

ISSN 0044-1856

Том 59, Номер 2

Март - Апрель 2023



ФИЗИКОХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ЗАЩИТА МАТЕРИАЛОВ



www.sciencejournals.ru



СОДЕРЖАНИЕ

Том 59, номер 2, 2023

Физико-химические процессы на межфазных границах

Молекулярно-ситовой эффект при адсорбции цианида золота на углеродных адсорбентах	
<i>С. Д. Артамонова, А. А. Фомкин, В. В. Гайдамович, А. В. Школин, И. Е. Меньщиков</i>	115
Адсорбция хорошо растворимых органических соединений на диатомите	
<i>Ю. А. Убаськина, М. Б. Алехина</i>	122
ДСК исследование фазовых переходов в полимерных композитах этилцеллюлоза/бентонит	
<i>А. В. Носков, О. В. Алексеева, С. С. Гусейнов</i>	128
Сорбция борной кислоты анионообменными волокнами ФИБАН	
<i>Е. А. Буцких, И. В. Воронюк, Т. В. Елисеева, А. П. Поликарпов, А. А. Шункевич</i>	133
Очистка водных сред от ионов свинца криогелем на основе оксида графена, модифицированного лигносульфонатом: кинетические исследования	
<i>Э. С. Мкртчян, О. А. Ананьева, И. В. Буракова, А. Е. Меметова, А. Е. Бураков, А. Г. Ткачев</i>	139
Об извлечении серебра и меди из водных растворов с использованием наводороженного палладия	
<i>Б. Ф. Ляхов, В. А. Котенев</i>	145

Наноразмерные и наноструктурированные материалы и покрытия

Физическая модель электродного материала для гибридных конденсаторов	
<i>В. В. Слепцов, В. Г. Гоффман, А. О. Дителева, Т. В. Ревенок, Е. О. Дителева</i>	149
ИК-спектроскопические исследования адсорбированной воды и изменения структуры в гидрофобных и гидрофильных микрофильтрационных мембранах	
<i>С. И. Лазарев, Ю. М. Головин, Д. Н. Коновалов, Э. Ю. Яновская, Д. А. Родионов</i>	155
Влияние химической модификации поверхности оксисиланами на изменение структурно-фазового состояния высокопористых оксигидроксидов алюминия при отжиге до 1200°C	
<i>А. Н. Ходан, А. В. Быков, М. Р. Киселев</i>	161
Исследование характеристик термоинтерфейса на основе графена для охлаждения интегральных микросхем	
<i>Д. А. Прохоров, С. М. Зуев</i>	167
Тепловые эффекты в смесях борной кислоты с алюминием после пластического деформирования под высоким давлением	
<i>В. А. Жорин, М. Р. Киселев, А. Ю. Шаулов, А. В. Грачев, В. А. Котенев</i>	175

Физико-химические проблемы защиты материалов

Окалиностойкость порошковых композитов “силицид титана Ti_5Si_3 —алюминид титана $TiAl_3$ ”	
<i>Г. А. Прибытков, В. В. Коржова, И. А. Фирсина, А. В. Барановский, В. П. Кривопалов</i>	181

Коррозионное поведение аморфного сплава $\text{Fe}_{80.22}\text{Si}_{8.25}\text{Nb}_{10.09}\text{Cu}_{1.44}$ в щелочных растворах с добавками роданида калия	
<i>В. А. Федоров, Д. В. Балыбин, Т. Н. Плужникова, Д. Ю. Федотов, А. Д. Березнер, М. В. Бойцова</i>	188
Физико-химические особенности биокоррозии меди и изделий на ее основе микроскопическими грибами	
<i>Д. В. Белов, С. Н. Беляев, П. А. Юнин</i>	195
Циклоалифатическая эпоксидная матрица в разработке антикоррозионных покрытий, содержащих различные модифицирующие добавки	
<i>Н. К. Голубева, Ю. А. Кондратенко, А. Г. Иванова, В. Л. Уголков, О. А. Загребельный, Т. А. Кочина</i>	211
Антибактериальные и коррозионные свойства композиционных электрохимических покрытий на основе сплава олово–никель	
<i>А. В. Пянко, О. А. Алисиенок, А. В. Поспелов, Е. Ф. Чернявская, А. А. Черник</i>	221

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 541.183

МОЛЕКУЛЯРНО-СИТОВОЙ ЭФФЕКТ ПРИ АДСОРБЦИИ ЦИАНИДА ЗОЛОТА НА УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТАХ

© 2023 г. С. Д. Артамонова¹, А. А. Фомкин¹, *, В. В. Гайдамович¹,
А. В. Школин¹, И. Е. Меньщиков¹

¹ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский проспект, 31, стр. 4, Москва, 119071 Россия

*e-mail: fomkuna@mail.ru

Поступила в редакцию 30.11.2022 г.

После доработки 21.12.2022 г.

Принята к публикации 27.12.2022 г.

Исследованы структурно-энергетические характеристики ряда промышленных и опытных образцов микропористых углеродных адсорбентов для технологии цианидного извлечения золота. Из результатов анализа структурно-энергетических характеристик микропористых углеродных адсорбентов сделан вывод, что наиболее эффективными являются адсорбенты с шириной микропор около $\sim X_0 = 1.1\text{--}1.2$ нм. Адсорбционная селективность таких адсорбентов объясняется молекулярно – ситовыми эффектами по отношению к цианидному комплексу золота $[\text{Au}(\text{CN}_2)]^-$.

Ключевые слова: адсорбция, углеродный микропористый адсорбент, цианид золота, $[\text{Au}(\text{CN}_2)]^-$

DOI: 10.31857/S0044185623700122, **EDN:** SYAFJE

ВВЕДЕНИЕ

Углесорбционная технология переработки золотосодержащих руд является эффективным процессом получения благородных металлов [1]. Технологии “уголь в пульпе”, а также “кучного выщелачивания” получили широкое распространение в гидрометаллургии благородных металлов [2, 3]. В технологии “уголь в пульпе” активный уголь вводится в пульпу щелочного цианидного раствора тонко измельченной руды, содержащей золото. Для ускорения процесса сорбции цианида золота $[\text{Au}(\text{CN}_2)]^-$ пульпа интенсивно перемешивается. При этом важно, чтобы адсорбент имел высокую прочность на истирание. По окончании процесса сорбции пульпа проходит через сита, на которых остаются гранулы адсорбента с сорбированным цианидом золота $[\text{Au}(\text{CN}_2)]^-$. Десорбция цианида и получение золота проводятся термохимическими методами. После регенерации адсорбент возвращается в технологический процесс.

В технологии “кучного выщелачивания” золотосодержащая руда насыпается в виде кучи на специальной площадке с водонепроницаемым поддоном, имеющим уклон для слива раствора цианидов. Руда в виде тонко измельченного порошка, содержащего золото, распределяется по поддону и орошается водным раствором цианида, который по мере прохождения через слой вступает

в химическую реакцию с образованием $[\text{Au}(\text{CN}_2)]^-$. Снизу кучи организуется отвод водного раствора, содержащего $[\text{Au}(\text{CN}_2)]^-$, который затем подается на адсорбционную колонну с активным углем, где и происходит селективное выделение $[\text{Au}(\text{CN}_2)]^-$. После насыщения активного угля $[\text{Au}(\text{CN}_2)]^-$, проводится процесс десорбции и химическое выделение золота.

В получаемом растворе часто содержатся цианиды не только золота, но и других ценных металлов, в том числе серебра, платины, меди [4]. Основная проблема применения углеадсорбционной технологии заключается в относительно низкой адсорбционной активности и селективности существующих адсорбентов по $[\text{Au}(\text{CN}_2)]^-$. В ряде работ рассматриваются подходы увеличения адсорбционной активности, основанные на изменении химического состояния поверхности [4, 5]. В то же время влиянию структурно-энергетических характеристик адсорбентов, эффектов селективности, не уделяется должного внимания. В связи с этим целью работы является определение оптимальных структурно-энергетических характеристик и причин молекулярно-ситовой селективности микропористых углеродных адсорбентов, используемых в углеадсорбционной технологии адсорбции $[\text{Au}(\text{CN}_2)]^-$.

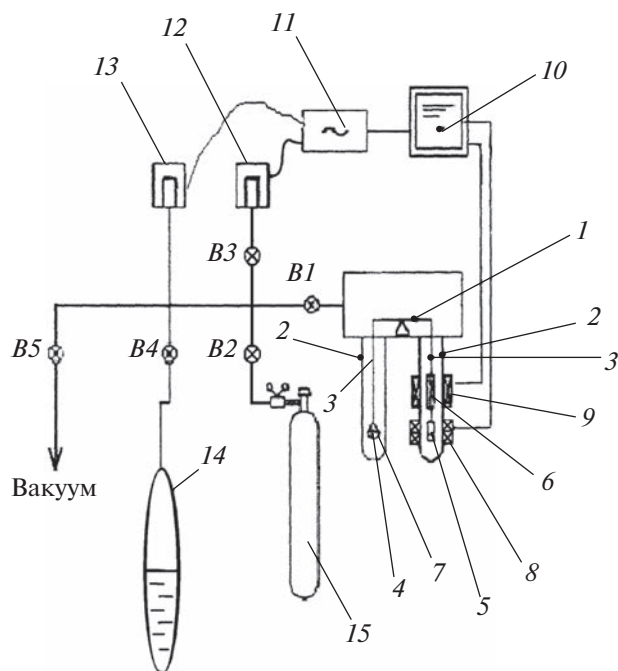


Рис. 1. Схема адсорбционной вакуумной установки: 1 – коромысло весов; 2 – стеклянные ампулы; 3 – тяги весов; 4 – чаша для адсорбента; 5 – противовес из железа Армко; 6 – противовес, магнитный сердечник; 7 – сорбент; 8 – катушка дифференциального индуктивного датчика перемещений; 9 – катушка электромагнитной компенсации; 10 – измерительный блок с аналогово-цифровым преобразователем; 11 – компьютер; 12 – манометр М10; 13 – манометр М1000; 14 – ампула с исследуемой жидкостью; 15 – баллон и система редукторов с исследуемым газом; В1–В5 – вакуумные вентили.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Адсорбенты

В работе исследовали промышленные и опытные образцы микропористых активных углей российского и зарубежного производства ФАД; МеКС; АГ-95; ИПИ-Т; АГ-90; ДАС; GW612В (Фатамура N); R2515 (Норит); GCN620G (Норит); R03515 (Норит); РНО 6 × 12 (Еврокарб), предназначенные для технологии углесорбционного извлечения ионов золота $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ из водных цианидных растворов [2].

Адсорбат

В работе использовали бензол (C_6H_6) марки “чистый для хроматографии”. По данным [6] бензол обладает следующими физико-химическими свойствами: молекулярная масса: $\mu = 78.108$ г/моль; нормальная температура кипения $T_b = 353.2$ К; критическая температура $T_c = 562.6$ К; критическое давление $P_c = 49.2$ бар.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Структурно-энергетические характеристики пористой структуры адсорбентов исследовали гравиметрическим методом по изотермам адсорбции стандартного пара бензола при 298 К в интервале давлений от ~ 0.01 Па до ~ 10 кПа на вакуумном стенде весового типа, разработанном и изготовленном в ИФХЭ РАН [7, 8]. Схема основных элементов стенда представлена на рис. 1. Механический блок с коромыслом весов 1 установлен в специальной вакуумируемой металлической камере, имеющей технологические отверстия с резьбовыми и фланцевыми соединениями для подключения к газовым магистралям стенда. На металлической камере находятся так же разъемные соединения, предназначенные для присоединения стеклянных ампул 2, в которых расположены тяги 3 коромысла 1 с чашей для адсорбента 4 и противовесами 5, 6, являющимися сердечниками электромагнитной системы компенсации изменения массы адсорбента при адсорбции.

Само коромысло весов 1 закреплено на специальном низкогистерезисном проволочном подвесе, смонтированном на базовой рамочной платформе.

Образец адсорбента 7 размещается в чаше 4, соединенной с помощью тяги 3 с коромыслом весов. Противовес 5 изготовлен из железа Армко и служит сердечником дифференциального индуктивного датчика перемещений 8, а магнитный противовес 6 – сердечником индуктивной электромагнитной системы компенсации изменения массы адсорбента с катушкой 9. Согласование работы этих систем осуществляется электронным блоком 10. В процессе работы блок 10 передает показания индукционного датчика на аналого-цифровой преобразователь и персональный компьютер 11. Такой принцип действия позволяет выводить электронные весы в область наибольшей чувствительности, и тем самым, повышать точность измерения адсорбции.

Для измерения абсолютного давления использовали оригинальные сильфонные манометры, разработанные и изготовленные в ИФХЭ РАН. Манометр 12 предназначен для измерения давлений от 0.1 до 1330 Па (тип М10, погрешность ± 0.066 Па); манометр 13 предназначен для измерения давлений от 13 Па до 0.15 МПа (тип М1000, погрешность ± 4.0 Па). При исследовании давлений больших 1300 Па измерительную линию с манометром М10 перекрывали при помощи вакуумного вентиля В3. Для повышения точности измерения манометры термостировали при 303 ± 0.1 К. Каждый из манометров имеет метрологический безгистерезисный сильфон из дисперсионно-твердеющего сплава 36ХНТЮ. Дно сильфона через шток связано с сердечником дифференциального трансформатора. Смещение дна сильфона под действием измеряемого давления преобразу-

ется с помощью индуктивного преобразователя в сигнал переменного тока, который регистрируется прецизионным цифровым вольтметром KEYSIGHT 34461A с разрешением не менее 1 мкВ на частоте 1 кГц. Сигнал с вольтметра передается на аналогово-цифровой преобразователь, который в свою очередь передает сигнал блоку управления на персональном компьютере 11. Калибровку манометров M10 и M1000 осуществляли с помощью манометров Baratron 626. Вакуумирование стенда производили форвакуумным насосом 2HBP-5DM с азотной ловушкой и диффузионным насосом СДН-9 при открытых вакуумных вентиллях B1, B3, B5.

При исследовании адсорбции анализируемое вещество подается порциями в установку на регенерированный подготовленный адсорбент 7 при заданной температуре. При этом вентиль B5 – закрыт, вентиль B1 – открыт, вентиль B3 – открыт или закрыт в зависимости от величины давления. Пары над жидкостью из ампулы 14 подаются порциями через вентиль B4; газ подается из баллона 14 через систему регуляторов давления и вакуумный вентиль B2. Для более плавной подачи газа в систему измерения, газовая магистраль от регулятора давления к вентилю B2 выполнена из капиллярной трубки внутренним диаметром 0.5 мм, длиной 1.5 м. В опытах используются жидкие адсорбтивы, дополнительно очищенные путем двойной вакуумной перегонки при 77 К.

Для термостатирования и регенерации адсорбента при температурах 360–673 К используется электрический термостат, позволяющий поддерживать температуру с погрешностью ± 0.2 К. Термостатирование ампулы с адсорбентом в интервале температур от 293 до 360 К осуществляется с помощью жидкостного циркуляционного термостата LOIP LT-411, с погрешностью ± 0.01 К. При температурах от 193 до 293 К используется жидкостный криотермостат сверхнизкого охлаждения LOIP FT-311-80 с погрешностью охлаждения ± 0.01 К. Измерение адсорбции при температуре 77 К производится с использованием жидкого азота.

До начала проведения экспериментов образец адсорбента взвешивали с точностью $\pm 0.5 \times 10^{-4}$ г и регенерировали в термовакуумных условиях при температуре 673 К в течение 24 ч до остаточного давления ~ 0.01 Па. Погрешность измерения адсорбции составляла $\pm 2\%$ с доверительной вероятностью 95%; погрешность измерения давления составила $\pm 0.01\%$; измерения температуры ± 0.1 К. Поправку на плавучесть образца определяли с использованием калибровки адсорбента по гелию на приборе “Ultracyc 5000”.

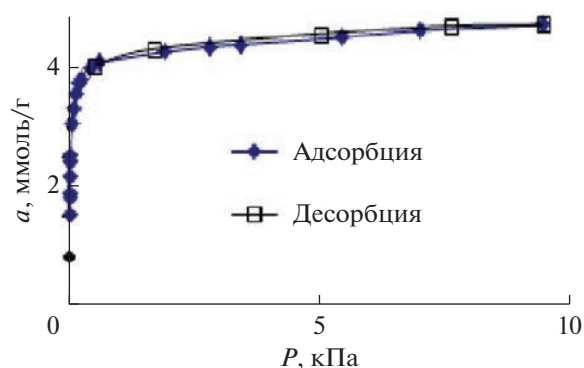


Рис. 2. Зависимость адсорбции стандартного пара бензола от давления на активном угле ФАД при температуре 298 К. Сплошные линии – аппроксимация, зачерненные значки – адсорбция, светлые значки – десорбция.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Адсорбцию, определяли как полное содержание адсорбата в микропорах (1)

$$a = (m_a - m_0)/m_0, \quad (1)$$

где m_a – масса адсорбента с адсорбированным веществом, m_0 – масса регенерированного адсорбента. В качестве примера на рис. 2 представлена изотерма адсорбции бензола на активном угле ФАД при 293 К.

Как следует из рис. 2, изотерма адсорбции бензола на образце ФАД обратима и имеет Г-образный вид, характерный для микропористых адсорбентов, с резко растущей адсорбцией при малых давлениях. Для определения структурно-энергетических характеристик (СЭХ) адсорбентов использовали уравнение Дубинина–Радускевича теории объемного заполнения микропор Дубинина (ТОЗМ), выраженное в линейной форме.

$$\ln a = \ln a_0 - (A/E_0)^2, \quad (2)$$

где $A = RT \ln(p_s/p)$ – дифференциальная мольная работа адсорбции; $R = 8.314$ Дж К $^{-1}$ моль $^{-1}$ – универсальная газовая постоянная; T – температура; p – давление пара; p_s – давление насыщенного пара бензола. E_0 – стандартная характеристическая энергия адсорбции бензола.

Константы E_0 и a_0 определяли по линейной части изотермы адсорбции в координатах $\ln a = f(A^2)$ в давлениях до $p/p_s > 0.3$ [9]. Эффективную ширину микропор X_0 , для шелевидной модели, определяли с использованием соотношения: E_0 (кДж/моль) = $24/X_0$ (нм) [10]. При температуре 298 К плотность бензола в микропорах ρ_{ad} близка к плотности жидкости $\rho_l = 0.883$ г/см 3 [6], поэтому в (2) удельный объем микропор адсорбента определяли как $W_0 = a_0/\rho_l$. Результаты определения струк-

Таблица 1. Структурно-энергетические характеристики углеродных микропористых адсорбентов, используемых в углесорбционной технологии переработки золотосодержащих руд

Адсорбент	W_0 , см ³ /г	E_0 , кДж/моль	X_0 , нм	$S_{БЭТ}$, м ²
ФАД	0.54	20.8	1.16	1070
GW612B (Футамура N)	0.48	19.4	1.24	—
R2515 (Норит)	0.40	22.2	1.08	—
GCN620G (Норит)	0.36	16.3	1.48	650
ИПИ-Т	0.35	24.0	1.00	—
РНО 6 × 12 (Еврокарб)	0.34	24.7	0.98	664
R03515 (Норит)	0.34	25.2	0.96	710
MeKC	0.31	25.0	0.96	671
ДАС	0.28	18.8	1.28	540
АГ-90	0.27	20.5	1.16	—
АГ-95	0.13	16.8	1.42	275

турно-энергетических характеристик по экспериментальным данным адсорбции бензола на углеродных адсорбентах представлены в табл. 1.

Из табл. 1 следует, что используемые адсорбенты имеют развитую микропористую структуру. Средняя эффективная ширина микропор по Дубинину составляет $\langle X_0 \rangle = 1.16$ нм, что близко к оптимальной, согласно данным по энергии адсорбции [11, 12] для адсорбции линейных ионов $[\text{Au}(\text{CN}_2)]^-$, имеющих размеры (0.801×0.27) нм.

В [11, 12] показано, что наибольшей энергии адсорбции соответствуют поры углеродного адсорбента с размером примерно в ~ 1.6 раза превосходящие размер адсорбируемых молекул. В нашем случае, этому соответствуют поры с размером ~ 1.26 нм в расчете на максимальный размер ионов, что близко к $\langle X_0 \rangle = 1.16$ нм – средней эффективной ширине микропор изученных адсорбентов (табл. 1).

Из табл. 1 следует, что для исследованных углей средняя стандартная характеристическая энергия адсорбции по бензолу, $\langle E_0 \rangle = 21.2$ кДж/моль; средний удельный объем микропор, $\langle W_0 \rangle = 0.34$ см³/г. Эти оценки качественно совпадают с оценками, приведенными в [13–15] для активных углей, используемых в разных вариантах пульпосорбционной технологии.

Близость значений оценки ширины пор и эффективной ширины микропор по методу Дубинина, позволяет сделать вывод о том, что ионы $[\text{Au}(\text{CN}_2)]^-$ наиболее активно и селективно сорбируются в микропорах именно таких активных углей. Здесь уместно отметить, что адсорбция в общем случае зависит не только от характеристической энергии E_0 химического состояния поверхности, ширины микропор X_0 , но и от удельного объема микропор W_0 (2). Поэтому применение адсорбента ДАС, имеющего близкие размеры

микропор $X_0 = 1.28$ нм, но небольшой объем микропор $W_0 = 0.28$ см³/г и малую характеристическую энергию, менее предпочтительно.

