. P. 894.
<https://doi.org/10.1007/s10008-005-0014-x>
89. Tommesani L., Brunoro G., Frignani A. et al. // Corros. Sci. 1997. V. 39. P. 1221.
[https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(97\)00022-X](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(97)00022-X)
90. Tromans D., Sun R. // J. Electrochem Soc. 1991. V. 138. № 11. P. 3235.
<http://dx.doi.org/10.1149/1.2085397>
91. Hong Y., Devarapalli V., Roy D. et al. // J. Electrochem Soc. 2007. V. 154. P. H444.
<http://dx.doi.org/10.1149/1.2717410>
92. Frignani A., Fonsati M., Monticelli C., Brunoro G. // Corros. Sci. 1999. V. 41. № 6. P. 1217.
[https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(98\)00192-9](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(98)00192-9)
93. Brunoro G., Frignani A., Colledan A., Chiavari C. // Corros. Sci. 2003. V. 45. № 10. P. 2219.
[https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(03\)00065-9](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(03)00065-9)
94. Trabanelli G., Frignani A., Monticelli C., Zucchi F. // Int. J. Corros. Scale Inhib. 2015. V. 4. № 1. P. 96.
<https://doi.org/10.17675/2305-6894-2015-4-1-096-107>
95. Скрынникова Е.А., Калужина С.А., Провоторова Ю.И. // Вестник ТГУ. 2013. Т. 18. № 5. С. 2321.
96. Kester J.J., Furtak T.E., Bevolto A.J. // J. Electrochem. Soc. 1982. V. 129. P. 1716.
<https://doi.org/10.1149/1.2124256>
97. Rubim J.C., Gutz I.G.R., Sala O., Orville-Thomas W.J. // J. Mol. Struct. 1983. V. 100. P. 571.
[https://doi.org/10.1016/0022-2860\(83\)90114-X](https://doi.org/10.1016/0022-2860(83)90114-X)

98. *Da Costa S.F. L.A., Agostinho S.M. L., Rubim J.C.* // J. Electroanal. Chem. 1990. V. 295. P. 203.
[https://doi.org/10.1016/0022-0728\(90\)85016-x](https://doi.org/10.1016/0022-0728(90)85016-x)
99. *Thomas S., Venkateswaran S., Kapoor S., et al.* // Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc. 2004. V. 60.
[https://doi.org/10.1016/s1386-1425\(03\)00213-0](https://doi.org/10.1016/s1386-1425(03)00213-0)
100. *Mroczka R., Słodkowska A.* // Molecules. 2023. V. 28. P. 5912.
<https://doi.org/10.3390/molecules28155912>.
101. *Muniz-Miranda M., Muniz-Miranda F., Menziani M. C., Pedone A.* // Molecules. 2023. V. 28. № 2. P. 573.
<https://doi.org/10.3390/molecules28020573>
102. *Агафонкина М.О.* / Дисс. ... к-та хим. наук.: 05.17.03. М. : 2011.
103. *Muniz-Miranda M., Muniz-Miranda F., Caporali S.* // Beilstein J. Nanotechnol. 2014. V. 5. P. 2489.
<https://doi.org/10.3762/bjnano.5.258>
104. *Becke A. D. J.* // Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 5648.
<https://doi.org/10.1063/1.464913>
105. *Lee C., Yang W., Parr R. G.* // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. P. 785.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785>
106. *Mamand D. M., Awla A. H., Anwer T. M. & Qadr H. M.* // Chimica Techno Acta. 2022. V. 9. № 2. 20229203.
<https://doi.org/10.15826/chimtech.2022.9.2.03>
107. *Stephens P. J., Devlin F. J., Chabalowski C. F., Frisch M. J.* // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. P. 11623.
<https://doi.org/10.1021/j100096a001>
108. *Санапова Д.С., Богатилов А.Н., Матулис В.Э. и др.* // Журнал Белорусского государственного университета. Химия. 2019. С. 12.
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2019-2-12-20>
109. *Lider E. V., Peresyphina E. V., Lavrenova L. G. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2012. V. 38. № 5. P. 353.
<https://doi.org/10.1134/s1070328412050065>
110. *Szymanski H.A., Erickson R.E.* Infrared Band Handbook / Springer US, 1970.
<https://doi.org/10.1007/978-1-4684-6069-8>
111. *Торамбетов Б.С.* // Universum: химия и биология: электрон. научн. журн. 2020. Т. 75. № 9.
<https://doi.org/10.32743/UniChem.2020.75.9>
112. *Saberiona M., Allahyarzadeha M. H., Rouhaghdam A. S.* // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2022. V. 58. № 1. P. 200.
<https://doi.org/10.1134/S2070205122010178>
113. *Зиминов А.В., Рамш С.М., Теруков Е.И. и др.* // Физика и техника полупроводников. 2006. Т. 40. № 10. С. 1161.
114. *Salorinne K., Chen X., Troff R. W.* // Nanoscale. 2012. V. 4. P. 4095.
<https://doi.org/10.1039/C2NR30444A>
115. *Fu X., Yang G., Sun J., Zhou J.* // J. Phys. Chem. A. 2012. V. 116. P. 7314.
<https://doi.org/10.1021/jp302997h>
116. *Mroczka R., Słodkowska A.* // Molecules. 2023. V. 28. № 15. P. 5912.
<http://doi.org/10.3390/molecules28155912>
117. *Grillo F., Tee D. W., Francis S. M.* // J. Phys. Chem. C. 2014. V. 118. P. 8667.
<https://doi.org/10.1021/jp411482e>
118. *Thomasa S., Venkateswaran S., Kapoor S. et al.* // Spectrochim. Acta, Part A. 2004. V. 60. P. 25.
[https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(03\)00213-0](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(03)00213-0)
119. *Cao P.G., Yao J.L., Zheng J.W. et al.* // Langmuir. 2002. V. 18. P. 100.
<https://doi.org/10.1021/la010575p>
120. *Allam N. K., Hegazy H. S., Ashour E. A.* // Int. J. Electrochem. Sci. 2007. V. 2. P. 549.
[https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)14862-0](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)14862-0)
121. *Graff M., Bukowska J., Zawada K.* // J. Electroanal. Chem. 2004. № 2. P. 297.
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2003.12.048>
122. *Costa L.A. F., Breyer H. S., Rubim J. C.* // Vib. Spectrosc. 2010. V. 54. P. 103.
<https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2010.03.012>
123. *Gnednikov A., Sinebryukhov S. L., Suruchanu V. et al.* // Polymers. 2023. V. 15. P. 202.
<https://doi.org/10.3390/polym15010202>
124. *Tromans D.* // J. Electrochem Soc. 1998. V. 145. P. L42.
<https://doi.org/10.1149/1.1838335>
125. *Miar M., Shiroudi A., Pourshamsian K. et al.* // J. Chem. Res. 2020174751982093209.
<https://doi.org/10.1177/1747519820932091>

УДК 544

ЭЛЛИПСОМЕТРИЧЕСКАЯ СПЕКТРОТОМОГРАФИЯ МНОГОСЛОЙНЫХ ПОКРЫТИЙ-АБСОРБЕРОВ ГЕЛИОУСТАНОВОК СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

© 2024 г. В. А. Котенев^{а, *}, Д. Н. Тюрин^а

^аФедеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН
Ленинский пр., 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

*e-mail: m-protect@mail.ru

Поступила в редакцию 14.12.2023 г.

После доработки 29.10.2024 г.

Принята к публикации 04.12.2024 г.

Представлены методические основы спектральной эллипсометрической томографии для неразрушающего контроля и дальнейшей классификации структуры и состава многослойных пленок, пленочных наноструктур и нанокомпозитов в процессе их роста, используемых при построении новых типов оптических поглощающих покрытий солнечных коллекторов. Полученные на различных длинах волн эллипсометрические параметры позволяют определить распределение комплексного показателя преломления по глубине пленки. Данные Раман-спектроскопии позволяют получить дополнительную информацию по морфологии и фазовому составу многослойной пленки. На основе полученных данных производится классификация структуры, состава и отсюда теплофизических свойств многослойных пленок. Это позволяет на основании отдельной обучающей выборки рассчитать поглощение солнечного излучения в поглощающем покрытии на всех стадиях его роста и отсюда спрогнозировать температурный режим коллектора гелиоустановки.

Ключевые слова: спектральная эллипсометрия, окисление металлов, пассивация, неоднородные пленки, солнечная энергетика, коллекторы и абсорберы оптического излучения

DOI: 10.31857/S0044185624060098, EDN: MPCROI

ВВЕДЕНИЕ

Солнечные селективные поверхности обычно ассоциируются с плоскими металлическими коллекторами, нагревающими воду и воздух для отопления зданий или горячего водоснабжения. Особые оптические покрытия превращают внешнюю плоскость коллекторов в селективную поверхность, черную по отношению к падающей солнечной радиации и белую (обладающую малой степенью черноты) в инфракрасной области собственного теплового излучения коллектора [1].