Причина, вызывающая проявление селективности сорбции ионов цианидов золота и серебра, может быть связана с повышением плотности ионов цианида золота, связанной с ориентацией адсорбированных ионов в порах оптимальной ширины. Для обоснования этого вывода провели численное моделирование адсорбции методом молекулярной динамики, линейных молекул *n*-пентана, схожих по геометрии и имеющих близкие размеры (0.728×0.49) нм, в щелевидных порах углеродных адсорбентов с шириной микропор 1.1 нм.

Исследована адсорбция единичной молекулы *n*-пентана в щелевидных микропористых углеродных структурах. Численное моделирование проводили в каноническом (N, V, T) ансамбле. Ячейка моделирования, представляла собой куб, с гранями 10 нм, края которого ограничены периодическими граничными условиями. Температура эксперимента составляла 293 К. В вычислениях использовали термостат Андерсена [16]. Для всех систем проводили исследования молекулярно-динамической траектории с временем 2×10^{-9} с. Элементарный шаг интегрирования уравнения движения составил 10^{-15} с. Усреднение параметров системы для обработки результатов численного эксперимента проводили каждые 10^{-12} с. Время достижения равновесных состояний исследованных систем оценивали по изменению полной энергии системы во времени. Оно составляло не более 1×10^{-9} с. Использовали программный пакет *TINKER* [17] и, для уменьшения затрат машинного времени, универсальное атом-атомное силовое поле *OPLSAA* [18], моделирующее общий потенциал взаимодействия.

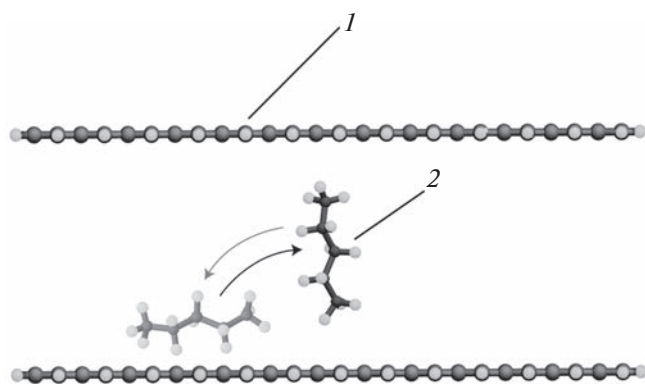


Рис. 3. Ориентация молекулы *n*-пентана в щелевидной графеновой микропоре при 293 К. 1 – графены, темные кружки – атомы углерода на переднем плане, светлые – атомы водорода; 2 – молекула *n*-пентана, темные кружки – атомы углерода, светлые – атомы водорода. Стрелками указаны менее выраженные ориентации *n*-пентана. Преимущественное положение изображено более насыщенным цветом.

Модель адсорбента представляла собой два графена квадратной формы со стороной около 1.5 нм, находящихся на расстоянии друг от друга, равном 1.1 нм при определении по центрам атомов углерода, размещенные в центре ячейки моделирования. Свободные связи атомов углерода на краях графенов были скомпенсированы атомами водорода. В ячейке моделирования вне поры находилась одна молекула *n*-пентана. Для случаев, когда молекула попадала в пору, производился расчет плотности вероятности распределения и ее пространственной ориентации.

Для достижения статистической достоверности определения положения молекул *n*-пентана в графеновой микропоре усредняли результаты расчеты адсорбции из 30 случайных позиций молекулы в ячейке моделирования.

При ширине поры 1.1 нм молекула *n*-пентана преимущественно ориентирована нормально к ее стенкам (рис. 3).

Имеется также вероятность разворота молекулы в плоскость, планарную к стенкам пор. Плотность вероятности ориентации молекулы *n*-пентана в полярных координатах в модельной микропоре представлена на рис. 4.

Как следует из рис. 4, молекула *n*-пентана преимущественно (с вероятностью 73%) располагается в среднем под углом 80.5° относительно слоев графена, образующих пору. Также молекула может располагаться параллельно стенкам пор (графенам) с вероятностью 27%.

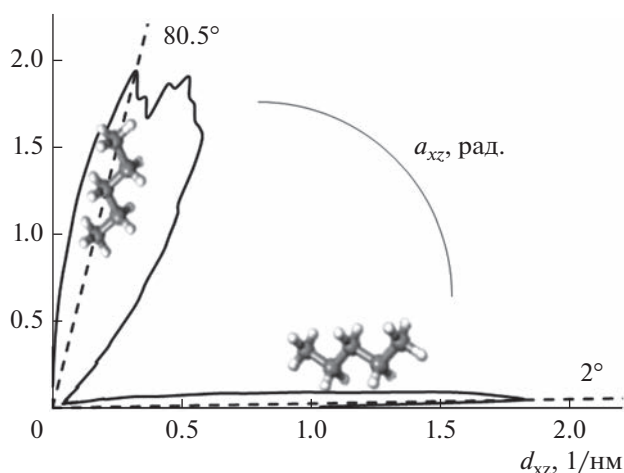


Рис. 4. Плотность вероятности пространственной ориентации *n*-пентана в плоскости *xz* (нормально к стенкам пор) и в плоскости *xу* (планарно к графеновой стенке) в поре шириной 1.1 нм в полярных координатах.

На рис. 5 представлена плотность вероятности расположения молекулы *n*-пентана по оси *z* (ширине поры) в поре шириной 1.1 нм.

Эти выводы подтверждаются также результатами определения плотности вероятности нахождения центра масс молекулы *n*-пентана по ширине поры (ось *z*). Пунктиром указана поверхность поры, отсчитанная по периферической поверхности атомов углерода. Из рис. 5 следует, что наибольшая плотность адсорбированного *n*-пентана характерна для центральной части микропоры. С меньшей вероятностью молекула *n*-пентана

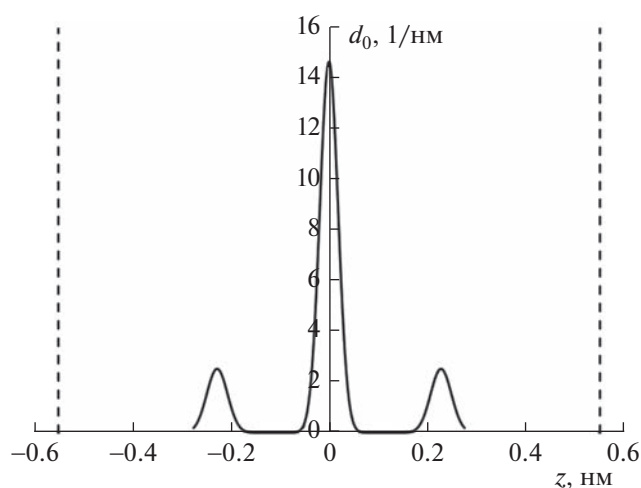


Рис. 5. Плотность вероятности расположения молекулы *n*-пентана по оси *z* (ширине поры) в поре шириной 1.1 нм. Пунктирные линии – границы графеновой микропоры.

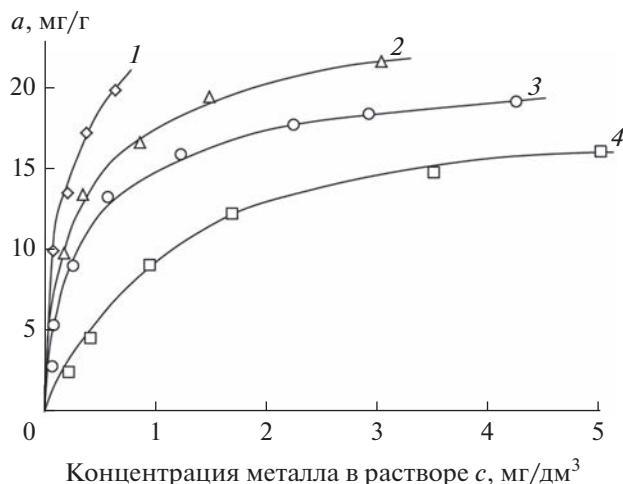


Рис. 6. Зависимость адсорбции золота из индивидуальных цианистых растворов $[\text{Au}(\text{CN}_2)]^-$ углеродными микропористыми адсорбентами при 293 К: 1 – R2515 (Норит); 2 – GW612B (Футамуре N); 3 – ИПИ-Т; 4 – ИГИ-С.

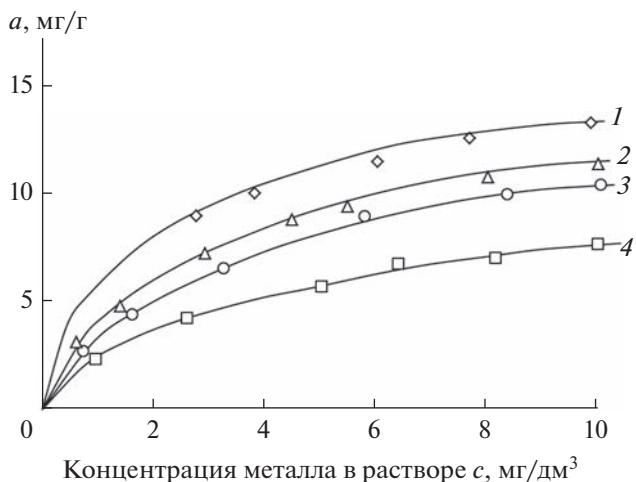


Рис. 7. Зависимость адсорбции серебра из индивидуальных цианистых растворов $[\text{Ag}(\text{CN}_2)]^-$ углеродными микропористыми адсорбентами при 293 К: 1 – R2515 (Норит); 2 – GW612B (Футамуре N); 3 – ИПИ-Т; 4 – ИГИ-С.

может располагаться планарно стенкам микропоры. По аналогии, вероятно такая же ориентация ионов цианида золота приводит к увеличению их числа в единице объема микропор, то есть к увеличению адсорбционной активности углеродного адсорбента.

Отсюда следует, что сорбируемость цианидных комплексов разных металлов на одном и том же адсорбенте должна существенно различаться. На рис. 6–8 представлены изотермы адсорбции $[\text{Au}(\text{CN}_2)]^-$ и $[\text{Ag}(\text{CN}_2)]^-$ на микропористых углеродных адсорбентах, в том числе и на микропористом активном угле GW612B (Футамуре N), структуру, которого обсуждали выше [2].

Повышенная сорбция цианида золота $[\text{Au}(\text{CN}_2)]^-$ по сравнению с цианидом серебра $[\text{Ag}(\text{CN}_2)]^-$ на микропористом углеродном адсорбенте GW612B вероятно обусловлена стерическими соотношениями размеров пор и иона $[\text{Au}(\text{CN}_2)]^-$. В практическом плане это означает, что для увеличения селективности активных углей по конкретному цианиду металла необходимо, чтобы пористая структура адсорбента имела узкое распределение микропор по размерам, соответствующее оптимальному соотношению размера пор и размеров иона цианида. Для иона $[\text{Au}(\text{CN}_2)]^-$ этому соответствуют поры с эффективным размером ~ 1.26 нм.

Этот эффект носит общий характер. В частности, в работах [20, 21] также обнаружены эффекты селективности, обусловленные специфичностью сорбции растворов тория, урана, нептуния и плу-

тония сорбентами, импрегнированными смесью фосфорилподанда кислотного типа и нитрата метилтриоктиламмония.

Таким образом, в заключение можно отметить, что для увеличения сорбции цианида золота $[\text{Au}(\text{CN}_2)]^-$, селективности извлечения, необходимо использовать микропористые углеродные адсорбенты с оптимальной пористой структурой: узким распределением пор по размерам ~ 1.1 – 1.2 нм,

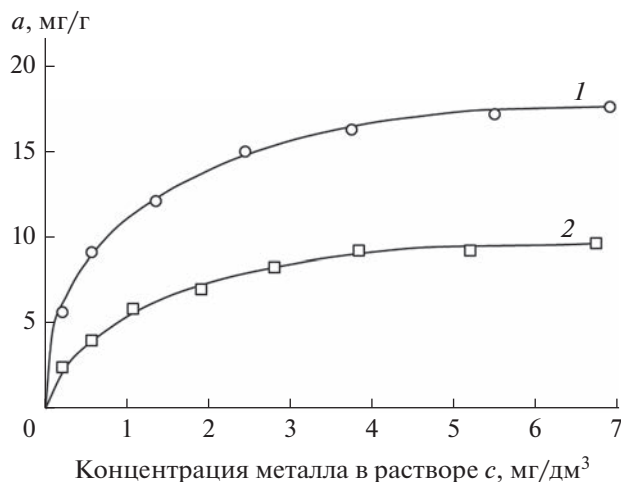


Рис. 8. Зависимость адсорбции золота и серебра из индивидуальных цианистых растворов $[\text{Au}(\text{CN}_2)]^-$ и $[\text{Ag}(\text{CN}_2)]^-$ углеродным микропористым адсорбентом АГ-90 при температуре 293 К: 1 – $[\text{Au}(\text{CN}_2)]^-$; 2 – $[\text{Ag}(\text{CN}_2)]^-$ [19].

соответствующем целевому цианиду и максимально возможным объемом микропор.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Металлургия благородных металлов. Под ред. Чугаева Л.В. 2-е изд. М.: Изд-во "Металлургия", 1987.
2. Леонов С.Б., Елишин В.В., Дударев В.И., Голодков Ю.Э., Ознобихин Л.М. Получение и применение синтетических углеродных сорбентов для извлечения благородных металлов // Из-во ИГТУ, Иркутск, 1997.
3. Меретуков М.А. Активные угли и цианистый процесс. М.: Изд-во "Руда и металлы", 2007.
4. Зеликман А.Н., Вольдман Г.М., Беляевская Л.В. Теория гидрометаллургических процессов. М.: Изд-во "Металлургия", 1983.
5. Картель Н.Т. Адсорбция, адсорбенты и адсорбционные процессы в нанопористых материалах. Сборник материалов. Под ред. Цивадзе А.Ю. М.: Изд-во "Граница", 2011. С. 381–405.
6. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей, М.: Наука, 1972.
7. Школин А.В., Фомкин А.А. // Измерительная техника. 2018. № 4. С. 56–61.
8. Школин А.В., Фомкин А.А., Меньщиков И.Е., Харитонов В.М., Пулин А.Л. Патент РФ 2732199. Стенд для измерения адсорбции газов и паров гравиметрическим методом и способ его эксплуатации.
9. Дубинин М.М. Адсорбция и пористость. М.: Изд-во ВАХЗ, 1972.
10. Дубинин М.М. Сб. Углеродные адсорбенты и их применение в промышленности. М.: Наука, 1983. с. 100–114.
11. Фенелонов В.Б. Пористый углерод. Новосибирск. Изд-во Института катализа СО РАН, 1995.
12. Walker P.L., Austin L.G., Nandi S.P. Chemistry and Physics of Carbon. Marcel Dekker. New York. NY. USA. 1966.
13. Ласкорин Б.Н., Гастева Н.Ю. // Цветные металлы 1992. № 7. С. 21–22.
14. Чернов В.К., Войлошников Г.И., Тихонова О.Н. // В сб. Современное состояние и перспективы развития угольно-сорбционных процессов в гидрометаллургии благородных металлов. Иркутск. Ирриредмет, 1990. С. 25.
15. Мухин В.М., Тарасов А.В., Клушин В.Н. Активные угли России. М.: Изд-во "Металлургия", 2000. С. 352.
16. Andersen H.C. // J. Chem. Phys. 1980. V. 72. P. 2384
17. Rackers J.A., Wang Z., Lu C., Laury M.L., Lagardère L., Schnieders M.J., Piquemal J.P., Ren P., Ponder J.W. // J. Chemical Theory and Computation. 2018. V. 14. № 10. pp. 5273–5289.
18. Jorgensen W.L., Maxwell D.S. Tirado-Rives J. // J. Am. Chem. Soc. 1996. V. 118. P. 11225.
19. Войлошников Г.И. Адсорбционное извлечение золота из цианистых растворов и пульп. Иркутск. Ирриредмет, 1989.
20. Чухланцева Е.В., Усолкин А.Н., Коваленко О.В., Неудачина Л.К., Баулин В.Е., Цивадзе А.Ю. // Аналитика и контроль. 2013. Т. 17. № 2. С. 219.
21. Чухланцева Е.В., Усолкин А.Н., Баулин В.Е., Коваленко О.В., Неудачина Л.К., Цивадзе А.Ю. // Аналитика и контроль. 2013. Т. 17. № 3. С. 314.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 543.544-414

АДСОРБЦИЯ ХОРОШО РАСТВОРИМЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ДИАТОМИТЕ

© 2023 г. Ю. А. Убаськина¹, *, М. Б. Алехина², **

¹ФГБУ “Институт химических реактивов и особо чистых химических веществ
Национального исследовательского центра “Курчатовский институт”,
Богородский Вал, 3, Москва, 107076 Россия

²ФГБОУ ВО “Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева”,
Миусская пл., 9, Москва, 125047 Россия

*e-mail: baseou@yandex.ru

**e-mail: mbalekhina@yandex.ru

Поступила в редакцию 20.09.2022 г.

После доработки 22.12.2022 г.

Принята к публикации 27.12.2022 г.

Изучены адсорбционно-структурные характеристики диатомита и поверхностная плотность заряда диатомита в диапазоне pH раствора 1–14. Обнаружено, что знак заряда поверхности диатомита меняется с положительного (в диапазоне pH 1–5.5) на отрицательный (в диапазоне pH 5.5–14) при pH_{ТНЗ} 5.5. Изучена адсорбция на диатомите хорошо растворимого в воде анионного органического соединения — эозина Н. Обнаружено, что при увеличении pH раствора и при уменьшении величины поверхностной плотности заряда диатомита адсорбция эозина Н на диатомите уменьшается. Предложен вероятный механизм адсорбции анионных органических соединений на диатомите.

DOI: 10.31857/S0044185623700134, EDN: SYGYCE

ВВЕДЕНИЕ

Опал-кристобалитовые породы довольно часто используются для очистки различных жидких сред. Опока, трепел и диатомит относятся к кремнистым осадочным породам, широко распространенным во всем мире. В РФ первое промышленное применение нашла вторичная опал-кристобалитовая порода — опока Зикеевского месторождения (с 1946 г.) [1]. Было установлено, что светлые разности опок имеют более высокую адсорбционную способность, а окремнелые и песчаные разности — более низкую [2]. Зикеевскую и саратовскую опоки успешно применяли для очистки турбинного и солярового масла, нефтепродуктов, при очистке отработанного трансформаторного масла, бензинов [1], для регенерации отработанных автомобильных масел [3]. Описаны разные способы активации и модифицирования опал-кристобалитовых пород с целью улучшения их адсорбционно-структурных характеристик: термические [3, 4], химические [5–8], комбинированные [9–13]. Авторы работы [14] отмечают, что повышение сорбционной активности минералов при термическом, химическом и комбинированном регулировании физико-химических свойств поверхности и пористой структу-

ры природных минеральных сорбентов общеизвестно.

Вместе с тем, необходимо отметить, что опал-кристобалитовые породы, в частности, диатомит, значительно отличаются от глинистых минералов и цеолитов по химическому и минералогическому составу. В связи с этим, успешное модифицирование поверхности природных минеральных сорбентов серной кислотой, применимое для глинистых минералов и цеолитов, описанное в работах [14–16], достаточно эффективно лишь для глинистой составляющей опал-кристобалитовых пород, что отмечено в работах [17–19].

Авторы работ [20–23] указывают на универсальность использования диатомита для адсорбции хорошо растворимых органических соединений: он способен адсорбировать как катионные, так и анионные органические соединения. Авторами работы [22] была изучена адсорбционная способность диатомита по отношению к одному катионному (индотреновому красителю) IY и двум анионным красителям (SB, EBR). Было обнаружено, что при высоких значениях pH значительно лучше адсорбируются катионные красители: IY (117.75 мг/г) > SB (10.11 мг/г) > EBR (5.92 мг/г) [22]. Авторы работы [20] также обнаружили, что величина адсорбции анионных красителей — ре-

активного черного (RB) и реактивного желтого (RY) увеличивалась при понижении pH раствора. Они предположили, что адсорбция красителей на диатомите из водного раствора протекает благодаря кулоновским взаимодействиям между ионами красителей и заряженной поверхностью при низких значениях pH.

Адсорбция органических катионов на диатомите хорошо изучена на примере адсорбции метиленового синего [24–27].

В то же время необходимо отметить, что данные об адсорбции анионных органических соединений на диатомите противоречивы и разрознены.

Авторы работы [28] отмечают отсутствие адсорбции органического анионного соединения — эозина Н из водного раствора на трепеле. В работе [29] сообщается о величине адсорбции эозина Н из водного раствора на диатомите при pH ~ 7.00 (7.67 мг/г диатомита). В работе [30] авторами было установлено, что опока не сорбирует эозин Н, однако после покрытия ее поверхности монослоем молекул ПГМГ-НСI — соединения, являющегося продуктом поликонденсации полигексаметиленгуанидина гидрохлорида с эпихлоргидрином (при значении равновесной величины адсорбции $A = 13.00$ мг/г), создающих положительный заряд поверхности сорбента, величина адсорбции красителя возрастает до 3.50 мг/г. Авторы работы [31] также отметили увеличение адсорбции фенола (слабой органической кислоты) на диатомите после кислотного модифицирования его поверхности раствором серной кислоты, что согласуется с данными работы [16], полученными для монтмориллонита, обработанного растворами серной и фосфорной кислот.