В установках солнечной энергетики происходит концентрирование солнечной энергии на поглощающем солнечное излучение приемнике — коллекторе. Солнечное излучение по-

глощается коллектором, нагревает его и используется для нагрева теплоносителя (воды, пара и др.) и, далее, приведения в действие электрогенератора паровой турбины для выработки электроэнергии. Чтобы максимально увеличить количество поглощаемого света, коллектор покрыт пленочным материалом или слоем регулярной шероховатости, который может интенсифицировать поглощение и перенос как можно большего количества солнечной энергии в коллектор [1–3]. При этом солнечный спектрально-селективный поглощающий коллектор должен обладать высокой поглощающей способностью (α) в диапазоне длин волн 300–2500 нм и низким коэффициентом излучения (ϵ) ($\lambda \approx 2,5$ мкм) в инфракрасной области при высокой рабочей температуре. Оптические селективные покры-

тия позволяют значительно уменьшить тепловые потери в окружающую среду. Эти покрытия, используемые при преобразовании солнечной энергии, полезны не только как средство повышения эффективности плоских тепловых коллекторов солнечного излучения. С их помощью можно также увеличить КПД полупроводниковых солнечных элементов благодаря эффекту просветления светопоглощающей поверхности, защитить элементы от воздействия корпускулярной радиации, отразить нефотоактивное излучение Солнца, увеличить степень черноты и уменьшить тем самым равновесную рабочую температуру солнечных батарей [1].

В последние годы разработчики сосредоточились на получении покрытий на поверхности солнечных коллекторов, эффективно поглощающих солнечную энергию. Были разработаны соответствующие технологии, (например, пиролиз, золь-гель технологии, оксидирование и др.), позволяющие получать сильно поглощающие материалы и покрытия для различных видов подложек и материалов [4–8]. В этой связи особый практический интерес представляют многослойные спектрально-селективные покрытия, использующиеся в поглощающих солнечный свет коллекторах, и подобных оптических элементах установок солнечной энергетики [9]. Разработка многослойных и в общем случае градиентных покрытий с высокими значениями коэффициентов поглощения позволяет значительно повысить КПД солнечно-энергетических установок.

Одним из методов получения металл-оксидных спектрально-селективных покрытий коллекторов солнечного излучения является высокотемпературное окисление либо самого модифицируемого металла или сплава коллектора (в том числе в условиях контролируемой атмосферы), одного или нескольких слоев иностранного металла или неметалла, предварительно нанесенных на подложку модифицируемого металла [9], либо композиционного материала, полученного, путем введения металлического или металл-оксидного дисперсного наполнителя в матрицу (например, полимерную) модифицируемого материала [10]. Получаемые здесь пленки 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].

Очевидно, разработка новых производительных методов для контроля и управления процессами формирования и функционирования таких материалов и покрытий в реальных условиях окружающей среды, особенно при повышенных температурах, влажности и составе агрессивных компонентов атмосферы, крайне важна в практике солнечной энергетики [14].

Интеллектуальные информационные системы (ИИС), предназначенные для реконструкции внутреннего строения многослойных пленок и покрытий, основанные на применении методов искусственного интеллекта при обработке данных оптической спектроскопии и микроскопии представляют в области “солнечного” материаловедения несомненный интерес. Особо перспективным в этой связи является использование в ИИС алгоритмов, позволяющих проводить цифровую обработку “зашумленных” оптических спектров и слабоконтрастных микроскопических изображений многослойных сильно поглощающих слоев [15, 16]. Такие алгоритмы обычно используют обучающую информацию, полученную поиском в заданной исследователем предметной области. Для реконструкции внутреннего строения и состава многослойных покрытий в таких системах все чаще используются методы спектральной томографии [17] – спектротомографической обработки эллипсометрических параметров при различных длинах волн зондирующего излучения и последующего решения обратной задачи реконструкции типа интегрального уравнения Фредгольма 1 рода. Поскольку такие обратные задачи для решения требуют оптимизации по ограниченному набору исследуемых параметров системы, при этом решаются классические ИИС-задачи распознавания образов. В качестве наиболее подходящего метода, где обработка спектрально-рефлектометрической информации начинается в поляризационно-оптическом тракте прибора, можно использовать метод спектральной Фурье-эллипсометрии [18].

В работе [19] ранее были представлены методические принципы построения метода и измерительной микроскопической системы поляризационной отражательной спектроскопии околонормального падения излучения для бесконтактного неразрушающего контроля многослойных металл-оксидных слоев на сплавах Fe-Cr, используемых при построении новых типов оптических поглощающих покрытий солнечных коллекторов. К сожалению, разработанный спектрорефлектометрический метод не облада-

ет достаточным разрешением восстановления внутренней структуры и состава оптических покрытий по их глубине.

Очевидно, разработка чувствительных методов спектральной эллипсометрической томографии при построении ИИС контроля многослойных оптических покрытий представляет несомненный интерес при решении задач синтеза новых оптических покрытий коллекторов, а также контроля качества подобных систем особенно при сильных вариациях условий (температура, влажность, агрессивные компоненты атмосферы и др.) окружающей среды, приводящих к деградации материалов коллекторов и покрытий.