В данной работе рассматривали возможные механизмы адсорбции хорошо растворимых органических соединений на диатомите на примере реактивного красителя — эозина Н.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследований использовали карьерный диатомит Инзенского месторождения. Подготовка диатомита для исследований состояла в следующем. Карьерный диатомит дробили вручную до размеров кусков не более 50 мм, сушили в лабораторной вращающейся печи при 150–200°C в течение 30 мин, затем охлаждали, пропускали через лабораторную щековую дробилку и помещали в лабораторную шаровую мельницу, где измельчали в течение 25 мин до размера частиц 0–100 мкм.

Адсорбционно-структурные свойства порошка диатомита исследовали сорбционным волюметрическим методом с помощью анализатора сорбции газов NOVA 1000e в Научно-исследовательском технологическом институте Ульянов-

ского государственного университета (г. Ульяновск). Дегазацию проводили при температуре 105°C и остаточном давлении 10^{-3} мм рт. ст. в течение 3 часов. После дегазации проводили снятие полных изотерм адсорбции-десорбции азота, для анализа удельной поверхности порошка диатомита использовали многоточечный метод БЭТ (Брунауэра–Эммета–Теллера). Для анализа пористости порошка диатомита использовали модель DFT (англ. density functional theory, теории функционала плотности).

Для определения величины адсорбции эозина Н на диатомите использовали методику, приведенную в стандарте [32]. Для этого в колбы объемом 250 мл помещали по 1 г подготовленного порошка диатомита и добавляли воду с pH 5.38 и буферные растворы с pH 4.01; 5.50; 6.86; 9.18 объемом 20 мл. Так как эозин Н нерастворим в воде при pH < 2, для исследования величины его адсорбции использовали раствор соляной кислоты с pH 2. Перемешивали содержимое колб взбалтыванием и титровали раствором эозина Н с концентрацией 3 мг/мл, приливая по 0.5–1.0 мл. После каждой новой порции раствора эозина Н суспензию перемешивали и затем каплю раствора наносили тонкой стеклянной палочкой на бумажный фильтр. Пока в колбе отсутствовал свободный краситель, на фильтре не обнаруживался ореол. Титрование продолжали до тех пор, пока ореол не становился отчетливо виден на фильтре. Его наличие свидетельствовало об окончании титрования и достижении точки эквивалентности.

Адсорбцию A в миллиграммах красителя на грамм диатомита рассчитывали по формуле (1):

$$A = CV/q, \quad (1)$$

где C — концентрация раствора, мг/мл; V — объем раствора красителя, идущего на титрование, мл; q — навеска исследуемого образца, г.

Ошибка определения составила $11.63 \pm 1.33\%$.

Изменение поверхностной плотности заряда диатомита в зависимости от начального pH водного раствора исследовали следующим образом. В колбы объемом 100 мл помещали по 50 мл 1 М раствора хлорида калия, затем pH растворов в колбах изменяли в диапазоне pH 1–14 путем добавления небольшого количества раствора HCl или NaOH. После этого, измерив начальное значение pH раствора, в каждую колбу добавляли по 10 г подготовленного, как описано выше, порошка диатомита, полученные суспензии тщательно перемешивали, выдерживали в течение 30 мин и измеряли равновесное значение pH суспензии.

Используя полученные данные об изменении рН суспензии, рассчитывали значения поверхностной плотности заряда диатомита по формуле (2):

$$Q = \frac{CN_a V_{\text{р-ра}} q_{\text{р+}}}{m_{\text{диат}} S_{\text{уд}}}, \quad (2)$$

где Q — поверхностная плотность заряда, Кл/м²; $m_{\text{диат}}$ — масса образца диатомита, г; C — концентрация адсорбированных ионов H^+ или OH^- , в зависимости от рН раствора, моль/л; N_a — число Авогадро, моль⁻¹; $V_{\text{р-ра}}$ — объем раствора в пробе, л; $q_{\text{р+}}$ — заряд протона, Кл; $S_{\text{уд}}$ — удельная поверхность, м²/г.

Основы расчета взяты из методики, приведенной в работе [20]. Ошибка определения составила не более 6%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Диатомит — легкая тонкодисперсная пористая опал-кристобалитовая порода, поэтому можно предположить, что основную роль в адсорбции на диатомите играет его пористая структура. Изотерма адсорбции азота на диатомите при 77 К представлена на рис. 1.

Это изотерма IV типа по классификации Брунауэра. Начальный выпуклый участок изотермы указывает на присутствие существенного объема микропор наряду с макро- и мезопорами. В микро- и мезопорах осуществляется моно- и полимолекулярная адсорбция, затем происходит капиллярная конденсация азота в мезопорах, о чем свидетельствует петля гистерезиса.

В инзенском диатомите в объеме сорбирующих пор преобладают мезопоры. Мезопоры занимают объем, равный 0.049 см³/г, что составляет 9.5% от общего объема пор порошка диатомита (0.514 см³/г). Макропоры (поры с радиусом больше 50 нм) занимают объем, равный 0.462 см³/г, что составляет 89.9% от общего объема пор порошка диатомита (0.514 см³/г). Измеренная величина удельной поверхности порошка диатомита составляет 30.34 ± 0.30 м²/г.

По мнению авторов работы [33], гидрофильные адсорбенты, к которым может быть отнесен диатомит, образующие с водой водородные связи, способны сорбировать многоатомные органические молекулы, содержащие функциональные группы, образующими водородные или ион-ионные связи с поверхностью адсорбента. Энергия Н-связи в 2–4 раза превышает энергию дисперсионного взаимодействия адсорбированных молекул с поверхностью, и поэтому адсорбция молекул, возникающая за счет водородной связи, преобладает над адсорбцией молекул, адсорбирующихся только под воздействием дисперсионных сил [33].

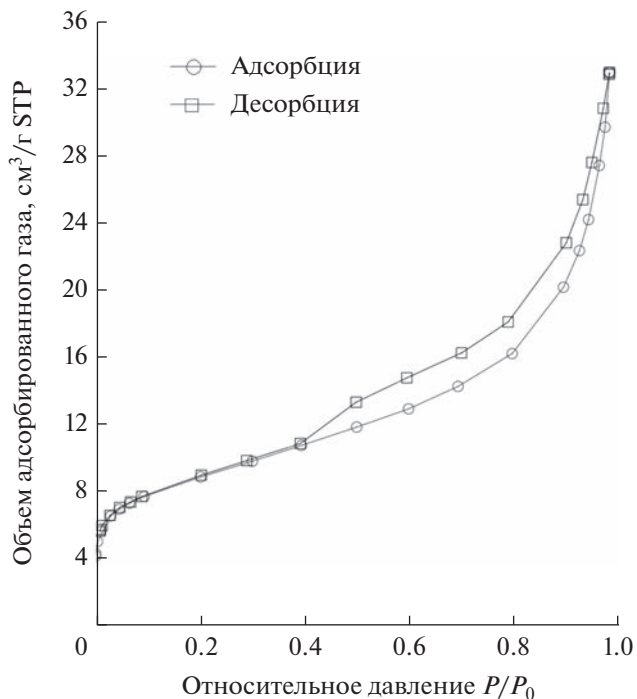


Рис. 1. Изотерма адсорбции азота на диатомите при -196.15°C .

При адсорбции на диатомите хорошо растворимых органических соединений следует предположить, что несмотря на существенный вклад в адсорбцию пористой структуры диатомита (рис. 1), часть крупных молекул хорошо растворимых органических соединений вероятно адсорбируется на поверхности диатомита за счет электростатических сил.

Для исследования вклада электростатических сил в адсорбцию хорошо растворимых органических соединений на диатомите была изучена поверхностная плотность заряда диатомита в диапазоне рН раствора 1–14. Было обнаружено, что знак заряда поверхности диатомита меняется с положительного на отрицательный при рН 5.5 (рН 5.5 — точка нулевого заряда, ТНЗ). При этом поверхность диатомита заряжена положительно в диапазоне рН 1–5.5 и отрицательно в диапазоне рН 5.5–14 (рис. 2). Это согласуется с данными авторов работы [20], которые обнаружили понижение поверхностной плотности заряда поверхности иорданского диатомита при повышении рН раствора: при рН 11 — менее -0.220 Кл/м², при рН 7.4 — -0.060 Кл/м² и при рН 4 — $+0.136$ Кл/м².

Такое изменение поверхностной плотности заряда от рН жидкой фазы может быть обусловлено химическим и минералогическим составом диатомита. Диатомит — опал-кристобалитовая порода, содержание кремнезема в которой может достигать 90 мас. %, содержание глинозема — 15 мас. %, со-

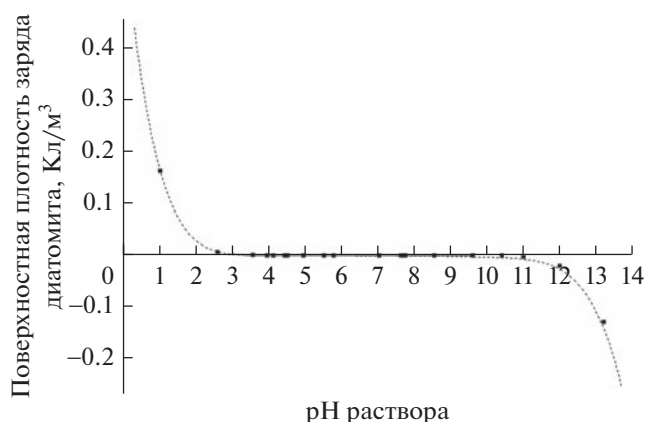


Рис. 2. Изменение поверхностной плотности заряда диатомита от начального значения pH раствора.

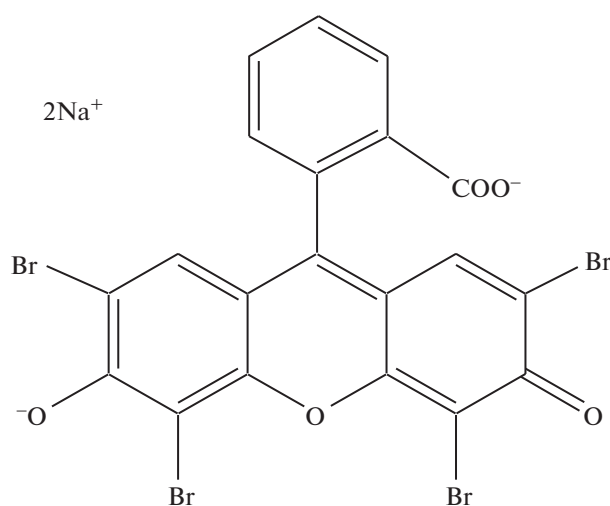


Рис. 3. Структурная формула эозина Н.

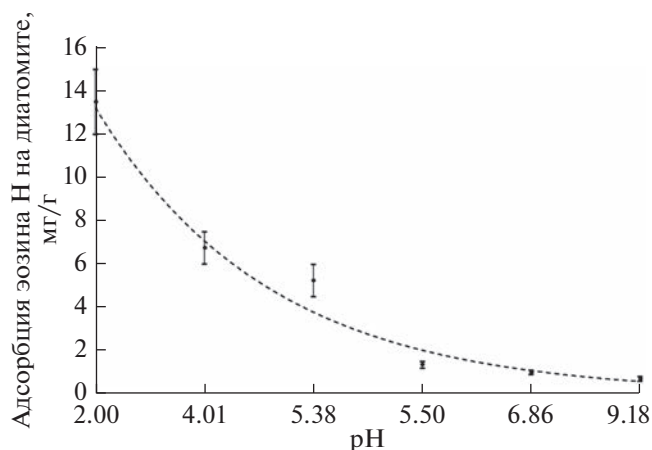


Рис. 4. Изменение величины адсорбции эозина Н из водных растворов на диатомите от pH раствора.

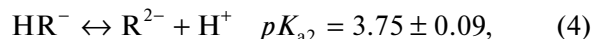
держание оксида железа — 8 мас. % [1]. Также есть породы с высоким содержанием оксида кальция.

Диатомит состоит из трех основных фракций: песчано-алевритовой (примесей кварца, полевого шпата, слюды) (до 25 мас. %), глинистой (минералов группы каолинита, монтмориллонита) (до 35 мас. %) и аморфного кремнезема, представленного панцирями диатомей и глобулами опала (в среднем, 60 мас. %) [34]. Можно предположить, что глинистые минералы, поверхностная плотность заряда которых отрицательна в диапазоне pH 2–12 [35], способствуют адсорбции органических катионов на диатомите, а поверхность кремнезема диатомита может присоединять как протоны, так и гидроксид-ионы, и в связи с этим нести при разных значениях pH водного раствора как положительный, так и отрицательный заряд [36], поэтому на поверхности диатомита могут адсорбироваться как катионные, так и анионные органические соединения, как это показано в работах [20–23].

Была изучена адсорбция на диатомите хорошо растворимого анионного органического соединения — эозина Н.

Эозин Н (2,4,5,7-тетрабромфлуоресцеина динатриевая соль) представляет собой ксантеновый краситель (рис. 3).

Эозин (2,4,5,7-тетрабромфлуоресцеин) — галогенпроизводное флуоресцеина, слабая органическая кислота со следующими значениями pK_a [37]:



где R — 2-(2,4,5,7-тетрабromo-6-оксидо-3-оксо-3H-ксантол-9-ил) бензоат (анион 2,4,5,7-тетрабромфлуоресцеина).

Данные о его адсорбции на гранулированном хитозане [38] и на растительном сырье [39] позволяют сделать вывод о том, что величина адсорбции эозина Н зависит от pH водного раствора: максимум величины адсорбции приходится на pH 4 (для хитозана) [38] и pH 3 (для растительного сырья) [39].

Было обнаружено, что при увеличении pH раствора величина адсорбции эозина Н на диатомите снижается (рис. 4).

Как можно заметить на рис. 4, при pH 2 наибольшее значение величины адсорбции эозина Н (13.50 ± 1.50 мг/г) на диатомите достигается в отсутствие конкуренции с гидроксид-ионами и ацетат-анионами буферного раствора (pK_a уксусной кислоты $4.76 > pK_a$ эозина Н, см. уравнения (3), (4)) за счет электростатического взаимодействия аниона 2,4,5,7-тетрабромфлуоресцеина с положительно заряженной кислотно-модифицированной поверхностью кремнезема диатомита.

Таблица 1. Зависимость адсорбции эозина Н от поверхностной плотности заряда диатомита

рН раствора	Поверхностная плотность заряда диатомита, Кл/м ²	Адсорбция эозина Н на диатомите, мг/г					
		$\bar{x}$	$\pm\Delta$	s	лимиты		N
					min	max	
2.00	6.50×10^{-2}	13.50	1.50	2.12	12.00	15.00	2
4.01	2.75×10^{-4}	6.75	0.75	1.06	6.00	7.50	2
5.38	4.99×10^{-6}	5.25	0.75	1.06	4.50	6.00	2
5.50	-1.47×10^{-9}	1.35	0.15	0.21	1.20	1.50	2
6.86	-2.22×10^{-7}	1.00	0.10	0.14	0.90	1.10	2
9.18	-6.93×10^{-5}	0.70	0.10	0.14	0.60	0.80	2

Это согласуется с данными авторов работ [40, 41], в которых было показано, что максимальная величина адсорбции для анионных красителей из водного раствора на диатомите может быть достигнута при рН 2. При более высоких значениях рН величина адсорбции эозина Н вероятно снижается вследствие высокой конкуренции с гидроксид-анионами и отрицательного заряда поверхности диатомита (поверхностная плотность заряда диатомита Инзенского месторождения, как можно заметить на рис. 2, при рН 13 составляет -0.110 Кл/м²).

Полученные экспериментальные данные позволяют сделать вывод, что электростатические взаимодействия вносят существенный вклад в адсорбцию анионов органических соединений из водных растворов. Величина адсорбции эозина Н максимальна при небольших значениях рН, когда заряд поверхности диатомита положителен. Можно также предположить, что та часть адсорбции анионов органических соединений из водных растворов на диатомите, которая происходит за счет электростатических взаимодействий, протекает в две стадии: сначала происходит кислотное модифицирование поверхности диатомита за счет протонов, адсорбируемых из растворов с низким значением рН, затем к модифицированной поверхности притягиваются анионы органических соединений.

На основании данных об изменении поверхностной плотности заряда диатомита от начального рН раствора, приведенных на рис. 1, и данных об изменении величины адсорбции эозина Н из водных растворов на диатомите от рН раствора, приведенных на рис. 3, была рассмотрена зависимость величины адсорбции эозина Н на диатомите от поверхностной плотности заряда диатомита. Данные приведены в табл. 1.

Анализ данных, приведенных в табл. 1, показывает, что с уменьшением поверхностной плотности заряда диатомита адсорбция эозина Н на

поверхности диатомита снижается (коэффициент Пирсона $r = 0.866 \pm 0.003$, $p < 0.001$, $N = 18$).

Можно сделать вывод, что в результате кислотного модифицирования поверхности диатомита увеличивается ее положительный заряд, а, следовательно, и величина адсорбции анионов органических соединений.

Работа выполнена при поддержке НИЦ “Курчатовский институт”. Аналитические исследования выполнены с использованием научного оборудования ЦКП НИЦ “Курчатовский институт” – ИРЕА при финансовой поддержке проекта Российской Федерацией в лице Минобрнауки России, Соглашение № 075-15-2022-1157 от 16.08.2022.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение адсорбции хорошо растворимых органических соединений на диатомите, в частности, органических анионов показывает, что диатомит, который может быть отнесен к мезопористым сорбентам, может активно использоваться для очистки различных жидких сред от анионных органических соединений после кислотного модифицирования его поверхности, так как его поверхность несет положительный заряд при низких значениях рН. Эту закономерность подтверждают изменение адсорбции эозина Н от рН раствора: максимальное значение адсорбции эозина Н на диатомите (13.50 ± 1.50 мг/г) достигается при рН 2, а также снижение адсорбции эозина Н на диатомите при уменьшении поверхностной плотности заряда диатомита.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кремнистые породы СССР / Отв. ред. Дистанов У.Г. Казань: Татарское кн. изд-во, 1976. 412 с.
2. Шустина В.П. // Нефтяное хозяйство. 1937. № 1. С. 67–69.