ОПИСАНИЕ МЕТОДА

Для решения поставленной задачи первоначально необходимо наиболее полно оценить фазовый состав оксидного. Для этого можно воспользоваться термодинамическими диаграммами состояния металл-газ [20]. Источником априорной и дополнительной информации по фазовому составу являются методы оптической спектроскопии, оптимально комбинируемые с методами спектральной эллипсометрии.

Определив все возможные фазы, далее по справочным данным [21, 22], либо методами моделирования оптических свойств [23–25] определяются спектры комплексных показателей преломления $N_j(\lambda)$ всех фаз.

Рассмотрим многослойную систему на рис.1, где $N_a = N_0$ – комплексный показатель преломления окружающей среды, $N_s = N_{m+1}$ – ком-

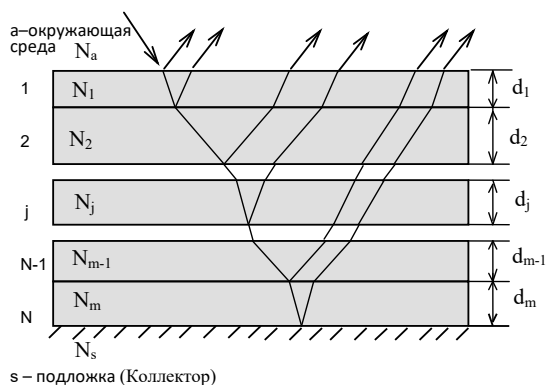


Рис. 1. Оптическая модель неоднородного оксидного слоя на коллекторе: а – окружающая среда, s – подложка (металл коллектор), m – общее количество подслоев, d – толщина j – го подслоя, N_j – комплексный показатель преломления j-го подслоя.

плексный показатель преломления подложки, ϕ_a – угол падения зондирующего излучения на неоднородный слой, d_j , $N_j(\lambda)$ – толщина и комплексный показатель преломления j-ой фазы-подслоя, m – общее число подслоев. Отражение и прохождение излучения определяются матрицей рассеяния S_v , ($v = p, s$) многослойной системы соответственно для s- и p – поляризаций зондирующего излучения [24]:

$$S_v = I_{01v} L_1 I_{12v} L_2 \dots I_{(j-1)jv} L_j \dots L_m I_{m(m+1)v} \quad (1)$$

$$I_{ijv} = \begin{pmatrix} 1 & r_{ijv} \\ r_{ijv} & 1 \end{pmatrix} \quad (2)$$

– матрица рассеяния i-j – границы раздела для v поляризации, r_{ijv} – соответствующий френелевский коэффициент отражения данной границы раздела:

$$r_{ijp} = (N_j^2 e_i - N_i^2 e_j) / (N_j^2 e_i + N_i^2 e_j) \quad (3)$$

$$r_{ijs} = (e_i - e_j) / (e_i + e_j) \quad (4)$$

$$e_j = (N_j^2 - N_a^2 \sin^2 \phi_a)^{1/2} \quad (5)$$

L_i – независимая от поляризации матрица рассеяния i – го подслоя, где:

$$L_i = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & X_i \end{pmatrix}, \quad (6)$$

$$X_i = \exp[-4\pi \sqrt{-1} (d_i / \lambda) e_i]. \quad (7)$$

Комплексные амплитудные коэффициенты отражения от всей многослойной структуры даются отношением элементов матрицы рассеяния:

$$R_v = S_{21v} / S_{11v}, \quad v = p, s \quad (8)$$

Отсюда можно записать основное уравнение эллипсометрии, связывающее эллипсометрические параметры Δ , ψ с R_p , R_s :

$$\tan \psi \cdot e^{i\Delta} = R_p / R_s \quad (9)$$

Уравнения (1)-(9) являются основой для неразрушающего восстановления структурных и фазовых неоднородностей внутреннего строения неоднородных поверхностных слоев. Таким образом, проводя спектральные измерения $\Delta(\lambda)$, $\psi(\lambda)$, в достаточно широком спектральном диапазоне ($\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$) и аппроксимируя неоднородный поверхностный слой m-однородными слоями тол-

щины d_j для каждой длины волны λ_i можно записать основное уравнение эллипсометрии (9):

$$\begin{aligned} \operatorname{tg} \psi(\lambda_1) \cdot e^{i\Delta(\lambda_1)} &= Y(d_1, d_2, \dots, d_m; \lambda_1; \\ &N_1(\lambda_1), N_2(\lambda_1), \dots, N_m(\lambda_1)) \\ \operatorname{tg} \psi(\lambda_2) \cdot e^{i\Delta(\lambda_2)} &= Y(d_1, d_2, \dots, d_m; \lambda_2; \\ &N_1(\lambda_2), N_2(\lambda_2), \dots, N_m(\lambda_2)) \\ &\dots\dots\dots \\ \operatorname{tg} \psi(\lambda_n) \cdot e^{i\Delta(\lambda_n)} &= Y(d_1, d_2, \dots, d_m; \lambda_n; \\ &N_1(\lambda_n), N_2(\lambda_n), \dots, N_m(\lambda_n)) \end{aligned} \quad (10)$$

где $\Delta(\lambda_j), \psi(\lambda_j)$ – спектры эллипсометрических параметров, $\lambda_i - i$ – я длина волны, $N_j(\lambda_k)$ – показатель преломления j – го слоя на длине волны λ_k , $Y = R_p / R_s$ – известная функциональная зависимость определяемая соотношением (9). Для сходимости расчетов, очевидно, должно быть $n \gg m$.

Если оптические параметры слоя известны, т.е. функции $N_j(\lambda_k)$ известны, то систему (10) можно решить численно относительно толщин $d_1, d_2, \dots, d_m$ и таким образом провести контроль и дальнейшую классификацию структуры и состава многослойных пленок.

Система уравнений (10) является классической обратной задачей. На основе регуляризирующих алгоритмов решения некорректных задач [26–28] ее можно “устойчиво” решать даже при большом числе уравнений. Если в отношении ожидаемого решения могут быть сделаны априорные предположения переводящие возможные решения на компакты – ограниченные множества функций, обладающих соответствующими априорными свойствами, то для получения устойчивых решений можно воспользоваться методом квазирешений [28]. При этом для численного определения всех d_j из измеренных экспериментальных значений $\Delta_{\text{exp}}(\lambda_i), \psi_{\text{exp}}(\lambda_i)$ первоначально на основании основного уравнения эллипсометрии (9), записанного для исследуемой поверхностной системы на основании выбранной модели с m – неизвестными параметрами d_j , строится функционал:

$$\begin{aligned} F(\lambda_j, d_1, d_2, \dots, d_m) &= \\ &= [\Delta_j(\lambda_j; d_1, d_2, \dots, d_m) - \Delta_{\text{exp}}(\lambda_j)]^2 + \\ &+ [\psi_j(\lambda_j; d_1, d_2, \dots, d_m) - \psi_{\text{exp}}(\lambda_j)]^2 \end{aligned} \quad (11)$$

где $\Delta_j(\lambda_j; d_1, d_2, \dots, d_m), \psi_j(\lambda_j; d_1, d_2, \dots, d_m)$ – известные функция, определенные из уравнения (10). Если в данном уравнении все неизвестные параметры соответствуют их действительным значениям, то $F(\lambda_j, d_1, d_2, \dots, d_m) = 0$. Далее строится суммарная функция отклонения по всему оптическому спектру:

$$S(d_1, d_2, \dots, d_m) = \sum_{j=1}^n F(\lambda_j) \quad (12)$$

Далее производится минимизация получившегося функционала $S(d_1, d_2, \dots, d_m)$ по толщинам слоев $d_1, d_2, \dots, d_m$ как по параметрам. Соответствующие этому абсолютному минимуму получившиеся значения параметров $d_1, d_2, \dots, d_m$ соответствуют наилучшему приближению принятой модели к реальной контролируемой поверхностной системе. При этом использование для минимизации функционала всего оптического спектра (n – дискретных значений $\Delta_{\text{exp}}(\lambda_i), \psi_{\text{exp}}(\lambda_i)$ на n -дискретных длинах волн λ_i , при $n \gg m$), существенно увеличивает точность расчетов. Для повышения чувствительности и разрешения предусмотрена настройка спектральных диапазонов, “захватывающих” наиболее выраженные особенности полос поглощения фазовых компонентов слоя [29].

Особенностью представленного метода является то, что в отличие от большинства известных работ, в многослойную металл-оксидную модель системы уже изначально “вводятся” все термодинамически возможные фазы-слои, которые могут быть получены при заданных условиях синтеза и эксплуатации покрытия коллектора. Последовательной подгонкой толщин этих фаз (а также их различных комбинаций) находят наилучшее приближение модельных спектров эллипсометрических параметров к измеренным на всех стадиях эксперимента. Получившиеся толщины “выживших” в процессе оптимизации слоев ($d_1, d_2, \dots, d_m$), соответствующих наилучшему приближению по всему спектру для каждого момента времени, решают задачу непрерывного контроля фазового состава многослойной металл-оксидной структуры. При этом объемное содержание в неоднородном оксиде j -й фазы очевидно равно $d_j / (d_1 + d_2 + \dots + d_m)$.