3. Грязев И.Н., Карякин В.Я. // Труды Саратовского автомобильно-дорожного института. 1957. № 15. С. 18–25.
4. Ткаченко Т.В. О возможности применения природных сорбентов Дальнего Востока в масложировой промышленности. В сб. Природные сорбенты: [Материалы Сессии] / АН СССР. Науч. совет по синтезу, изучению и применению адсорбентов; [Отв. ред. проф. д-р хим. наук Быков В.Т.]. М.: Наука, 1967. С. 196–202.
5. Дистанов У.Г. Сырьевая база кремнистых пород СССР и их использование в народном хозяйстве / Под редакцией Петрова В.П. М.: Недра, 1976. 104 с.
6. Романова О.А., Бузаева М.В., Климов Е.С. // Успехи современного естествознания. 2009. № 3. С. 52–52.
7. Патент Молдовы № 3973. Datsko T., Zelentsov V., Dvornikova E. Process for obtaining a sorbent on base of diatomite for purification from fluorine ions. Заявка: MD 20080000282, заявл. 24.11.2008. Оpubл. 30.11.2009. 5 с.
8. Дацко Т.Я., Зеленцов В.И., Дворникова Е.Е. // Электронная обработка материалов. 2011. Т. 47. № 6. С. 59–68.
9. Стрыженко А.А. Совершенствование технологии адсорбционной рафинации растительных масел. Дис. ... канд. техн. наук. Краснодар: КубГТУ, 2015. 144 с.
10. Пономарев В.В. Технология адсорбентов для очистки растительных масел на основе диатомита и бентонита Ростовской области. Дис. ... канд. техн. наук. Новочеркасск: ЮРГТУ (НПИ), 2010. 146 с.
11. Baláz P., Gemeriova E. // Chemical Papers. 1980. V. 34. № 4. P. 473–479.
12. Alyosef H.A., Ibrahim S., Welscher J. et al. // International J. Mineral Processing. 2014. V. 132. P. 17–25.
13. Максатова А.М., Везенцев А.И., Михайлюкова М.О. и др. // Вестник современных исследований. 2017. № 7(1). С. 162–169.
14. Бельчинская Л.И., Ходосова Н.А., Стрельникова О.Ю. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2015. Т. 51. № 5. С. 487–487.
15. Ходосова Н.А., Стрельникова О.Ю., Бельчинская Л.И. и др. // Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения. 2016. № 1. С. 34–41.
16. Бельчинская Л.И., Бондаренко А.В., Козлов К.А. // Экология и промышленность России. 2007. № 03. С. 10–11.
17. Пугачева С.В. Адсорбенты на основе диатомита и бентонита Ростовской области для регенерации нефтяных масел. Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Новочеркасск: ЮРГТУ (НПИ), 2002. 15 с.
18. Природные сорбенты СССР / Под ред. Дистанова У.Г. М.: Недра, 1990. 208 с.
19. Мдивнишвили О.М. Кристаллохимические основы регулирования свойств природных сорбентов. Тбилиси: Кавказский институт минерального сырья им. А.А. Твалчредидзе, 1983. 268 с.
20. Al-Ghouti M.A., Khraisheh M.A.M., Allen S.J. et al. // J. Environmental Management. 2003. V. 69. № 3. P. 229–238.
21. Khraisheh M.A.M., Al-Ghouti M.A., Allen S.J. et al. // Water environment research. 2004. V. 76. № 7. P. 2655–2663.
22. Erdem E., Çölgeçen G., Donat R. // J. Colloid and Interface Science. 2005. V. 282. № 2. P. 314–319.
23. Al-Ghouti M., Khraisheh M.A.M., Ahmad M.N.M. et al. // J. Colloid and Interface Science. 2005. V. 287. № 1. P. 6–13.
24. Shawabkeh R.A., Tutunji M.F. // Applied Clay Science. 2003. V. 24. № 1–2. P. 111–120.
25. Al-Qodah Z., Lafi W.K., Al-Anber Z. et al. // Desalination. 2007. V. 217. №. 1–3. P. 212–224.
26. Al-Ghouti M.A., Khraisheh M.A., Ahmad M.N. et al. // J. hazardous materials. 2009. V. 165. № 1–3. P. 589–598.
27. Zhang J., Ping Q., Niu M. et al. // Applied Clay Science. 2013. V. 83. P. 12–16.
28. Юрмазова Т.А., Шахова Н.Б., Хоанг Ч.Т. и др. // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2018. Т. 329. № 5. С. 125–134.
29. Yu H., Fugetsu B.A. // J. Hazardous Materials. 2010. V. 177. № 1–3. P. 138–145.
30. Меркушина К.В., Родионов А.И., Каменчук И.Н. и др. // Успехи в химии и химической технологии. 2008. Т. 22. № 13(93). С. 60–63.
31. Balaska A., Meradi H., Hamouda A. et al. Study of the modification of the diatomite surface by chemical activation for a practical application // Conférence Internationale sur le Soudage, le CND et l'Industrie des Métaux, IC-WNDT-MI'10-Oran. 2010. P. 1–11.
32. ГОСТ 30036.2-93. Каолин обогащенный. Метод определения показателя адсорбции. М.: Издательство стандартов, 1994. 7 с.
33. Когановский А.М., Клименко Н.А., Левченко Т.М. и др. Адсорбция органических веществ из воды. Л.: Химия, 1990. 256 с.
34. Убаськина Ю.А., Арсентьев И.В., Фетюхина Е.Г. Исследование минералогического состава диатомита для его безопасной добычи и применения в промышленности // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2016. № 1. С. 128–132.
35. Duc M., Gaboriaud F., Thomas F. Sensitivity of the acid-base properties of clays to the methods of preparation and Measurement: 1. Literature review // J. Colloid and interface science. 2005. V. 289. № 1. P. 139–147.
36. Júnior J.A.A., Baldo J.B. // New J. Glass and Ceramics. 2014. V. 4. № 02. P. 29–37.
37. Мчедлов-Петросян Н.О. // Вісник Харківського національного університету. 2004. № 626. Хімія. Вип. 11 (34). С. 221–312.
38. Chatterjee S., Chatterjee S., Chatterjee B.P. et al. // J. colloid and interface science. 2005. V. 288. № 1. P. 30–35.
39. Ugbe F.A., Ikudayisi V.A. // Waste Manag. 2017. V. 2. P. 5–11.
40. Zhaolun W., Yuxiang Y., Xuping Q. et al. // Environmental Chemistry Letters. 2005. V. 3. № 1. P. 33–37.
41. Badii K., Ardejani F.D., Saberi M.A. et al. Adsorption of Acid blue 25 dye on diatomite in aqueous solutions // Indian J. Chemical Technology. 2010. V. 17. P. 7–16.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 544.777:536.6

ДСК ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТАХ ЭТИЛЦЕЛЛЮЛОЗА/БЕНТОНИТ

© 2023 г. А. В. Носков¹ *, О. В. Алексеева¹, С. С. Гусейнов¹

¹Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, ул. Академическая, 1, Иваново, 153045 Россия

*e-mail: avn@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 28.01.2022 г.

После доработки 10.02.2022 г.

Принята к публикации 24.02.2022 г.

Методом механического диспергирования проведена модификация этилцеллюлозы частицами бентонитовой глины. Полученные композиционные пленочные материалы этилцеллюлоза/бентонит охарактеризованы методами оптической микроскопии и дифракции рентгеновских лучей. С помощью дифференциальной сканирующей калориметрии исследовано термическое поведение полученных пленок и порошка исходного полимера. Установлено, что введение бентонита приводит к снижению характеристических температур стеклования и плавления полимерного материала.

Ключевые слова: композиты, этилцеллюлоза, бентонит, дифференциальная сканирующая калориметрия, температура стеклования, плавление

DOI: 10.31857/S0044185623700286, **EDN:** SZURNK

ВВЕДЕНИЕ

Важнейшая задача современного полимерного материаловедения — разработка и совершенствование методов синтеза новых многофункциональных материалов и исследование их физико-химических свойств с целью практического использования в различных областях. Эффективным способом получения таких материалов является модификация полимерной матрицы путем введения наполнителей. Подобные композиты могут обладать улучшенными механическими, электрическими, антимикробными свойствами и найти применение во многих отраслях промышленности в качестве сенсоров, сорбентов, катализаторов и мембран, а также в биохимии и медицине [1–4]. В литературе имеются многочисленные публикации, посвященные различным типам наполнителей и различным методам модификации полимеров [5–12].

В настоящее время наблюдается значительный интерес исследователей к композиционным материалам, содержащим в качестве наполнителей слоистые алюмосиликаты, такие как монтмориллонитовые (ММТ) и бентонитовые (не менее 70% ММТ) породы глин [13–16]. Эти смектиты характеризуются пластинчатой структурой, обеспечивающей высокую удельную площадь поверхности, и способностью замещать обменные катионы (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) на катионы других металлов и органические ионы [17, 18], что обуславливает их высокую адсорбционную активность по отношению к различным соединениям.

Одним из природных полимеров, широко используемых для получения композитов, является этилцеллюлоза (ЭЦ) — линейный полисахарид из семейства полусинтетических производных целлюлозы. Это недорогой, инертный, нерастворимый в воде, гидрофобный полимер, который характеризуется высокой биосовместимостью и биоразлагаемостью, что открывает широкие перспективы для его применения в пищевых, косметических, биомедицинских и фармацевтических технологиях [19–21]. Однако во многих областях для эффективного использования этилцеллюлозы необходимо учитывать особенности переработки и эксплуатации при повышенных температурах. Поэтому исследование закономерностей термического поведения этого полимера и материалов на его основе является актуальной задачей, решение которой имеет большое прикладное значение.

Широко распространенным методом физико-химического анализа, который используется для исследования свойств полимеров и полимерных композитов, является дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Этот метод позволяет установить характеристические температуры фазовых и релаксационных переходов (таких как стеклование, плавление, кристаллизация) в исследуемых системах, а также их зависимости от природы материала и факторов внешнего воздействия. Данная информация необходима для расчетов режимов эксплуатации изделий из соответствующих материалов и особенно важна для целлюлозных соединений, которые характеризуются жесткими межцепочечными водородными связями.

ми и, как следствие, высокой температурой стеклования и хрупкостью получаемых пленок, что ограничивает возможности их практического применения.

В настоящей работе были получены и охарактеризованы образцы композиционных пленок этилцеллюлоза/бентонит (ЭЦ/бент) с концентрацией глинистого минерала в интервале 0–7 мас. %. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии было изучено термическое поведение полученных материалов в температурном диапазоне от 25 до 210°C.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследований были выбраны порошок этилцеллюлозы и композиционные пленки этилцеллюлоза/бентонит с различной концентрацией наполнителя. Были использованы: этилцеллюлоза (Hercules, США) $[C_6H_7O_2(OH)_{3-x}(OC_2H_5)_x]_n$ с концентрацией этильных групп 48%, степенью замещения 2.8 и динамической вязкостью 7 сП; бентонит (Sigma-Aldrich, США); толуол (ХЧ, Acros Organics, Бельгия).

Композиты этилцеллюлоза/бентонит были получены методом механического диспергирования частиц глины в матрице полимера. Для этого готовили растворы ЭЦ в толуоле (5 мас. % полимера), содержащие бентонит в необходимых пропорциях. Далее полученные растворы перемешивали на магнитной мешалке со скоростью 180 об./мин в течение 72 ч до получения однородного геля. Для формирования пленок приготовленные растворы поливали на стеклянную подложку и высушивали под вакуумом при комнатной температуре. По этой процедуре были получены композиционные пленки этилцеллюлоза/бентонит с концентрацией наполнителя 0–7 мас. % и толщиной 40–50 мкм.

Морфология поверхности пленок была изучена с помощью оптической микроскопии (цифровой микроскоп DMBA 310 (Motic, Spain)). Для оценки кристаллической структуры синтезированных материалов был использован рентгеновский дифрактометр ДРОН–УМ1 (Россия): излучение $CuK\alpha$; $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$.

Исследования термического поведения пленок исходной этилцеллюлозы и бентонитсодержащих композитов проводили с помощью дифференциального сканирующего калориметра DSC 204 F1 (Netzsch, Germany). Перед измерениями пленки были высушены в вакууме при 40°C в течение 4 ч. Образцы диаметром 5 мм помещали в запрессованный алюминиевый тигель с проколотой крышкой. Масса пленок составляла 3–4 мг.

ДСК измерения проводили в токе аргона (40 мл/мин) по следующей схеме. Первый этап: нагрев от комнатной температуры до 160°C и охлаждение до 10°C со скоростью 10 град/мин с целью удаления летучих веществ из полимера. Второй этап: нагрев до 20°C; изотермический ре-

жим при 20°C в течение 5 мин; нагрев до 210°C со скоростью 10 град/мин. Образцом сравнения был пустой алюминиевый тигель. Значения характеристических температур получены на основе данных второго нагрева. Измерения проводили относительно базовой линии, полученной для двух пустых тиглей при аналогичной программе нагрева. Для каждого образца было проведено пять параллельных ДСК измерений. Калибровка калориметра была выполнена в соответствии с работой [22] измерением температур и тепловых эффектов фазовых переходов для 11 стандартных веществ в интервале от –86 до +476°C.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Морфология поверхности пленок исходной ЭЦ и композита ЭЦ/бентонит была исследована методом оптической микроскопии. Как видно из рис. 1а, немодифицированный полимер имеет однородную поверхность, без каких-либо характерных изъянов. В пленке композита наблюдаются частицы наполнителя разного размера и формы, распределенные достаточно равномерно (рис. 1б).

Для исследования кристаллической структуры исследуемых материалов использовался метод дифракции рентгеновских лучей. Как видно из рис. 2, на дифрактограммах исходной ЭЦ пленки и композитов ЭЦ/бентонит наблюдаются широкие гало с максимумами около $2\theta = 10^\circ$ и 20° , что указывает на аморфную природу этих материалов. Согласно [23], по положению первого (наиболее интенсивного) максимума может быть рассчитано межцепное расстояние (R) в полимерном материале:

$$R = \frac{5\lambda}{8 \sin \theta_0}. \quad (1)$$

Данные, полученные с использованием формулы (1), приведены в табл. 1. Отметим, что значение R , найденное для немодифицированной ЭЦ (1.123 нм), хорошо согласуется с полученным в [24] (1.130 нм). Как видно из табл. 1, для исходного полимера межцепное расстояние меньше, чем для композитов, т.е. полимерные цепи в ЭЦ расположены ближе и компактнее. Однако зависимость межцепного расстояния от концентрации бентонита в композите немонотонна, что может быть связано со сложным характером взаимодействий между глиной и полимерными цепями. Интересно отметить, что аналогичная немонотонная зависимость наблюдалась также для композитов натуральный каучук/органоглина [25].

Кривые ДСК для порошка ЭЦ, а также для пленок ЭЦ и композитов ЭЦ/бентонит, полученные при первом нагреве, приведены на рис. 3. Как видно, в случае порошка полимера на термограмме в температурном интервале 125–145°C наблюдается ступень в сторону эндотермического эффекта. Тогда как для пленок при таких температурах наблюдается эндотермический пик, ко-

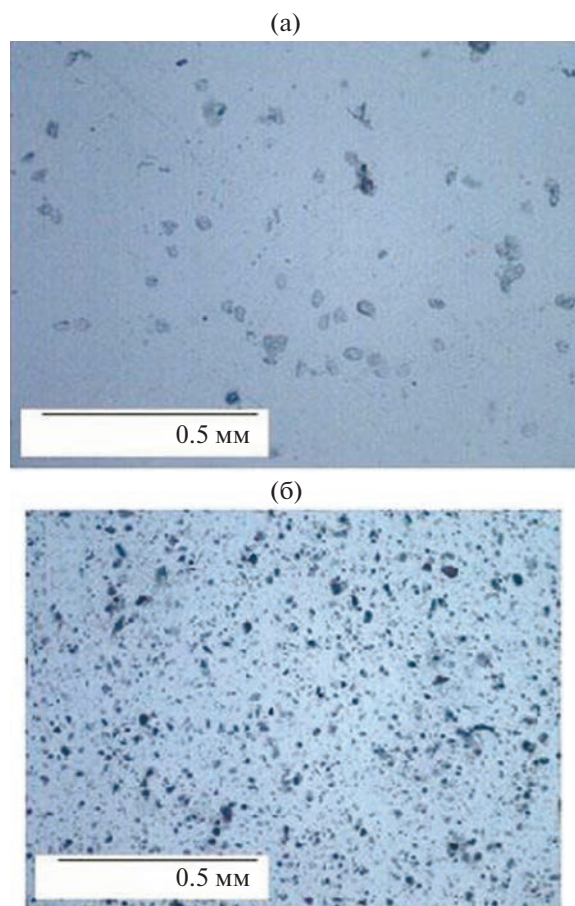


Рис. 1. Оптические микрофотографии поверхности ЭЦ (а); композита ЭЦ + 5% бент (б).

торый с ростом температуры сменяется экзотермическим. Можно предположить, что такое различие в термическом поведении образцов связано с процессом удаления остатков растворителя из пленок при нагревании. При этом, по-видимому, увеличивается кристалличность материала, и взаимодействие молекул ЭЦ и бентонита с растворителем “заменяется” на взаимодействия ЭЦ–ЭЦ и ЭЦ–бентонит.

На рис. 4 представлены ДСК кривые, полученные при втором нагреве. В этом случае упомянутый излом на термограмме наблюдается для всех изученных материалов (как для порошка, так и для пленок) и может быть связан с релаксационным переходом из стеклообразного состояния в

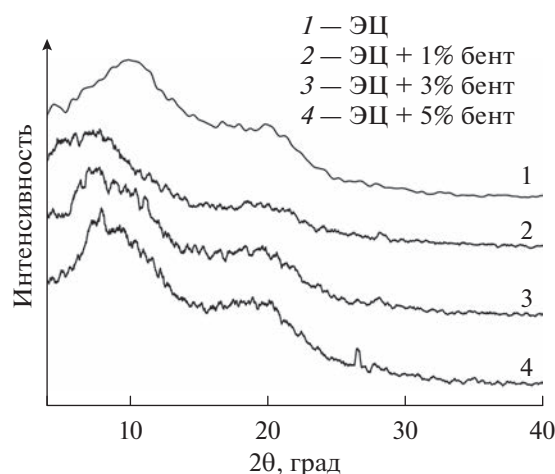


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы пленок ЭЦ и пленочных композитов ЭЦ/бентонит.

высокоэластическое. Для характеристики наблюдаемых релаксационных переходов были выбраны следующие параметры:

$T_{lg, 2g}$ – температуры начала и конца перехода, определенные методом пересечения касательных;

$\Delta T_g = T_{2g} - T_{lg}$ – температурный интервал, в котором происходит релаксационный переход;

$\bar{T}_g$ – средняя температура перехода;

T_g – температура перегиба кривой ДСК, принятая за температуру стеклования¹;

ΔC_p – изменение удельной теплоемкости при релаксационном переходе.

Значения характеристических параметров релаксационного перехода для исследованных материалов, определенные из второго нагрева, приведены в табл. 2. Полученные значения T_g для порошка ЭЦ хорошо согласуются с данными, представленными в литературе [26, 27]. Как видно из табл. 2, температура стеклования для порошкообразного полимера более чем на 20°C превышает соответствующее значение для пленки ЭЦ. Кроме того, порошок ЭЦ характеризуется более низкими (по сравнению с пленками немодифицированной ЭЦ и композитов ЭЦ/бентонит) значениями изменения удельной теплоемкости ΔC_p и более узким температурным интервалом, при котором происходит релаксационный переход.

Табл. 2 показывает, что в случае пленок немодифицированного полимера температура стеклования составляет 114.2°C, тогда как в композитах наблюдаются более высокие значения T_g (в интервале 117.5–131.9°C). Выявленный эффект свя-

Таблица 1. Влияние концентрации наполнителя на межцепное расстояние в композитах ЭЦ/бентонит

Концентрация бентонита, мас. %	$2\theta_0$, град	R , нм
0	9.83	1.123
1	7.70	1.435
3	8.90	1.240
5	9.30	1.187

¹ В ряде публикаций, например, в книге [Бартенев Г.М., Френкель С.Я. Физика полимеров. Л.: Химия, 1992. 432 с.] аналогичный параметр называется температурой размягчения.

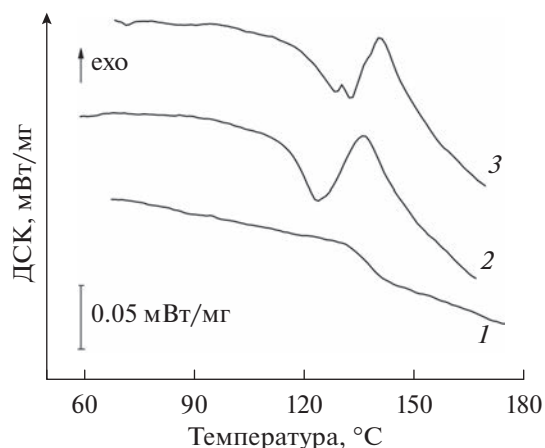


Рис. 3. Кривые ДСК (первый нагрев): 1 – порошок ЭЦ; 2 – пленка ЭЦ; 3 – пленочный композит ЭЦ + 1% бент.

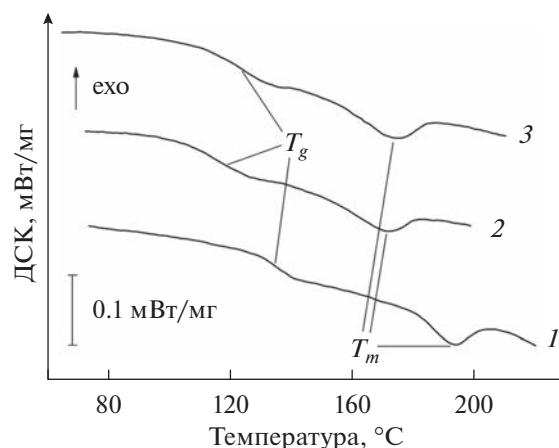


Рис. 4. Кривые ДСК (второй нагрев): 1 – порошок ЭЦ; 2 – пленка ЭЦ; 3 – пленочный композит ЭЦ + 1% бент.

зан со снижением подвижности сегментов полимерных цепей в результате их взаимодействия с бентонитом. Это уменьшение подвижности сегментов, по-видимому, носит локальный характер и имеет место вблизи частиц глины.

Рис. 4 также демонстрирует наличие эндотермических пиков на ДСК кривых, соответствующих плавлению исследуемых материалов, что свидетельствует о присутствии кристаллической фазы в этих соединениях [28]. В табл. 3 приведены характеристические температуры эндотерми-

ческого процесса: $T_{1m, 2m}$ – температуры начала и конца фазового перехода, определенные методом пересечения касательных; $\Delta T_m = T_{2m} - T_{1m}$ – температурный интервал, в котором происходит плавление; T_m – температура максимума эндотермического процесса. Анализ полученных результатов показал, что температура начала плавления (T_{1m}) для порошка ЭЦ на 20–35°C выше по сравнению с пленками. Аналогичные тенденции наблюдаются и для других характеристических температур фазового перехода (T_m и T_{2m}). Кроме того,

Таблица 2. Параметры релаксационного перехода из стеклообразного состояния в высокоэластическое для композитов ЭЦ/бентонит с различной концентрацией наполнителя

Концентрация бентонита, мас. %	$T_{lg}, ^\circ\text{C}$	$\bar{T}_g, ^\circ\text{C}$	$T_g, ^\circ\text{C}$	$T_{2g}, ^\circ\text{C}$	$\Delta T_g, ^\circ\text{C}$	$\Delta C_p, \text{Дж}/(\text{г К})$
0	104.2	114.0	114.2	125.5	21.3	0.233
0.5	114.8	122.0	131.9	134.0	19.2	0.302
1.0	114.9	125.2	125.0	132.7	17.8	0.199
3.0	119.9	127.2	127.5	132.7	12.8	0.182
5.0	109.1	117.4	117.5	127.7	22.6	0.234
7.0	112.5	122.1	123.6	128.9	16.4	0.156
Порошок ЭЦ	129.1	134.6	134.7	140.3	11.2	0.142

* Приведенные значения получены усреднением данных трех параллельных опытов.