При этом особенностью рассмотренного “профилирования” металл-оксидных структур является наличие априорной термодинамической информации не только о возможных фазах, но и о порядке их чередования в неоднородном поверхностном слое: содержание окислителя в глубину многофазного металл-оксидного слоя

обычно падает, а металлической компоненты — обычно растет.

На основе измеренных спектров эллипсометрических параметров определяется *последний набор толщин и оптических параметров субслоев* для тестируемой многослойной пленки (а именно профиль пленки) и далее в ИИС производится выборка из базы данных объекта с металл-оксидной структурой, наиболее близкой к изучаемому объекту, т.е. производится классификация изучаемой структуры. Поскольку такие обратные задачи для решения требуют оптимизации по ограниченному набору исследуемых параметров системы, при этом решается классическая задача ИИС — распознавание образов.

Конечной задачей разрабатываемой ИИС является определение условий (температура, состав атмосферы, давление окислителя, состояние поверхности и др.), при которых на окисляемой поверхности формируются металл-оксидные многослойные пленки с максимальным поглощением, обеспечивающие максимальный КПД гелиоустановки.

ТЕСТОВЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ

Достаточно давно [1] были предложены простые методы термического оксидирования железа или низколегированной стали для формирования селективных поглощающих покрытий из окислов железа. Один из них состоит в простом нагревании образца на воздухе в течение 1–2 часов. Спектральная отражательная способность таких покрытий в видимом диапазоне достаточно монотонно, но относительно слабо растет от величины 0.1–0.2 с длиной волны [30]. Эти покрытия менее устойчивы к воздействию атмосферы, чем изготовленные с использованием химических методов оксидирования, однако гораздо более экологичны. Кроме того, чтобы увеличить поглощательную способность покрытий из окислов железа относительно солнечного излучения, было предложено наносить на них органическую полимерную пленку, которая проявляет себя как просветляющее покрытие. При этом, однако, возрастает степень черноты покрытия за счет полос поглощения в ИК-области. Однако воздействие окружающей среда (в основном, влаги) при этом существенно уменьшается.

С целью тестирования разрабатываемой методики были проведены предварительные спектральные эллипсометрические исследования

на толстой пленке напыленного железа, полученного магнетронным осаждением железа в вакууме 10^{-6} Торр на стальной подложке материала коллектора (сталь X18), и далее окисленного в течение 2 часов при температуре 300°C и степенях вакуумирования 10^{-4} – 760 Торр. Измерения проводились на спектральном эллипсометре [18], снабженном монохроматором МДР-4. При расчете толщин субслоев термодинамически возможных магнетита и гематита использовали 3-слойную оптическую модель (рис. 3) (подложка-слой шероховатости-2-многослойный оксидный слой), где оптические параметры слоев определялись в процессе нелинейной оптимизации.

Было показано, что при активированном окислении при степени вакуумирования 0.01 Торр, на поверхности железа начально происходит быстрый рост слоя магнетита Fe_3O_4 и поверх него — гораздо более тонкого слоя гематита. На последующей стадии общая скорость окисления со временем сильно падает (рис. 2,3). Данный эффект очевидно связан с быстрым зарождением, зародышеобразованием, распространением и ростом островков гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ на внешнем слое магнетита. Поверхность, через которую может идти ускоренный рост магнетита, сокращается и сокращается общая скорость окисления. В конце концов тонкая сплошная пленка плотно упакованных кристаллитов $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ блокирует поверхность магнетита и металла от дальнейшего ускоренного окисления.

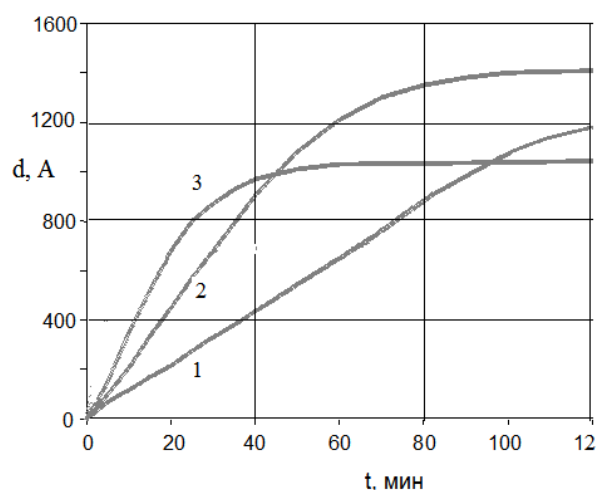


Рис. 2. Изменения толщины оксида D на железе при 300°C и парциальном давлении кислорода в системе P: 1 — 0.001 Торр, 2 — 0.01 Торр, 3 — 0.1 Торр.