Таблица 3. Характеристические температуры эндотермического пика для композитов ЭЦ/бентонит с различной концентрацией наполнителя

Концентрация бентонита, мас. %	$T_{1m}, ^\circ\text{C}$	$T_m, ^\circ\text{C}$	$T_{2m}, ^\circ\text{C}$	$\Delta T_m, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_m, \text{Дж}/\text{г}$
0	146.7	172.2	180.9	34.2	3.96
0.5	157.5	176.3	186.6	29.1	4.24
1.0	159.2	175.8	185.3	26.1	2.73
3.0	156.3	176.3	185.9	29.6	3.68
5.0	147.2	172.6	183.1	35.9	3.63
7.0	147.8	174.1	183.0	35.0	4.02
Порошок ЭЦ	181.2	194.1	201.8	20.6	1.99

* Приведенные значения получены усреднением данных трех параллельных опытов.

температурный интервал ΔT_m , как и в случае стеклования, заметно уже для порошкообразного полимера по сравнению с пленочными материалами. Отметим, что в случае пленок ЭЦ полученное значение температуры максимума эндотермического процесса (172.2°C) близко к найденному в работе [28] (169.6°C). Значения энтальпии плавления (ΔH_m) исследуемых материалов были определены по площади под соответствующим пиком. При этом учитывалась массовая доля полимера в композите и убыль массы при первом нагреве. Как видно из табл. 3, величина ΔH_m , установленная для порошка ЭЦ, значительно ниже по сравнению с аналогичными значениями для полимерной составляющей пленочных композитов. Это отражает изменение энергии межмолекулярного взаимодействия при переходе от порошкового материала к пленочным.

Таким образом, как температура стеклования, так и температура плавления порошка ЭЦ превосходят соответствующие значения для пленочных материалов. Это вполне согласуется с высказанным в [29] предположением о существовании определенной связи между характеристическими параметрами фазовых переходов. Для проверки этого предположения в настоящей работе был проведен анализ данных, приведенных в табл. 2 и 3, и установлено, что для исследованных этилцеллюлозных материалов значения характеристических температур (T_g , К) и (T_m , К) связаны линейным соотношением:

$$T_g = AT_m, \quad (2)$$

где коэффициент пропорциональности A принимает значения в интервале 0.87–0.90. Это соотношение аналогично правилу Кауцмана–Бойера–Бимена [27–29], которое было сформулировано на основании выводов о сходном характере температурных зависимостей различных теплофизических величин.

Полученные данные свидетельствуют о том, что модификация этилцеллюлозы частицами бентонита не нарушает предложенную для чистых полимеров гипотезу об определенной общности кинетических (стеклование) и фазовых (плавление) переходов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе методом механического диспергирования частиц бентонита в матрице этилцеллюлозы получены пленочные композиты этилцеллюлоза/бентонит. Установлено, что синтезированные пленочные композиты характеризуются более низкими (по сравнению с порошкообразной ЭЦ) значениями температур стеклования и плавления. Показана возможность регулирования термического поведения композитов путем модификации полимера слоистым силикатом, что может привести к расширению областей применения материала. Полученные данные необхо-

димо учитывать при расчетах тепловых режимов эксплуатации изделий на основе этилцеллюлозы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алексеева О.В., Рудин В.Н., Мелихов И.В. и др. // Докл. АН. 2008. Т. 422. № 6. С. 771.
2. Alekseeva O.V., Bagrovskaya N.A., Noskov A.V. // Arab. J. Chem. 2018. V. 11. № 7. P. 1160.
3. Hwu J.M., Jiang G.J., Gao Z.M. et al. // J. Appl. Polym. Sci. 2002. V. 83. № 8. P. 1702.
4. Yang F., Nelson G.L. // Polym. Advan. Technol. 2006. V. 17. № 4. P. 320.
5. Ayatollahi M.R., Shadlou S., Shokrieh M.M. // Compos. Struc. 2011. V. 93. № 9. P. 2250.
6. Chen K., Wilkie C.A., Vyazovkin S. // J. Phys. Chem. B. 2007. V. 111. № 44. P. 12685.
7. Burnside S.D., Giannelis E.P. // J. Polym. Sci. Pol. Phys. 2000. V. 38. № 12. P. 1595.
8. Kontou E., Niaounakis M. // Polymer 2006. V. 47. № 4. P. 1267.
9. Alekseeva O.V., Rodionova A.N., Bagrovskaya N.A. et al. // J. Chemistry 2017. V. 2017. Article ID 1603937.
10. Алексеева О.В., Баранников В.П., Багровская Н.А., Носков А.В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2013. Т. 49. № 2. С. 211.
11. Алексеева О.В., Смирнова Д.Н., Носков А.В., Шупко М.Н., Агафонов А.В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2022. Т. 58. № 2. С. 176–182.
12. Алексеева О.В., Носков А.В., Гусейнов С.С., Агафонов А.В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2022. Т. 58. № 4. С. 393–397.
13. Bergaya F., Theng B.K.G., Lagaly G. Handbook of Clay Science. V. 1. Amsterdam: Elsevier Ltd, 2006.
14. Gil A., Korili S.A., Vicente M.A. // Catal. Rev. 2008. V. 50. № 2. P. 153.
15. Бочек А.М., Забывалова Н.М., Гофман И.В. и др. // Журн. прикл. химии. 2011. Т. 84. № 7. С. 1191.
16. Tunç S., Duman O. // Appl. Clay Sci. 2010. V. 48. № 3. P. 414.
17. Derakhshani E., Naghizadeh A. // J. Mol. Liq. 2018. V. 259. P. 76.
18. Костин А.В., Мосталыгина Л.В., Бухтояров О.И. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2015. Т. 51. № 5. С. 477.
19. Crabbe-Mann M., Tsaoulidis D., Parhizkar M., Edirisinghe M. // Cellulose. 2018. V. 25. № 3. P. 1687.
20. Do T.-A.L., Mitchell J.R., Wolf B., Vieira J. // React. Func. Polym. 2010. V. 70. № 10. P. 856.
21. Parida P., Mishra S.C., Sahoo S., et al. // J. Pharmaceut. Anal. 2016. V. 6. № 5. P. 341.
22. Sabbah J.R., Xu-wu A., Chichos J.S. et al. // Thermochim. Acta. 1999. V. 331. № 2. P. 93.
23. Verma A., Riaz U. // J. Mol. Liq. 2018. V. 261. P. 1.
24. Lomakin S.M., Rogovina S.Z., Grachev A.V. et al. // Thermochim. Acta 2011. V. 521. № 1–2. P. 66.
25. Bala P., Samantaray B.K., Srivastava S.K., Nando G.B. // J. Appl. Polym. Sci. 2004. V. 92. № 6. P. 3583.
26. Davidovich-Pinhas M., Barbut S., Marangoni A.G. // Cellulose. 2014. V. 21. № 5. P. 3243.
27. Crowley M.M., Schroeder B., Fredersdorf A. et al. // Int. J. Pharm. 2004. V. 269. № 2. P. 509.
28. Shi J., Liu W., Jiang X., Liu W. // Cellulose. 2020. V. 27. № 3. P. 1393.
29. Бартнев Г.М., Зеленев Ю.В. Физика и механика полимеров. М., Высшая школа, 1983. 391 с.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 544

СОРБЦИЯ БОРНОЙ КИСЛОТЫ АНИОНООБМЕННЫМИ ВОЛОКНАМИ ФИБАН

© 2023 г. Е. А. Буцких¹, И. В. Воронюк^{1,*}, Т. В. Елисеева¹, А. П. Поликарпов², А. А. Шункевич²

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Воронежский государственный университет”,
Университетская площадь, 1, Воронеж, 394018 Россия

²Государственное научное учреждение “Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси”,
Сурганова, 13, Минск, 220072 Республика Беларусь

*e-mail: i.voronyuk@yandex.ru

Поступила в редакцию 30.08.2022 г.

После доработки 02.11.2022 г.

Принята к публикации 16.11.2022 г.

В работе проведено исследование сорбции борной кислоты из водных растворов волокнами марки ФИБАН (“Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси”, Беларусь), имеющими в своем строении функциональные аминокгруппы. Установлена возможность использования волокнистых материалов ФИБАН А-1, А-5 и А-6 для извлечения соединений бора из водных растворов. Согласно кинетическим кривым сорбции отмечена высокая скорость сорбции борной кислоты высоко- и низкоосновными анионообменниками. Также в работе оценены некоторые равновесные характеристики сорбции аналита исследуемыми сорбентами. Выявлен сложный многовариантный механизм поглощения борной кислоты волокнами ФИБАН А-1 и А-5, который включает как хемосорбционное поглощение H_3BO_3 аминокгруппами сорбентов в области низких концентраций, так и возможность образования и закрепления в фазе ионообменника полиборатов в области высоких концентраций (сверхэквивалентная сорбция).

Ключевые слова: борная кислота, бор, сорбция, ионообменное волокно

DOI: 10.31857/S0044185623700146, **EDN:** SYHMOX

ВВЕДЕНИЕ

Основным источником загрязнения воды бром и его соединениями является антропогенное воздействие. Соединения бора попадают в окружающую среду из сточных вод атомных электростанций [1, 2], различных производств, например, металлургических [3], керамических и фармацевтических [4], а также вследствие неконтролируемого использования борсодержащих удобрений [5, 6].

Для извлечения бора из водных сред могут использоваться сорбционные технологии с использованием как борселективных сорбентов (например, Purolite S-108, Dow Chemical BSR-1, Rohm and Haas IRA743, Granion D 403 и другие [7–10]), так и гранулированных анионообменников (например, ЭДЭ-10П, АН-2ф, АВ-17, АН-31, АВ-1, СБ-1 [1, 2, 11–13]).

Борселективные сорбенты представляют собой зачастую макропористые стирол-дивинилбензолные комплексообразующие сорбенты с метилглюкаминовыми функциональными группами. Механизмом закрепления борной кислоты на

таких материалах является хемосорбция с образованием комплексов с борат-ионами [8, 9]. Механизм сорбции на сорбентах с функциональными аминокгруппами менее изучен, однако также не исключается возможность хемосорбционного закрепления бората в фазе анионообменника [1, 13–15].

Следует отметить, что несмотря на большой ассортимент борселективных сорбентов, изучению сорбции борной кислоты анионообменниками, имеющими в своей структуре в качестве ионогенных групп амины различной основности, посвящается большое число исследований, начиная со второй половины 20 века [13, 14] и по настоящее время [1, 15, 16].

На данный момент появляются работы по созданию сорбентов, которые могут заменить гранулированные. В статьях [17, 18] рассматривается возможность применения борселективных сорбентов в альтернативной геометрической форме — форме волокон. Благодаря пространственной доступности активных центров, располагающихся на поверхности таких сорбционных материалов,

Таблица 1. Емкостные характеристики волокнистых сорбентов марки ФИБАН

Сорбент	Количество поглощенного сорбтива, ммоль/г
ФИБАН А-1	1.3
ФИБАН А-5	2.4
ФИБАН А-6	1.4

можно добиться как лучших кинетических, так и емкостных характеристик [17–19].

Целью настоящей работы было установление возможности использования волокнистых ионообменников с функциональными аминогруппами для извлечения борной кислоты из водных растворов в широком диапазоне концентраций.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве сорбтива в работе выбрана борная кислота (х. ч., ООО “Спектр-Хим”), контроль концентрации которой в растворе осуществляли методом алкаиметрического титрования в присутствии нейтрализованного глицерина с использованием в качестве индикатора раствора фенолфталеина [20].

В качестве сорбентов в работе использовались ионообменные волокна различной основности марки ФИБАН (“Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси”, Беларусь): А-1 — полипропиленовое волокно с привитым сополимером стирола и дивинилбензола, содержащее в качестве функциональной группы четвертичное аммониевое основание; А-5 — полиакрилонитрильное волокно с вторичными и преимущественно третичными аминогруппами и небольшим количеством карбоксильных групп; А-6 — полиакрилонитрильное волокно с третичными и четвертичными аминогруппами. Перед работой сорбенты переводили в ОН-форму, подготовка осуществлялась по стандартным методикам.

Сорбцию борной кислоты анионообменными волокнами проводили в статических условиях при постоянном перемешивании на орбитальном шейкере BioSan OS-20 (250 об./мин) при температуре $T = 298 \pm 3$ К, соотношение массы набухшего волокна к массе раствора составляло 1 : 400.

Кинетические кривые сорбции получали в условиях ограниченного объема. Степень завершенности сорбционного процесса рассчитывали по формуле:

$$F = \frac{Q_t}{Q_{\max}}, \quad (1)$$

где Q_t — емкость волокна по борной кислоте в момент времени t , ммоль/г; $Q_{\max}$ — максимальная емкость сорбента, ммоль/г. Количество погло-

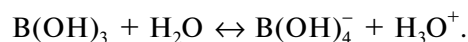
щенного сорбтива волокнами определяли по убыли концентрации H_3BO_3 в растворе.

Равновесные характеристики оценивали по изотермам сорбции, полученным методом переменных концентраций.

Исследование структуры анионообменных волокон до и после сорбции борной кислоты ($C = 0.1$ моль/дм³) проводили методом ИК-спектроскопии. Спектры образцов снимали на приборе Brucker VERTEX-70 в интервале волновых чисел 4000–400 см^{–1} в режиме пропускания.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Борная кислота является слабой одноосновной кислотой ($pK_a = 9.24$), которая растворяется в воде по типу кислот Льюиса за счет присоединения гидроксильного иона из воды [21]:



В зависимости от концентрации бора в водных растворах он может находиться в различных молекулярных и ионных формах. При низких концентрациях (< 0.02 М) в водных растворах преимущественно находятся формы $\text{B}(\text{OH})_3$ и $\text{B}(\text{OH})_4^-$; при высоких концентрациях (0.025–0.6 М) в диапазоне рН 6–10 образуются полиборат-ионы различного состава $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$, $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^-$, $\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4^-$ [22]. Вследствие этого следует обращать внимание на исследуемый концентрационный диапазон растворов сорбтива.

Установление возможности применения анионообменных волокон марки ФИБАН для извлечения $\text{B}(\text{OH})_3$ из водных растворов проводили на основе сравнения их статических емкостей по борной кислоте при концентрации внешнего раствора 0.1 М (табл. 1).

Все исследуемые волокна способны к поглощению борной кислоты из водных растворов, однако отмечено, что сорбенты с низкоосновными группами обеспечивают больший процент извлечения аналита: А-5 > А-6 > А-1.

В дальнейшей работе проведено сравнение кинетических и равновесных характеристик сорбции волокнами А-1 и А-5, содержащих в качестве функциональных групп амины различной основности, соответственно, только четвертичные аммониевые основания или третичные и вторичные аминогруппы.

Кинетические кривые сорбции борной кислоты из водных растворов анионообменными волокнами ФИБАН А-1 и ФИБАН А-5 представлены на рис. 1.

На высокоосновном сорбенте отмечается более низкая скорость достижения равновесного

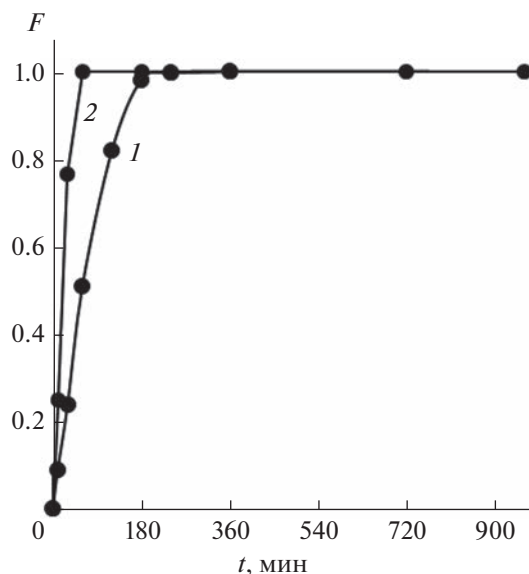


Рис. 1. Кинетические кривые сорбции борной кислоты анионообменными волокнами: 1 – ФИБАН А-1; 2 – ФИБАН А-5 ($C_0 = 0.1$ М).

состояния, по сравнению с низкоосновным. Установлено, что время достижения равновесия в системе раствор борной кислоты – анионообменное волокно ФИБАН А-1 составляет 240 мин, для ФИБАН А-5 – 60 мин. Высокая скорость сорбционного процесса на волокнах может быть преимуществом по сравнению с гранульными аналогами [15].

Равновесные характеристики сорбции борной кислоты анионообменными волокнами различной основности исследовали на основе анализа изотермы сорбции в диапазоне концентраций сорбтива 0.005–0.5 моль/дм³ (рис. 2).

Полученные зависимости емкости волокон от концентрации борной кислоты в растворе имеют сложный вид. Так, изотерма сорбции H_3BO_3 волокном ФИБАН А-5 имеет вид S-образной кривой, относится по классификации IUPAC к IV-классу, на кривой отмечается два “плато” в области низких и высоких концентраций. При сорбции борной кислоты волокном А-1 также наблюдается кривая с перегибом вблизи концентрации внешнего раствора 0.25 моль/дм³, однако четкого второго “плато” не наблюдается. Полученные данные свидетельствуют о полимолекулярном характере поглощения H_3BO_3 .

В работе проведен анализ изотерм сорбции до точек перегиба на первом “плато” (рис. 3) на основе линеаризации полученных данных в координатах уравнений сорбции (табл. 2).

Оценка применимости используемых моделей сорбции к экспериментальным данным проводилась на основании анализа величин

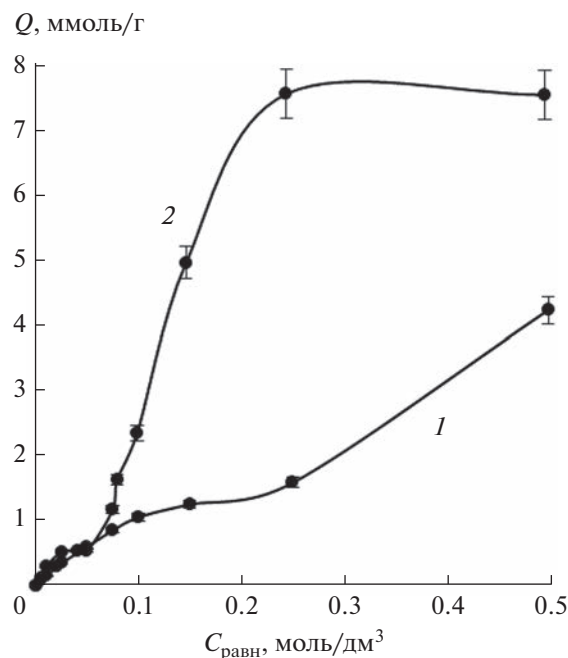


Рис. 2. Изотермы сорбции борной кислоты анионообменными волокнами: 1 – ФИБАН А-1; 2 – ФИБАН А-5.

достоверности аппроксимации (R^2) полученных зависимостей в линеаризованных координатах уравнений сорбции (табл. 3).

Согласно рис. 3б и табл. 3 можно сделать вывод о том, что модель Ленгмюра лучше других описывает характер сорбционного поглощения борной кислоты волокном ФИБАН А-1 в равновесных условиях. При этом изотерма сорбции H_3BO_3 волокном ФИБАН А-5 имеет более неоднозначный характер, величины R^2 указывают на то, что уравнение Темкина лучше описывает полученную зависимость, однако, как видно на рис. 3а, результаты нельзя назвать удовлетворительными.

Таблица 2. Уравнения сорбции, используемые в работе

Модель сорбции	Уравнение
Ленгмюра	$Q = Q_{\text{моно}} \frac{K_L C_{\text{равн}}}{1 + K_L C_{\text{равн}}}$
Фрейндлиха	$Q = \beta C_{\text{равн}}^{1/n}$
Темкина	$\frac{Q}{Q_{\text{моно}}} = \frac{1}{\alpha} \ln(K C_{\text{равн}})$

где Q – емкость сорбента, ммоль/г; $Q_{\text{моно}}$ – емкость монослоя, ммоль/г; K_L – константа сорбционного равновесия Ленгмюра; $C_{\text{равн}}$ – равновесная концентрация сорбтива во внешнем растворе, моль/дм³; n, β – константы уравнения Фрейндлиха; α – константа уравнения Темкина, K – константа сорбционного равновесия Темкина.