Существенно, что через промежуток от 30 до 60 мин. (промежуток падает с ростом давления в камере) регистрируется слабое падение толщины гематита (рис. 3), очевидно связанное с реакцией его восстановления до магнетита на внутренней границе магнетит-гематит, принципиальная значимость которой для процессов как низкотемпературного газового окисления железа [31, 32], так и для работы металл-оксидных коллекторов на основе RedOX — процессов и взаимной трансформации различных фаз оксидов металлов может быть достаточно велика. Полученное толстое магнетитовое покрытие носит название “черного железа”. Коэффициент поглощения полученного покрытия достигает в видимом диапазоне величины 0.9.

Структура и состав оксидного слоя, образующегося на поверхности вакуумно осажденного железа определяются температурой окисления и давлением окислительной среды. Для железа при относительно низкой температуре 300°C средняя скорость окислирования железа при достижении и росте давления кислорода в вакуумной камере выше определенной величины (10^{-2} мм рт. ст.) начинает падать (рис. 2), что формально является проявлением низкотемпературной пассивности.

Очевидно, при необходимости получить при низкотемпературном окислении железа магнетитовый слой “черного железа” максимальной толщины (порядка 1500–2000 Å при 300°C), необходимо вести окислирование в области давлений низкотемпературной пассивности. Следует однако учитывать, что при эксплуатации солнечной

установки может происходить сильный разогрев материала покрытия и коллектора, что очевидно приводит к росту скорости окислирования металла коллектора. Благодаря теплоносителю зона окислирования металл оказывается в области градиента температуры, что также вносит вклад в рост процесса окисления металла коллектора. Поглощение оксидного покрытия при этом очевидно растет, однако его механические свойства могут сильно деградировать из-за температурного растрескивания.

Результаты контроля фазового состава полученного пленочного металл-оксидного нанокompозита на основе оксидов железа коррелировали с независимыми данными Raman-спектроскопии, а также энергодисперсионной спектроскопии и SEM-анализа. Это позволяет на основании отдельной обучающей выборки данных по нелинейным теплофизическим свойствам пленочного металл-оксидного нанокompозита далее прогнозировать его свойства на всех стадиях роста по данным только бесконтактного in-situ спектрально-оптического контроля и отсюда спрогнозировать температурный режим коллектора гелиоустановки.

Более подробно исследование процессов формирования поглощающих слоев металл-оксидных композитов на железе и стали для использования в качестве поглощающих покрытий коллекторов гелиоустановок будет приведено в следующей статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Agnihotri O.P., Gupta B.K. // Solar selective surfaces. John-Wiley & Sons. NY. 1981.
2. Evangelisti Luca, De Lieto Vollaro Roberto, Asdrubali Francesco. Latest advances on solar thermal collectors: A comprehensive review. // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2019. V.114. P. 109318.
3. Ghobadi B., Kowsary F. & Veysi F. Heat Transfer Enhancement Using Rectangular and Triangular Shaped Baffles with and without Nanofluid: New Insight into Optimization of Flow Geometric Parameters. // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2022. V. 58. P. 486–500.
4. Kennedy C.E. Review of mid-to-high-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. Plasmonic materials for energy: From physics to applications // Materials Today. 2013. V. 16. № 10. P. 375–386.

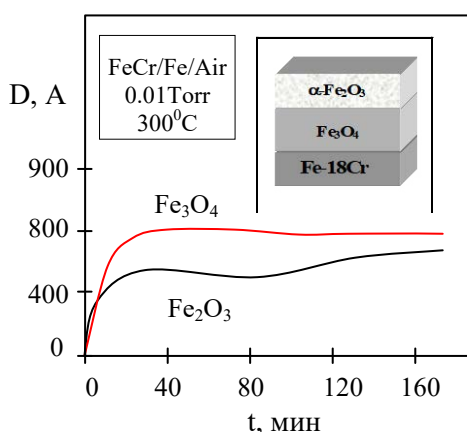


Рис. 3. Трансформация оксидного слоя при окислировании железа: кинетика роста толщины оксида и толщин магнетита и гематита при окислировании напыленного слоя железа при 300°C и степени вакуумирования 0.1 Торр.

6. *Iakobson O.D., Gribkova O.L. & Tameev A.R.* Optimizing the Thickness of Functional Layers of Polymer Solar Cells: Modeling and Experiment. // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2021. V. 57. P. 753–759.
7. *Demirbilek N., Yakuphanoglu F. & Kaya M.* The Optical and Structural Properties of Undoped ZnO and Co-doped ZnO:Alx:Cdy $x = 1$ at %, $y = 1, 2, 3, 5$ at % Thin Films and Their Electrical Characteristics as Photodiode. // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2021. V. 57. P. 488–499.
8. *Medina-Almazán A.L., López-García N., Marín-Almazo M. et al.* Evaluation of the Electrochemical Behavior of Preoxidized 304L SS with Hydrothermal Ceramic Nanodeposits at 288°C and 8 MPa. // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2021. V. 57. P. 723–734.
9. *López-Marino S. et al.* Earth-abundant absorber based solar cells on low weight stainless Steel substrate // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 2014. V. 130. P. 347–53.
10. *Zhorin V.A., Kiselev M.R., Vysotsky V.V. et al.* Iron Oxidation in a Mixture with Polycarbonate after Plastic Deformation under High Pressure. // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2021. V. 57. P. 52–58.
11. *Kumar D., Singh A., Shinde V. et al.* Sol-Ageing Effect on the Structural and Optical Properties of Undoped and Doped ZrO₂ Thin Films. // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2022. V. 58. P. 999–1010.
12. *Zahra S.t., Syed W.A., Rafiq N. et al.* On Structural, Optical, and Electrical Properties of Chromium Oxide Cr₂O₃ Thin Film for Applications. // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2021. V. 57. P. 321–328.
13. *Roos A., Ribbing C.G., Carlsson B.* // Stainless steel solar mirrors, A material feasibility study. // *Solar Energy Materials.* 1989. V. 18. № 5. P. 233–240.
14. *Kalogirou S.A.* Solar thermal collectors and applications. // *Progress in Energy and Combustion Science.* 2004. V. 30. № 3. P. 231–295.
15. *Paranaíba O., Neto V.* Intelligent Computational Nanotechnology: The Role of Computational Intelligence in the Development of Nanoscience and Nanotechnology // *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience.* 2014. V. 11. P. 1–17.
16. *Li D., and Du Y.* Artificial intelligence with uncertainty. Chapman & Hall/CRC. Taylor & Francis Group. N.Y. 2008.
17. *Kotenev V.A.* Ellipsometric tomography / *Proc. SPI E.* V.1843. 1992. P.259.
18. *Kotenev V.A.* The Formation of Metal – Oxide Heterostructures at Low. Temperature Oxidation of Alloys Based on the Fe – 18Cr System. // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2021. V. 57. P. 1150–1158.
19. *Kotenev V.A.* // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2023. V. 59. № 4. P. 577–586.
20. *Буркс Н. Майер Дж.* Введение в высокотемпературное окисление металлов. М.: Металлургия. 1987. 184 с. N. Birks. G. H. Meier // *Introduction to high temperature oxidation of metals.* // Edward Arnold. 1987.
21. *Tanaka T.* Optical constants of polycrystalline 3d transition metal oxides in the wavelength region 350 to 1200 nm. // *Jap. J. Appl. Phys.* 1979. V.18. № 6. P. 1043–1047.
22. *Gardiner D.J., Littleton C.J., Thomas K.M., Stratford K.N.* // *Oxidation of Metals.* 1987. V. 27. № 1/2. P. 57.
23. *Losurdo M., Hingerl K.* Ellipsometry at the Nanoscale. Springer-Verlag. Berlin. Heidelberg. 2013
24. *Azzam R. M. A., Kemp Jr R. H.* Aider functions of stratified and inhomogeneous light-reflecting structures // *Surface science.* 1983. V. 135. N. 1–3. P. 261–275.
25. *Fujiwara H.* Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications. Wiley. West Sussex. 2007.
26. *Kaiser J.H.* Regularization in Ellipsometry // *Appl. Phys. B.* 1988. V.45. P.1.
27. *Тихонов А.Н., Арсенин В.Я.* Методы решения некорректных задач. М.: Наука. 1986. 287 С.
28. *Верлань А.Ф., Сизиков В.С.* Интегральные уравнения. Киев: Наукова Думка, 1986. 543 С.
29. *Petrik P., Agocs E., Volk J., Lukacs I. et al.* Resolving lateral and vertical structures by ellipsometry using wavelength range scan // *Thin Solid Films.* 2014. V. 571. Part 3. P. 579–583.
30. *Mar H.Y.B. et al.* Techn. Rept. № PB-252–383. Honeywell Corporation. 1976.
31. *Котенев В.А.* О низкотемпературной пассивности железа при газовом окислении. // *Защита металлов.* 200. Т. 39. № 4. С. 341–351.
32. *Котенев В. А., Петрунин М. А., Максаева Л. Б. и др.* Вакуумное окисление нанопленок свеженапыленного железа. // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2013. Т. 49. № 4. С. 442–448.