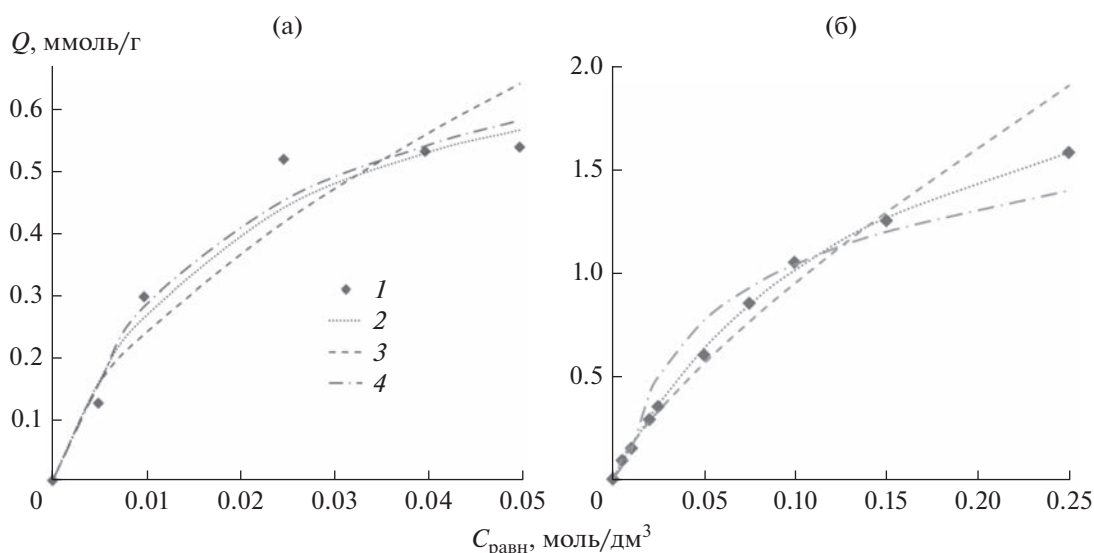
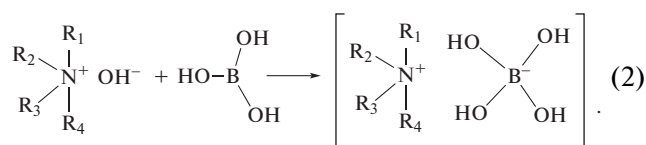


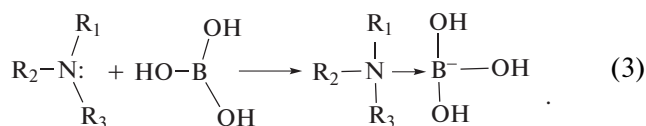
Рис. 3. Начальный участок изотерм сорбции борной кислоты волокнами ФИБАН А-5 (а) и ФИБАН А-1 (б): 1 – экспериментальные данные, 2–4 – изотермы, рассчитанные по данным линейаризации в координатах уравнений Ленгмюра, Фрейндлиха и Темкина соответственно.

Можно предположить, что данное явление связано с неравномерным заполнением сорбционного слоя на поверхности волокна А-5, в структуре которого находятся как третичные, так и вторичные аминогруппы. Фаза сорбента А-1 монофункциональна и содержит только четвертичные аммониевые основания в качестве реакционных центров, поэтому распределение сорбтива идет более равномерно.

При анализе изотерм сорбции во всем изученном диапазоне концентраций, можно прийти к выводу о том, что механизм поглощения борной кислоты анионообменными волокнами сложен и многовариантен. Исходя из свойств сорбтива, можно предполагать, что в области низких концентраций закрепление борной кислоты осуществляется за счет хемосорбции с образованием комплекса с участием ОН-группы сорбента. Например, взаимодействие четвертичного аммониевого основания с молекулой борной кислоты может проходить по следующей схеме:



Возможность протекания подобной реакции на ионообменниках приводится авторами работ [1, 15]. Такое взаимодействие возможно и в случае рассмотрения сорбции на анионообменнике А-5. Однако следует учитывать, что третичные и вторичные аминогруппы лишь частично диссоциированы, поэтому протекание такой гетерофазной реакции не является преобладающим механизмом поглощения борной кислоты. Вследствие того, что H_3BO_3 является кислотой Льюиса и бор имеет свободную p -орбиталь, возможно образование координационной связи типа $N \rightarrow B$ с вторичными и третичными недиссоциированными аминами, у которых атом азота имеет неподеленную электронную пару [23, 24]:



В реакциях (2) и (3) отмечается изменение координации бора из тригональной конфигурации в тетрагональную. Данный механизм закрепления сорбтива на поверхности сорбента подтверждается ИК-спектрами волокон после поглощения борной кислоты (рис. 4)

Так, на ИК-спектрах образцов волокна, насыщенного борной кислотой ($C_0 = 0.1$ М), появляются полосы поглощения для ФИБАН А-1 (рис. 4а)

Таблица 3. Параметры моделей сорбции борной кислоты анионообменными волокнами

Модель сорбции	R^2	
	ФИБАН А-1	ФИБАН А-5
Ленгмюра	0.990	0.929
Фрейндлиха	0.989	0.888
Темкина	0.929	0.945

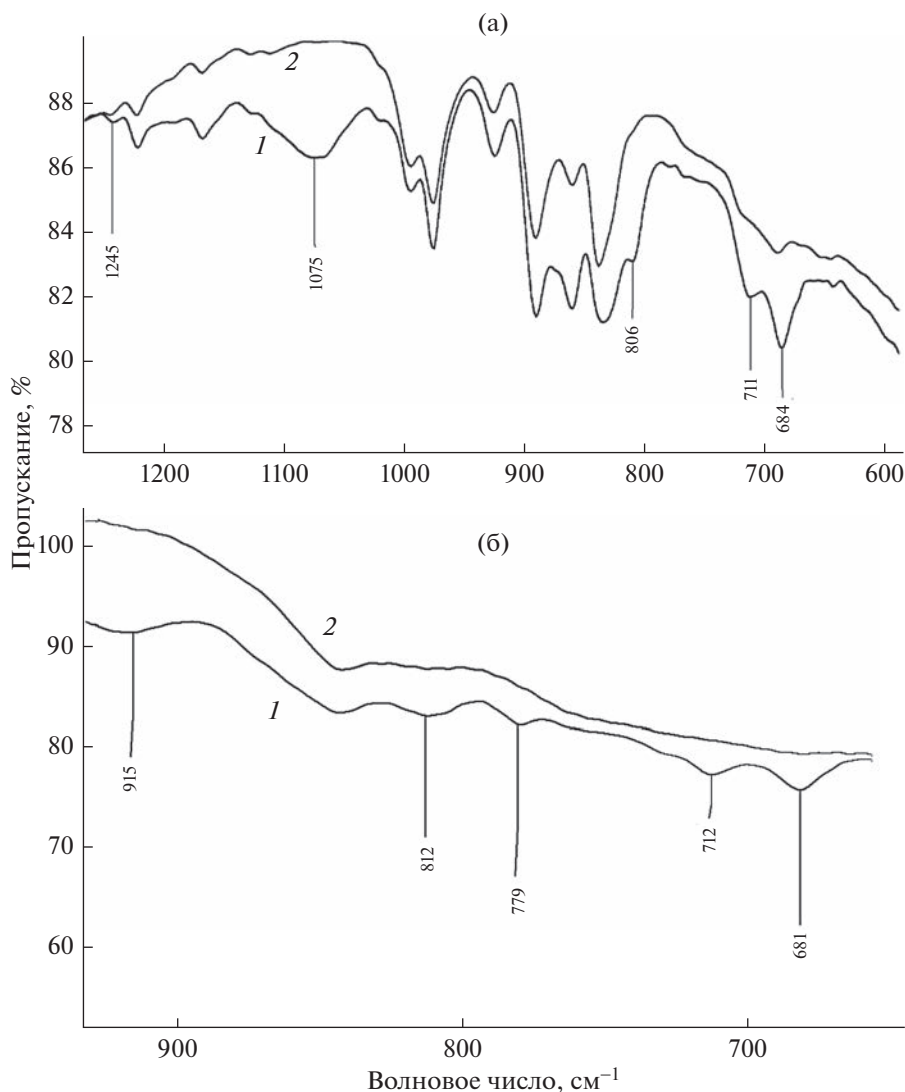


Рис. 4. ИК-спектры образцов волокон ФИБАН А-1 (а) и А-5(б): 1 – форма, насыщенная борной кислотой, 2 – форма свободного основания.

в области $711, 648 \text{ см}^{-1}$, для ФИБАН А-5 в области $779, 714 \text{ см}^{-1}$, соответствующие связи В–О, атом бора в которой находится в тетраэдрической координации. Однако в спектрах сорбентов также наблюдается появление полос поглощения в области $1075, 806 \text{ см}^{-1}$ для ФИБАН А-1 и $915, 812 \text{ см}^{-1}$ для ФИБАН А-5, которые характерны для связи В–О, в которой атом бора находится в тригональной координации. Данный факт связан с тем, что в области концентрации выше 0.025 М борная кислота присутствует в форме полиборатов и помимо реакций (2) и (3) возможна сорбция ассоциатов $\text{В}_3\text{О}_3(\text{ОН})_4^-$, где бор находится в тригональной конфигурации. Предположение о дополнительном механизме поглощения хорошо коррелирует с наблюдаемым явлением сверхэквивалентной сорбции борной кислоты в области

высоких концентраций (рис. 2). Это объясняет величины емкости сорбента ФИБАН А-5 относительно аналита, превышающие полную обменную емкость, указанную производителем. Сверхэквивалентная сорбция наблюдается не только на волокнистых, но и на гранульных сорбентах [1, 2].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в настоящей работе установлена возможность применения анионообменных волокон марки ФИБАН как альтернативы высокоосновных и низкоосновных гранульных анионообменников при извлечении борной кислоты из водных растворов. Отмечена высокая скорость сорбции исследуемого соединения бора, что является важным преимуществом по сравнению с сорбентами другой геометрической формы.

Выявлено различное поведение низко- и высокоосновных волокон по отношению к борной кислоте в условиях равновесия. Отмечен многовариантный характер поглощения борной кислоты на сорбенте А-5, что обуславливает заполнение монослоя сорбента в области более низких концентраций, чем для высокоосновного образца А-1. Кроме того, величины емкости волокон при высоких концентрациях бора указывают на сверхэквивалентное поглощение сорбтива за счет формирования в фазе сорбента полиборатов.

Предполагаемые механизмы сорбции подтверждаются ИК-спектроскопическим исследованием волокнистых материалов до и после извлечения борной кислоты. В спектрах сорбентов, насыщенных борной кислотой, наблюдается появление полос поглощения, характерных для бора, находящегося как в тетрагональной, так и в тригональной конфигурации.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2023–2025 годы, проект № FZGU-2023-0009.

Результаты исследований частично получены на оборудовании Центра коллективного пользования Воронежского государственного университета. URL: <https://ckp.vsu.ru>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Винницкий В.А., Чугунов А.С., Нечаев А.Ф. // Успехи в химии и химической технологии. 2013. Т. 27. № 6. С. 84.
2. Винницкий В.А., Чугунов А.С., Нечаев А.Ф. // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института. 2013. № 20. С. 81.
3. Каспаров О.В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2013. Т. 49. № 6. С. 671. <https://doi.org/0.7868/S0044185613060065>
4. Помогаева В.В., Новикова В.Н. // Российский инженер. 2017. Т. 3. № 2. С. 40.
5. Магомедов А.С., Макарова А.С., Батукаев А.А. // Известия Чеченского государственного университета. 2019. № 2. С. 41.
6. Аристархов А.Н., Яковлева Т.А. // Агрохимия. 2019. № 2. С. 21.
7. Alharati A., Valout J.-P., Urbaniak S. et al. // Chemical Engineering and Processing: Process Intensification. 2018. V. 131. P. 227. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2018.07.019>
8. Boncukcuoğlu R., Yılmaz A.E., Kocakerim M.M., Çopur M. // Desalination. 2004. Vol. 160. № 2. P. 159. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(04\)90006-9](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(04)90006-9)
9. Попов Г.В. // ГИАБ. 2015. № 63. С. 261.
10. Говорова Ж.М. // Вода и экология: проблемы и решения. 2017. № 1. С. 3.
11. Nasef M.M., Nallappan M.L., Ujang Z. // Reactive and Functional Polymers. 2014. Vol. 85. P. 54. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2014.10.007>
12. Алексеев Л.С., Ивлева Г.А., Аль-Амри З. // Вестник МГСУ. 2011. № 8. С. 312.
13. Запевалов М.А., Тулупов П.Е., Костин В.И., Сергиенко В.И. // Журн. прикладной химии. 1982. Т. 55. № 1. С. 148.
14. Измайлова Д.Р., Мелешко В.П. // Теория и практика сорбционных процессов. 1968. № 2. С. 37.
15. Луинов И.Н., Первова И.Г., Никифоров А.Ф. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2021. Т. 64. Вып. 8. С. 42.
16. Belova T.P., Ershova L.S. // Heliyon. 2021. V. 7. Iss. 2. e06141. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e06141>
17. Ting T.M., Nasef M.M., Aravindan D. et al. // J. Environmental Chemical Engineering. 2021. V. 9. № 3. P. 105208. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105208>
18. Afolabi H.K., Nasef M.M., Ting T.M. et al. // Arabian J. Chemistry. 2021. V. 14. № 12. 103453. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2021.103453>
19. Валинурова Э.Р., Кудашева Ф.Х., Григорьева А.В., Камалтдинов И.М., Мавлетов М.В., Ковалева Л.А., Ахатов И.Ш. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2015. Т. 51. № 5. С. 483. <https://doi.org/10.7868/S0044185615050277>
20. Мелентьева Г.А., Антонова Л.А. Фармацевтическая химия. М.: Медицина, 1985. С. 107.
21. National Center for Biotechnology Information. PubChem. Compound Summary. Boric acid. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Boric-acid>. (Дата обращения: 29 июня 2022 г.)
22. Kochkodan V., Darwish N.B., Hilal N. // Boron separation processes. 2015. V. 2. P. 35.
23. Ворончихина Л.И., Журавлев О.Е., Суворова А.М. // Вестник ТвГУ. Серия “Химия”. 2019. № 4(38). С. 132. <https://doi.org/10.26456/vtchem2019.4.15>
24. Котенева И.В., Сидоров В.И., Мясоедов Е.М., Котлярова И.А. // Химическая промышленность сегодня. 2013. № 8. С. 35.
25. Казыцына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. М.: “Высшая школа”, 1971. 264 с.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 66.081.3

ОЧИСТКА ВОДНЫХ СРЕД ОТ ИОНОВ СВИНЦА КРИОГЕЛЕМ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ГРАФЕНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ЛИГНОСУЛЬФОНАТОМ: КИНЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

© 2023 г. Э. С. Мкртчян¹, О. А. Ананьева¹, И. В. Буракова¹ *,
А. Е. Меметова¹, А. Е. Бураков¹, А. Г. Ткачев¹

¹Тамбовский государственный технический университет,
ул. Советская, 106/5, пом. 2, Тамбов, 392000 Россия

*e-mail: iris_tamb68@mail.ru

Поступила в редакцию 07.07.2022 г.

После доработки 03.01.2023 г.

Принята к публикации 10.01.2023 г.

В статье изучена кинетика адсорбции ионов свинца из водных растворов в статических условиях на новом наноконпозиционном материале — оксид графена/лигносульфонат (ОГ/ЛС). Адсорбционная емкость наноконпозита по отношению к ионам свинца составила 179 мг/г при времени извлечения 20 мин. Экспериментальные кинетические зависимости были обработаны в координатах моделей псевдо-первого и -второго порядка, Еловича, а также диффузионных моделей — Морриса и Вебера и модели Бойда. Проведенные расчеты позволили сделать вывод, что модель псевдо-второго порядка наиболее точно описывает адсорбцию ионов Pb^{2+} на ОГ/ЛС ($R^2 = 0.999$). При этом величина расчетной адсорбционной емкости составила 182.52 мг/г. Согласно диффузионным моделям, сорбция не лимитируется диффузией, однако скорость процесса ограничивается диффузией через пленку, образующуюся на поверхности сорбента. Таким образом, можно сделать вывод о пленочно-диффузионном механизме адсорбции ионов Pb^{2+} на ОГ/ЛС с вкладом в общую скорость процесса взаимодействия “сорбат—сорбат”. Полученные результаты позволяют утверждать, что наноконкомпозит ОГ/ЛС является перспективным сорбентом в процессах удаления ионов тяжелых металлов из загрязненных гидрогеосистем, и может рассматриваться как эффективное решение обеспечения экологической безопасности окружающей среды.

Ключевые слова: очистка воды, оксид графена, лигносульфонат, адсорбция, ионы тяжелых металлов, свинец, кинетика

DOI: 10.31857/S0044185623700158, **EDN:** SYIASM

ВВЕДЕНИЕ

Значимость вопросов экологической безопасности нашей планеты возрастает с каждым годом [1]. Разрабатывается комплекс мер, законодательных актов, оборудование и программное обеспечение для оценки состояния окружающей среды. Особое внимание уделяется дистанционному мониторингу как способу прогнозирования экологического состояния природных объектов [2]. В техногенной деятельности человека образуются сточные воды, содержащие различные загрязняющие вещества, такие как металлы, красители, фармацевтические препараты, гербициды, фосфаты, нитраты и фенолы [3, 4]. Данная проблема вызвана, в частности, неправильной утилизацией отходов химических предприятий, среди которых особенно опасными являются радионуклиды, тяжелые металлы и т.п. К примеру, свинец является одним из наиболее токсичных

тяжелых металлов [3]. Основными источниками поступления свинца в экосистему являются автомобильные выбросы, отходы лакокрасочной промышленности, использованные боеприпасы, удобрения, пестициды и др. Перенос и распределение свинца из основных источников выбросов, как стационарных, так и мобильных, осуществляется по воздуху и распределением в водных системах [4]. Атмосферный свинец откладывается в растительности, почве и воде. Химические и физические свойства свинца и биогеохимические процессы в экосистемах будут влиять на движение свинца в глобальном экоценозе. Этот металл может воздействовать на все компоненты окружающей среды. Свинец активно накапливается в конкретном биоценозе, но в определенных химических средах он трансформируется таким образом, что увеличивается его растворимость (например, образование сульфата свинца в почве), его биодоступность или его токсичность. При лю-

бых концентрациях свинца в атмосферном воздухе попадание свинца на растительность, животных, в водные среды может предотвратить нормальный биохимический процесс.

Среди различных методов очистки от ионов тяжелых металлов наиболее часто применяются мембранные технологии, ионный обмен, адсорбция и др. [4–7]. Однако, некоторые из вышеперечисленных методов могут вызывать вторичное загрязнение, длительны по времени и имеют высокую стоимость. Адсорбционная очистка является популярным методом из-за высокой скорости удаления и эффективности процесса, низкой экономической стоимости производства и селективности. Но применение традиционных адсорбентов (ионообменные смолы, цеолиты, активированные угли различного происхождения и т.п.) имеет ряд недостатков, например, малая адсорбционная емкость и медленная кинетика адсорбции. Поэтому актуальной является задача создания новых сорбционных материалов для обеспечения высокой степени очистки загрязненных водных сред. В частности, активно ведутся разработки в области получения сорбентов на основе углеродных наноматериалов (углеродных нанотрубок, оксида графена (ОГ) и т.п.), а также нанокompозитов на их основе [3, 5, 6, 8, 9]. В частности, ОГ имеет химически активную поверхность, а графеновые плоскости образуют объемную высокопористую структуру [8]. Поверхность ОГ легко подвергается модифицированию с целью придания ей конкретных функциональных характеристик, обеспечивающих преимущество ОГ перед традиционно применяемыми материалами.

В работе была исследована кинетика процесса удаления ионов свинца в статических условиях на новом сорбционном материале на основе модифицированного лигносульфонатом (ЛС) оксида графена, который рассматривается как эффективный экономичный нанокompозит для извлечения токсичных поллютантов из загрязненных в результате техногенной деятельности человека гидрогеосистем различного уровня.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Синтез нанокompозита

Для синтеза нанокompозита ОГ/ЛС в 1% суспензию ОГ (производство ООО “НаноТех-Центр”, г. Тамбов, Россия) добавили 1 М раствор NaOH (ООО “АО РЕАХИМ”, г. Москва, Россия) для получения pH 10 раствора. При этом порошкообразный ЛС (ООО “АКВАХИМ”, г. Казань, Россия) растворили в дистиллированной воде при 70°C в течение 30 мин. Далее к суспензии ОГ добавили остывший ЛС и перемешивали в течение 10 мин. Для образования гидрогеля полученную смесь подвергали нагреву в течение 24 ч при

90°C в сушильном шкафу. Для сохранения пористого пространства нанокompозита производили лиофильную сушку (Scientz-10n (Scientz, Китай)) при –30°C в течение 48 ч, что способствует образованию пористого каркаса вследствие сублимации растворителя.

Кинетика адсорбции

Для анализа эффективности удаления ионов Pb^{2+} на синтезированном нанокompозите были проведены кинетические эксперименты в ограниченном объеме. Сорбент массой 0.01 г помещали в пробирку с 30 мл раствора нитрата свинца $Pb(NO_3)_2$ (ООО Научно-производственная “Камская химическая компания”, г. Пермь, Россия) с начальной концентрацией $C_0 = 100$ мг/л. Каждую пробирку с раствором нитрата свинца и сорбентом непрерывно встряхивали на программируемом ротаторе Multi Bio RS-24 (Biosan, Рига, Латвия). Затем раствор фильтровали с помощью фильтровальной бумаги (белая лента (8–12 мкм)) для отделения твердой фазы. Отбор проб раствора после обработки нанокompозитом осуществляли через 2, 5, 10, 15, 30 и 60 мин. Равновесную концентрацию C_e ионов Pb^{2+} в растворе измеряли с использованием энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии (спектрометр ARLQuant ThermoScientific, ThermoScientific, США).

Статическую сорбционную емкость сорбентов q_e , мг/г, вычисляли по формуле:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}, \quad (1)$$

где C_0 и C_e – исходная и конечная концентрации веществ в растворе, мг/л; V – объем раствора, л; m – масса навески сорбента, г.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Равновесное время является одним из наиболее важных параметров при оценке эффективности адсорбции. Быстрое поглощение и быстрое установление равновесия обуславливают эффективность и применимость того или иного адсорбента при очистке водных сред.

На рис. 1 показана зависимость адсорбции ионов Pb^{2+} от времени на нанокompозите ОГ/ЛС при времени контакта от 2 до 60 мин. Результаты, представленные на рис. 1, показывают, что адсорбция ионов Pb^{2+} на поверхности нанокompозита ОГ/ЛС происходила в два этапа. Первая стадия процесса адсорбции протекает быстрее в период до 10 мин, что может быть связано со свободными центрами адсорбции на поверхности ОГ/ЛС и ускоренной диффузией в порах [10]. На второй стадии, при увеличении времени контакта более 10 мин, скорость адсорбции ионов Pb^{2+} на

поверхности сорбента снижалась, что соответствовало насыщению поверхности нанокompозита адсорбированными ионами металлов.

Кроме того, в растворе возникает эффект отталкивания между ионами, адсорбированными на поверхности, и прочими ионами, что снижает эффективность адсорбции [11].

Описание механизма кинетики

Механизм адсорбции зависит от физико-химических характеристик адсорбента, а также от параметров протекаемого процесса массообмена. Результаты, полученные в экспериментах, были использованы для изучения кинетики адсорбции ионов Pb^{2+} . Скорость адсорбции ионов Pb^{2+} на ОГ/ЛС была проанализирована с использованием моделей псевдо-первого порядка (модель Лагергрена), псевдо-второго порядка (модель Хо и Маккей), модели Еловича, внутричастичной диффузии (модель Вебера и Морриса) и модели Бойда. Соответствие между экспериментальными данными и указанными моделями выражалось значением коэффициента корреляции (R^2).

Нелинейная форма модели псевдо-первого порядка представлена уравнением [12]:

$$q_t = q_e (1 - \exp(-k_1 t)), \quad (2)$$

где q_t — величина адсорбции в момент времени t , мг/г; k_1 — константа скорости адсорбции псевдо-первого порядка, мин^{-1} .

Согласно этой модели, один ион Pb^{2+} сорбируется на одном адсорбционном участке поверхности адсорбента.

Нелинейная форма модели псевдо-второго порядка представлена зависимостью [13]:

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t}, \quad (3)$$

где k_2 — константа скорости адсорбции реакции псевдо-второго порядка, г/мг мин.

Модель псевдо-второго порядка учитывает кинетику хемосорбции из жидких растворов. Эта модель предполагает, что адсорбционный процесс является преимущественно химическим, а скорость адсорбции зависит от адсорбционной способности материала, а не от концентрации адсорбата [14].

Для дальнейшего понимания хемосорбционной природы адсорбции применялась модель Еловича. Эта модель помогает предсказать массовую и поверхностную диффузию, энергию активации и дезактивации системы [15]. Сообщалось, что адсорбция ряда растворенных веществ соответствует кинетической модели Еловича [7, 16]. Модель предполагает, что скорость адсорбции растворенного вещества уменьшается экспонен-

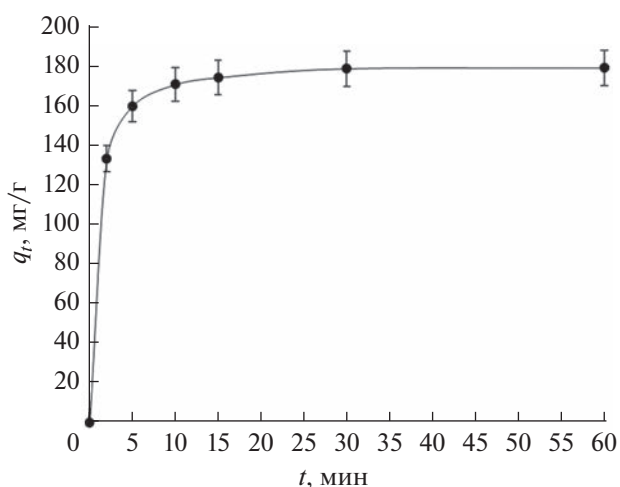


Рис. 1. Кинетика адсорбции ионов Pb^{2+} на нанокompозите ОГ/ЛС.

циально по мере увеличения количества адсорбированного растворенного вещества. Нелинейная форма модели Еловича представлена следующим уравнением [17]:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha \beta t). \quad (4)$$

Коэффициенты α и β , входящие в уравнение Еловича, связаны с начальной скоростью адсорбции и коэффициентом десорбции, соответственно.

Модель внутричастичной диффузии широко применяется для изучения стадии ограничения скорости во время адсорбции. Адсорбция растворенного вещества в растворе включает перенос массы адсорбата (плёночная диффузия), поверхностную диффузию и диффузию через поры. Плёночная диффузия является независимой стадией, тогда как поверхностная и поровая диффузия могут происходить одновременно. Внутричастичная диффузия описывается моделью Морриса и Вебера [18, 19] и определяется уравнением:

$$q_t = k_{id} \sqrt{t} + C, \quad (5)$$

где k_{id} — коэффициент внутричастичной диффузии, $1/(\text{мг/г мин})$; C — толщина слоя (константа), мг/г.

Модель Бойда дает понимание является ли плёночная диффузия фактором, лимитирующим скорость адсорбции. Согласно модели Бойда предполагается, что пограничный слой, окружающий адсорбент, оказывает большее влияние на диффузию растворенного вещества [20]. Уравнение Бойда выражается как:

$$F = 1 - \left(\frac{6}{\pi^2} \right) \exp(-Bt), \quad (6)$$

Таблица 1. Параметры кинетических моделей для процесса сорбции ионов Pb²⁺ на нанокompозите ОГ/ЛС

Эксперимент	Модель Бойда		Модель Морриса–Вебера		
q_e	R^2		k_{id}	c	R^2
~179	0.87618		106	21.28	0.92791
	Псевдо-первого порядка		Псевдо-второго порядка		
	k_2	q_e	R^2	k_2	q_e
	0.68976	174.08667	0.99437	0.00749	182.52
	Модель Еловича				
	β	α		R^2	
	0.07647	358×10^3		0.98969	

где Bt — функция F , а F — доля растворенного вещества, адсорбированного в разное время t .

Значение F можно рассчитать, используя $F = q_t/q_e$. Значения Bt при различном времени контакта t , можно рассчитать, используя следующее:

в случае $F > 0.85$: $Bt = 0.4977 - \ln(1 - F)$,

в случае $F < 0.85$:
$$Bt = \left(\sqrt{\pi} - \sqrt{\pi - \left(\frac{\pi^2 F(t)}{3} \right)} \right)^2$$

На основе зависимости Bt от времени контакта t можно получить график модели Бойда. Если график зависимости Bt от t представляет собой прямую линию и проходит через начало координат, именно поровая диффузия контролирует скорость массопереноса (или механизм диффузии частиц). Напротив, если график нелинейный или линейный, но не проходит через начало координат,

основным доминирующим фактором будет пленочная диффузия или внешний массоперенос [21, 22].

Таким образом, в результате математической обработки экспериментальных кинетических данных были получены параметры адсорбции ионов Pb²⁺, приведенные в табл. 1.

Проведенные расчеты позволили сделать вывод, что модель псевдо-второго порядка наиболее точно описывает адсорбцию ионов Pb²⁺ на ОГ/ЛС ($R^2 = 0.999$). Кроме того, результаты показали качественное соответствие между экспериментальными данными и расчетной адсорбционной емкостью по кинетической модели псевдо-второго порядка. Полученные результаты подтверждают теорию хемосорбции, лежащую в основе кинетической модели псевдо-второго порядка для системы ионы Pb²⁺/ОГ/ЛС. Достаточно высокие значения R^2 , полученные для кинетических моделей псевдо-первого порядка ($R^2 = 0.994$) и Еловича ($R^2 = 0.989$), позволяют предположить, что кинетика адсорбции ионов Pb²⁺ может быть адекватно представлена, в том числе, и данными моделями. Следует отметить, что наблюдаемое значение коэффициента α , более высокое, чем β , указывает на то, что доминирующим процессом является адсорбция, а затем десорбция [23].

На рис. 2 показаны зависимости адсорбционной емкости от времени контакта с использованием кинетических моделей псевдо-первого порядка, псевдо-второго порядка и Еловича.

Близость между экспериментальными и теоретическими значениями показывает, что процесс адсорбции удовлетворительно описывается рассмотренным кинетическим моделям. Однако, сравнение кинетических данных позволяет предположить, что кинетическое уравнение псевдо-второго порядка является оптимальным для представления адсорбции ионов Pb²⁺ на ОГ/ЛС.

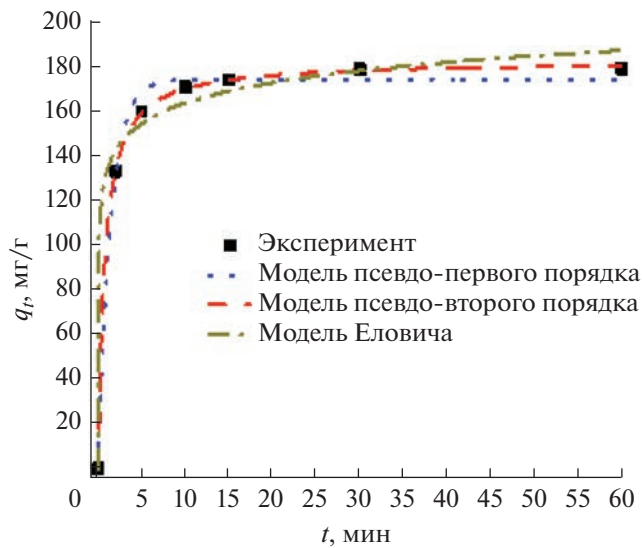


Рис. 2. Графическое представление моделей псевдо-первого, псевдо-второго порядка и Еловича, описывающих адсорбцию ионов Pb²⁺ на ОГ/ЛС.

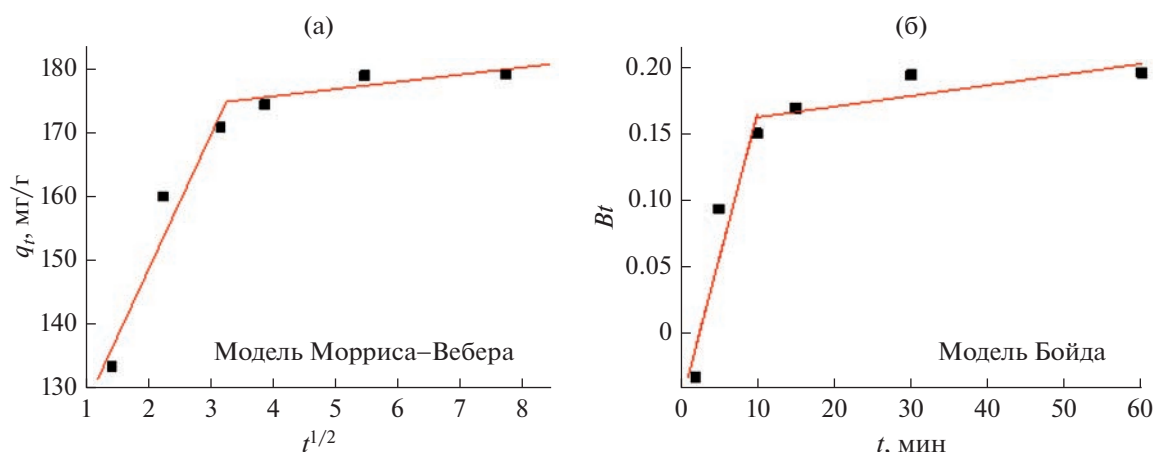


Рис. 3. Графики моделей внутричастичной диффузии (а) и Бойда (б) для адсорбции ионов Pb^{2+} на ОГ/ЛС.

На рис. 3 показаны графики модели внутричастичной диффузии и модели Бойда.

В соответствии с моделью внутричастичной диффузии, если c равно нулю, а линейный участок проходит через начало координат, можно сказать, что механизм внутричастичной диффузии ограничивает скорость адсорбции. Если значение c не равно нулю, то процесс лимитируется пленочной диффузией. Однако в данной работе линия не прошла через точку начала координат, что указывает на возможность участия других процессов в адсорбции ионов Pb^{2+} на ОГ/ЛС. Кроме того, следует отметить высокое значение $c = 21.28$. Чем больше значение c , тем больше влияние пограничного слоя на процесс адсорбции [24].

Как показано на рис. 3б, можно отметить, что полученная кривая Бойда нелинейна и не проходит через начало координат. На основании этих данных можно сделать вывод о пленочно-диффузионном механизме адсорбции ионов Pb^{2+} на ОГ/ЛС.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследовалась кинетика адсорбции ионов Pb^{2+} на новом нанокompозиционном материале — оксид графена, модифицированный лигносульфонатом. Кинетика осуществлялась в статических условиях в ограниченном объеме. Согласно экспериментальным результатам, равновесное время сорбции составило 20 мин и адсорбционная емкость имела значение порядка 179 мг/г. Кинетические данные были обработаны с помощью уравнений псевдо-первого и псевдо-второго порядка, Еловича и моделей Морриса–Вебера и Бойда. Было обнаружено, что адсорбция ионов Pb^{2+} на ОГ/ЛС соответствует рассмотренным кинетическим моделям: псевдо-второго порядка ($R^2 = 0.999$) > псевдо-первого порядка ($R^2 =$

$= 0.994$) > Еловича ($R^2 = 0.989$). Изучение диффузионного механизма с помощью моделей Бойда и внутричастичной диффузии показало, что диффузия не лимитирует общую скорость адсорбции. Однако, адсорбция имеет пленочно-диффузионный механизм. Следует предположить высокое сродство адсорбата к адсорбенту, что подтверждается экспериментально полученной кинетической кривой, демонстрирующей стремительное протекание адсорбции, особенно на начальном этапе. Таким образом, согласно проведенным исследованиям нанокompозиционный материал на основе ОГ, модифицированный лигносульфонатом, может являться перспективным сорбентом ионов тяжелых металлов из жидких сред с целью обеспечения экологической безопасности окружающей среды.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-20074, <https://rscf.ru/project/22-13-20074>.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-20074, <https://rscf.ru/project/22-13-20074>. Эта работа была выполнена на базе Центра коллективного пользования “Получение и применение многофункциональных наноматериалов” (Тамбовский государственный технический университет).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Francis M. // Political Geography. 2022. № 97. 102627. <https://doi.org/10.1016/j.polgeo.2022.102627>
2. Mkrtchyan F.A., Shapovalov S.M. // Russian J. Earth Sciences. 2018. V. 18. № 4. ES4001-10. <https://doi.org/10.2205/2018ES000624>
3. Burakov A.E., Galunin E.V., Burakova I.V., Kucherova A.E. et al. // Ecotoxicology and Environmental Safety. 2018.

- № 148. P. 702–712.
<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.11.034>
4. Horikawa T., Okamoto M., Kuroki-Matsumoto A., Yoshida K. // Carbon. 2022. V. 196. P. 575–588.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2022.05.031>
 5. Mishra Sh., Tripathi A. // Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management. 2022. V. 17. 100632.
<https://doi.org/10.1016/j.enmm.2021.100632>
 6. Barus D.A., Humaidi S., Ginting R.T., Sitepu J. // Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management. 2022. № 17. 100650.
<https://doi.org/10.1016/j.enmm.2022.100650>
 7. Dotto G.L., Pinto L.A.A. // Carbohydrate Polymers. 2011. V. 84. № 1. P. 231–238.
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.11.028>
 8. Menazea A.A., Ezzat H.A., Omara W., Basyouni O.H. et al. // Computational and Theoretical Chemistry. 2020. № 1189. 112980.
<https://doi.org/10.1016/j.comptc.2020.112980>
 9. Aung W.M., Marchenko M.V., Troshkina I.D., Burakova I.V. et al. // Advanced materials and technologies. 2019. V. 16. № 4. P. 58–65.
<https://doi.org/10.17277/amt.2019.04.pp.058-065>
 10. Yang J., Yu M., Chen W. // J. Industrial and Engineering Chemistry. 2015. V. 21. P. 414–422.
<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.02.054>
 11. Chidi O., Kelvin R. // Chemistry International. 2018. № 4. P. 221–229.
 12. Cheung C.W., Porter J.F., McKay G. // Separation and Purification Technology. 2000. № 19. P. 55–64.
[https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(99\)00073-8](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(99)00073-8)
 13. Kumar K.V. // J. Hazardous Materials. 2006. № 137. P. 1538–1544.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.04.036>
 14. Fu B., Ferronato C., Fine L., Meunier F. et al. // Chemical Engineering J. 2021. V. 405. 127016.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127016>
 15. Ngah W.S.W., Kamari A., Koay Y. // International J. Biological Macromolecules. 2004. V. 34. P. 155–161.
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2004.03.001>
 16. Cheung C.W., Porter J.F., McKay G. // J. Chemical Technology and Biotechnology. 2000. V. 75. № 11. P. 963–970.
[https://doi.org/10.1002/1097-4660\(200011\)75:11<963::AID-JCTB302>3.0.CO;2-Z](https://doi.org/10.1002/1097-4660(200011)75:11<963::AID-JCTB302>3.0.CO;2-Z)
 17. López-Luna J., Ramírez-Montes L.E., Martínez-Vargas S., Martínez A.I. et al. // SN Applied Sciences. 2019. № 1. P. 1–19.
<https://doi.org/10.1007/s42452-019-0977-3>
 18. Weber W.J., Morris J.C. // J. Sanitary Engineering Division. 1963. V. 89. P. 31–59.
<https://doi.org/10.1061/jsedai.0000430>
 19. Tran H.N., You S.J., Hosseini-Bandegharai A., Chao H.P. // Water Research. 2017. V. 120. P. 88–116.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.04.014>
 20. Boyd G.E., Schubert J., Adamson A.W. // J. American Chemical Society. 1947. V. 69. № 11. P. 2818–2829.
<https://doi.org/10.1021/ja01203a064>
 21. Cáceres-Jensen L., Rodríguez-Becerra J., Parra-Rivero J., Escudey M. et al. // J. Hazardous Materials. 2013. V. 261. P. 602–613.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.07.073>
 22. Reichenberg D. // J. American Chemical Society. 1953. V. 75. № 3. P. 589–597.
<https://doi.org/10.1021/ja01099a022>
 23. Khan T.A., Chaudhry S.A., Ali I. // J. Molecular Liquids. 2015. V. 202. P. 165–175.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2014.12.021>
 24. Jain M., Yadav M., Kohout T., Lahtinen M. et al. // Water Resources and Industry. 2018. V. 20. P. 54–74.
<https://doi.org/10.1016/j.wri.2018.10.001>

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 541.138:540

ОБ ИЗВЛЕЧЕНИИ СЕРЕБРА И МЕДИ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАВОДОРОЖЕННОГО ПАЛЛАДИЯ

© 2023 г. Б. Ф. Ляхов¹, В. А. Котенев¹, *

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

*e-mail: m-protect@mail.ru

Поступила в редакцию 12.10.2022 г.

После доработки 02.01.2023 г.

Принята к публикации 10.01.2023 г.

Изучена степень извлечения серебра и меди из растворов их солей атомарным водородом, находящимся в Pd, а также условия их наиболее полного извлечения. Концентрация Ag^+ составляла 12.67 и 0.635 г/л, а Cu^{2+} – 1.145 и 1.527 г/л. Время нахождения Pd в растворе составляла 1 час. Электрохимическое наводороживание Pd проводилось в 1 М растворе NaOH при 30 мА/см² в течение 9 мин до полного насыщения водородом, при котором H: Pd составляло 0.73. Установлено, что система PdH обладает способностью эффективно извлекать серебро (и медь) со 100% выходом в случае, если количество водорода в Pd превосходит количество Ag в растворе. Основным условием для этого являются разбавленные по серебру (по меди) растворы и большая рабочая поверхность образцов Pd. Установлено, что химическое осаждение серебра на PdH сопровождается образованием у поверхности коллоидного серебра, которое может быть выделено из раствора. Главным условием этого является малое содержание водорода в образце (H: Pd < 0.3). Результатом этого является снижение скорости диффузии водорода к поверхности раздела образец-раствор, а время существования коллоида возрастает.

Ключевые слова: палладий, водород, серебро, медь, раствор нитрата серебра, раствор сернокислой меди, осаждение

DOI: 10.31857/S004418562370016X, **EDN:** SYMBDQ

ВВЕДЕНИЕ

Для извлечения катионов металлов из водных растворов широко используются различные сорбенты [1–7], флотация или электрофлотация [8–11]. Эти способы используются также и для очистки сточных вод от примесей металлов. Технология извлечения катионов металлов зачастую многостадийна и для увеличения эффективности метода требуется подбор часто дорогих и дефицитных селективных сорбентов, коагулянтов, поверхностно-активных веществ, флокусирующих агентов. Такие методы очистки часто требуют повторной очистки воды из-за ее засоления. Кроме того, некоторые из известных методов очистки (электрофлотация, дистилляция) требуют значительной затраты электроэнергии [5].

Постоянный интерес к системам металл-водород охватывает широкий диапазон от чисто научных до сугубо прикладных проблем защиты окружающей среды [12–14]. Водород, введенный в металл, радикально изменяет его свойства [15]. Наблюдается изменение параметра кристаллической решетки, электрического сопротивления, магнитной восприимчивости, коэффициента

диффузии для водорода, прочности и пластичности [16–19]. Среди переходных металлов наибольшей абсорбционной способностью по отношению к водороду обладает палладий, в котором может растворяться до 900 объемов водорода на один объем палладия. Растворение в этом металле водорода приводит к целому ряду аномальных явлений, имеющих практическое значение для решения проблемы защиты окружающей среды с помощью так называемых водородных технологий, когда в роли поглотителя катионов из водных сред используется наводороженный металл.

Ранее было показано, что на поверхности насыщенного водородом палладия (PdH) без наложения тока происходит осаждение катионов металлов Ag^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} и др. из растворов их солей [21, 22]. В этих работах доказано, что процесс выделения названных металлов идет по химико-каталитическому механизму. Установлено, что основное количество серебра и меди осаждается на поверхности PdH за первый час контакта PdH с раствором. На основании исследований было высказано предположение о возможности использования наводороженного палладия для извлечения и глубокой очистки растворов от Ag^+ и Cu^{2+} .

Целью настоящей работы была разработка нового способа извлечения серебра и меди из водных растворов различного происхождения более экологичного и экономичного, чем способы, основанные на введении в обрабатываемый раствор зачастую дорогих и дефицитных сорбентов, коагулянтов. Ставилась также задача установить степень извлечения катионов Ag^+ и Cu^{2+} из растворов их солей с различной концентрацией новым методом, а также условия их наиболее полного извлечения.

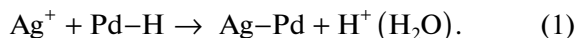
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследований в качестве образцов использовались пластинки, изготовленные из палладиевой фольги (толщина 50 мкм). Рабочая поверхность менялась от 2 до 20 см^2 в зависимости от объема раствора и концентрации ионов металла. Объем раствора изменялся от 5 до 20 мл. Концентрация Ag^+ составляла 12.67 и 0.635 г/л, а Cu^{2+} — 1.145 и 1.527 г/л. Время нахождения Pd в растворе составляла 1 час. Количество выделившегося металла оценивалось гравиметрически с помощью аналитических электронных весов (Acclab). Электрохимическое наводороживание Pd проводилось в 1 М растворе NaOH при 30 мА/см² в течение 9 мин. Расчет времени электролиза проводился по формуле $t = (\text{H} : \text{Pd}) Qm/IM$, где t — время электролиза для достижения определенного значения $\text{H} : \text{Pd}$, Q — количество электричества необходимое для выделения 1 г-ат водорода, m — масса Pd, I — ток наводороживания, M — г-ат Pd (106). После расчета добавляется 1 мин, т.к. при наводороживании от $\text{H} : \text{Pd} = 0.68$ до 0.73 не весь водород входит в Pd. Измерение количества водорода в Pd методом хроноамперометрии [23] подтвердило, что названные условия наводороживания являются оптимальными для полного насыщения Pd водородом. При этом соотношение $\text{H} : \text{Pd}$ становилось равным 0.73. После наводороживания образец промывался дистиллированной водой и погружался в раствор AgNO_3 или CuSO_4 .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как было установлено в предыдущих наших исследованиях, восстановление ионов серебра и меди до металла на поверхности наводороженного Pd протекает по химико-каталитическому механизму [21, 22]. В основе таких реакций обычно лежит окисление восстановителя с передачей электронов поверхности электрода, что обеспечивает сдвиг потенциала до значения восстановления ионов металла. Донором электронов является водород, диффундирующий к поверхности PdH из его объема за счет градиента концентрации, а ионы Ag^+ (или Cu^{2+}) при этом выполняют роль ак-

цептора. Тогда на поверхности PdH в случае раствора AgNO_3 будет протекать реакция:



Восстановление ионов металлов Ag^+ (Cu^{2+}) происходит на поверхности раздела Pd/осаждаемое покрытие металла. Когда покрытие достигает соответствующей толщины и становится беспористым, ионы металла не могут проникать к поверхности PdH, и осаждение металла прекращается. Из нитратных растворов независимо от их концентрации Ag выделяется за первые 0.5–1 ч нахождения в растворе AgNO_3 , а затем скорость осаждения металла падает. Это имеет место в растворах, в которых количество ионов Ag^+ содержится больше, чем водорода в Pd. Оставшийся в Pd, покрытом металлическим покрытием, водород не уходит из системы PdH в течение нескольких недель. Это характерно как для осаждения серебра, так и меди [21]. Если количество водорода в Pd превосходит количество Ag^+ в растворе, осаждение серебра протекает с очень низкой скоростью, а поэтому система PdH должна глубоко очищать растворы от серебра. В этой связи представляют интерес разбавленные по серебру (меди) растворы. Как видно из табл. 1, степень извлечения серебра из нитратного раствора (0.635 г/л) существенно зависит от рабочей поверхности наводороженного палладия — поставщика электронов для восстановления ионов Ag^+ . С увеличением рабочей поверхности PdH степень извлечения серебра растет и при 3.5 см^2 достигает 99%. Расчеты показывают, что в случае 99%-ного извлечения (5-ая графа в табл. 1) в палладии содержится 8.6×10^{20} атомов водорода. При этом на PdH выделилось 3.3×10^{19} атомов серебра, т.е. намного меньше, чем находящихся в Pd атомов водорода.

Такая же зависимость наблюдается и для раствора, содержащего 12.69 мг Ag в 10 мл (табл. 2). Однако в этом случае поверхность PdH для 100% извлечения Ag должна быть увеличена до 16 см^2 .

Для растворов серебра, например, 25.5 в 20 мл, степень извлечения может даже превышать 100% за счет образования коллоидного серебра, включающегося в покрытие. Исследования показали, что в растворах с низкой концентрацией Ag (0.65–1.27 г/л) скорость осаждение Ag мала, изменение pH происходит постепенно от 6 до 3–4, и коллоид можно визуальнo наблюдать в течение ~10–15 мин. Это явление характерно для образцов независимо от концентрации водорода в Pd. Обильная коллоидная фаза быстро растворяется. Известно, что специфическим химическим свойством серебра является его способность легко образовывать коллоидное серебро в растворе при восстановлении соединений серебра или при диспергировании компактного серебра [24].

Таблица 1. Влияние площади наводороженного палладия на степень извлечения Ag из 10 мл раствора AgNO_3 , содержащего 6.35 мг Ag. Время нахождения образца в растворе 1 ч

Площадь образца, см^2	Количество выделившегося Ag, мг	Степень извлечения Ag, %
1.5	2.73	43
2.0	3.3	52
2.5	4.5	71
3.0	5.4	85
3.5	6.3	99

Таблица 2. Влияние площади наводороженного палладия на степень извлечения Cu из раствора CuSO_4 . Время нахождения образца в растворе 1 ч

Концентрация Cu, г/л	Объем пробы, мл	Содержание Cu в пробе, мг	Площадь образца, см^2	Количество выделившегося Cu, мг	Степень извлечения Cu, %
1.145	2	2.29	1.5	1.95	84
1.145	2	2.29	2.0	2.1	91
1.527	2	3.05	1.5	1.25	41
1.527	2	3.05	2.0	2.4	79
1.527	10	15.27	13	9.0	59
1.527	10	15.27	18	15.2	100
1.527	20	30.54	25	30.0	98

Таким образом, установлено, что система PdH обладает способностью извлекать серебро со 100% выходом в случае, если количество водорода в Pd превосходит количество Ag в растворе. Основным условием для этого являются разбавленные по серебру растворы и большая рабочая поверхность образцов Pd. Если же содержание водорода в образце мало ($\text{H} : \text{Pd} < 0.3$), то, вероятно, за счет снижения скорости диффузии водорода к поверхности раздела образец-раствор, время существования коллоида возрастет до нескольких десятков минут, и коллоид может быть выделен из раствора. Коллоидное серебро может представлять интерес в качестве антисептической добавки в биологии, медицинской и косметической областях.

Описанные закономерности характерны и для разбавленных сульфатных растворов меднения. В табл. 2 представлены результаты по степени извлечения меди разной концентрации ионов Cu^{2+} . Видно, что при достаточной величине рабочей поверхности можно практически полностью извлечь (90–100%) медь из разбавленного раствора меднения, когда количество водорода в Pd превосходит количество Cu^{2+} в растворе.

выходом в случае, если количество водорода в Pd превосходит количество Ag в растворе. Основным условием для этого являются разбавленные по серебру (по меди) растворы и большая рабочая поверхность образцов Pd.

Установлено, что химическое осаждение серебра на PdH сопровождается образованием у поверхности коллоидного серебра, которое может быть выделено из раствора. Главным условием этого является малое содержание водорода в образце ($\text{H} : \text{Pd} < 0.3$). Результатом этого будет снижение скорости диффузии водорода к поверхности раздела образец-раствор, а время существования коллоида возрастет.

Описанный способ извлечения серебра и меди из водных растворов различного происхождения в некоторых случаях является более экологичным и экономичным, чем способы, основанные на введении в обрабатываемый раствор зачистую дорогих и дефицитных сорбентов, коагулянтов. Описанный метод позволяет извлекать серебро и медь из труднодоступных водных источников, благодаря простоте исполнения и малой затрате электроэнергии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что система PdH обладает способностью извлекать серебро (и медь) со 100%

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фуфаева А., Никифорова Т.Е. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2022. Т. 58. № 2. С. 163.

2. Rafizadeh M., Samadani Langeroodi N., Khalafi M. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2021. V. 57. № 3. P. 445.
3. Оборина Е.Н., Адамович С.Н. // ЖПХ. 2017. Т. 90. № 5. С. 625.
4. Золотов Ю.А. и др. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов из растворов. М.: Наука, 2007. 320 с.
5. Смирнова В.В., Худорожкова С.А., Ручкина О.И. // Современные технологии в строительстве. Теория и практика. 2018. Т. 2. С. 405.
6. Долина Л.Ф. Современная техника и технологии для очистки сточных вод от солей тяжелых металлов. Днепропетровск.: Континент, 2008. 254 с.
7. Самонин В.В., Никонова В.Ю., Подвязников М.Л. // ЖФХ. 2008. Т. 82. № 8. С. 1547.
8. Колесников В.А., Павлов Д.В. // Успехи в химии и в химической технологии. 2007. Т. 21. № 9. С. 31.
9. Ласкорин Б.Н., Плаксина Л.Д. Физико-химические основы флотации. М.: Наука, 1983. 224 с.
10. Колосникова О.Ю., Матвеева Е.В., Канделаки Г.И., Колесников В.А. // Успехи в химии и в химической технологии. 2017. Т. 31. № 6. С. 37.
11. Колесников В.А., Губин А.Ф., Колесникова О.Ю., Перфильева А.В. // ЖПХ. 2017. Т. 90. № 5. С. 598.
12. Ляхов Б.Ф., Котенев В.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2022. Т. 58. № 1. С. 33.
13. Lyakhov B.F., Kotenev V.A. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2022. V. 58. № 3. P. 633.
14. Ляхов Б.Ф., Котенев В.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2022. Т. 58. № 5. С. 556.
15. Водород в металлах / Под ред. Алефельда Г., Фелькля И. М.: Мир, 1981.
16. Schirber J.E., Morosin B. // Phys. Rev. 1975. V. B12. P. 117.
17. Lomovskoi V.A., Lyakhov B.F., Lomovskaya N.Yu., Belyaev E.G. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2010. V. 46. № 3. P. 375.
18. Солодкова Л.Н., Ляхов Б.Ф., Липсон А.Г., Цивадзе А.Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2010. Т. 46. № 5. С. 450.
19. Бардышев И.И., Ляхов Б.Ф., Полукаров Ю.М., Котенев В.А., Цивадзе А.Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2011. Т. 47. № 5. С. 550.
20. Pluzhnikova T.N., Fedorov V.A., Balybin D.V., Berezner A.D., Fedotov D.Y., Mikhlin Y.L. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2021. V. 57. № 6. P. 1235–1241.
21. Ляхов Б.Ф., Солодкова Л.Н., Ващенко С.В., Бардышев И.И., Цивадзе А.Ю., Пуряева Т.П., Чернышев В.В. // Теорет. основы хим. технологии. 2014. Т. 48. № 6. С. 645.
22. Солодкова Л.Н., Ващенко С.В., Ляхов Б.Ф., Бардышев И.И., Цивадзе А.Ю., Чернышев В.В., Ширяев А.А. // Теорет. основы хим. технологии. 2017. Т. 51. № 3. С. 248.
23. Солодкова Л.Н., Ляхов Б.Ф., Липсон А.Г., Цивадзе А.Ю. // ДАН. 2008. Т. 422. № 4. С. 506.
24. Пятницкий И.В., Сухан В.В. Аналитическая химия серебра. М., 1975.

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

ФИЗИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ЭЛЕКТРОДНОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ ГИБРИДНЫХ КОНДЕНСАТОРОВ

© 2023 г. В. В. Слепцов¹, В. Г. Гоффман², А. О. Дителева^{1, *}, Т. В. Ревенко³, Е. О. Дителева¹

¹Московский авиационный институт,
Волоколамское шоссе, 4, Москва, 125993 Россия

²Саратовский государственный технический университет имени Ю.А. Гагарина,
ул. Политехническая, 77, Саратов, 410054 Россия

³Московский государственный строительный университет,
Ярославское шоссе, 26, Москва, 123337 Россия

*e-mail: anna.diteleva@mail.ru

Поступила в редакцию 08.04.2022 г.

После доработки 27.04.2022 г.

Принята к публикации 11.05.2022 г.

В данной работе представлены модель электродного материала для гибридного конденсатора и экспериментально подтвержденные пути улучшения параметров ячеек, такие как увеличение емкости ячейки, увеличение рабочего напряжения в ячейках с водным электролитом до 2.6 В, в два раза превышающий потенциал разложения воды, уменьшение внутреннего сопротивления. Также приведена технология изготовления электродных материалов для гибридных конденсаторов и обоснован ее выбор.

Ключевые слова: электродный материал, гибридный конденсатор, водный электролит, модель конденсатора, повышение напряжения, накопитель энергии, углеродная матрица

DOI: 10.31857/S0044185623700171, **EDN:** SYNCISI

ВВЕДЕНИЕ

Системы накопления, хранения и транспортировки электрической энергии, в основном, состоят из химических источников тока (ХИТ) и ионисторов. Перспектива развития этого научно-технического направления связана, в первую очередь, с ростом их удельной энергоемкости. В настоящее время максимальная удельная энергоемкость достигнута у литиевых ХИТ и составляет 260 Вт ч/кг [1–3]. Большая часть экспертов считает, что максимальное развитие мобильной энергетики требует создания источников тока с параметрами 500–1000 Вт ч/кг. Однако традиционная толстопленочная технология производства химических источников тока (ХИТ) и конденсаторных структур не обеспечивает необходимой динамики роста удельной энергоемкости ХИТ и высокоемких конденсаторных структур (СКС) [4].

Поэтому целью работы является создание базовых принципов конструкции и технологии изготовления электролитических ячеек, включая гибридные СКС, обеспечивающих принципиальную возможность накопления электрической энергии с удельной энергоемкостью для многоразовых ячеек — 350–500 Вт ч/кг на первом этапе и затем 1000 Вт ч/кг на втором этапе.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Определить основные положения, обеспечивающие кратный рост скорости различных этапов электрохимического процесса в ячейке. Суть проблемы состоит в том, что для получения электрической энергии необходимо прохождение электрического тока по длинному, многостадийному пути, когда расстояние, проходимое электронами, существенно превышает размер атомов. Поэтому надо определить лимитирующие стадии этого процесса и способы их устранения.

2. Определить основные принципы конструирования нового поколения электродных материалов и технологии их изготовления. Рассмотреть наиболее безопасные и энергоемкие конструкции электролитических ячеек на их основе.

3. Разработать физико-химические основы базовых конструкций и технологий производства перспективных электролитических ячеек для накопления электрической энергии с удельной энергоемкостью для многоразовых ячеек — 350–500 Вт ч/кг на первом этапе и затем 1000 Вт ч/кг на втором этапе.

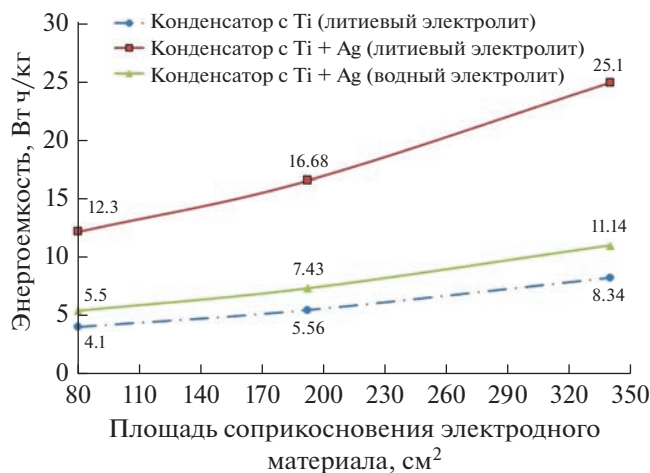


Рис. 1. Зависимость удельной энергоемкости конденсатора от площади электродного материала.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛИМИТИРУЮЩИХ СТАДИЙ НАКОПЛЕНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ В ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ЯЧЕЙКЕ, ВКЛЮЧАЯ ГИБРИДНЫЙ КОНДЕНСАТОР

Теоретическое рассмотрение процесса накопления электрической энергии в электродных материалах гибридных конденсаторов на основе термодинамического подхода, заключающегося в суммировании всех видов энергии в системе, позволяет записать формулу баланса энергии в гибридном конденсаторе в следующем виде [2]:

$$U = \Delta\chi = \frac{W}{e} = -\frac{K_B T}{e} \ln \frac{2\pi e^2}{(3\pi^2)^{\frac{1}{3}} \epsilon} \sqrt{\frac{2\pi m}{n^2 K_B}} + \text{const}, \quad (1)$$

где C – емкость, U_k – напряжение на конденсаторе, $\mu_i N_i$ – произведение химического потенциала на количество частиц, I_n – ток в нагрузке, U_n – напряжение в нагрузке, t – время разрядки или зарядки, I_k – ток в конденсаторе, R_{ESR} – сопротивление конденсатора.

Уравнение (1) характеризует идеальный гибридный конденсатор, в котором отсутствуют токи утечки. Для упрощения ситуации можно рассматривать работу такого конденсатора при минимальных временах зарядки и разрядки. После не сложных преобразований уравнение (1) можно представить в следующем виде:

$$I_n U_n t = \left(\frac{\epsilon \epsilon_0}{2d} U_k^2 + i U_k t - I_k^2 \frac{R_{ESR}}{S^2} t \right) S. \quad (2)$$

Величина R_{ESR} является суммой сопротивлений целого ряда элементов, входящих в состав гибридного конденсатора:

$$R_{ESR} = r_1 + r_2 + r_3 + r_4 + r_5,$$

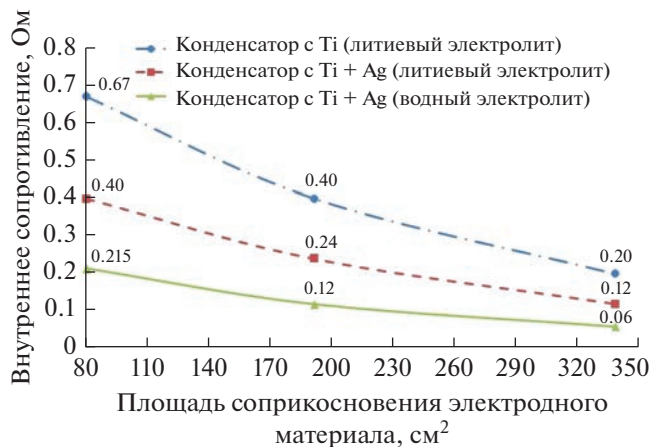


Рис. 2. Зависимость внутреннего сопротивления конденсатора (ESR) от площади соприкосновения электродных материалов.

где r_1 – сопротивление токосъемников, r_2 – сопротивление анода, r_3 – сопротивление катода, r_4 – сопротивление электролита, r_5 – сопротивление сепаратора.

Адекватность разрабатываемой модели наиболее просто показать на зависимости удельной энергоемкости (рис. 1) и внутреннего сопротивления от площади (рис. 2).

В связи с тем, что сопротивление токосъемников, электролита и сепаратора с ростом площади соприкосновения снижаются и перестают существенно влиять на емкость и внутреннее сопротивление (рис. 1 и рис. 2) можно сделать заключение о том, что лимитирующей стадией процесса тока переноса в электролитической ячейке является сопротивление электродных материалов. Одновременно рис. 1 и рис. 2 свидетельствуют о том, что слой титана не только снижает внутреннее сопротивление электролитической ячейки, но и повышает ее удельную энергоемкость. Проведенные исследования этого эффекта позволяют сделать заключение о том, что это происходит за счет электрохимических реакций на поверхности слоя титана [2, 14, 15].

В работе в качестве углеродной матрицы использовали материал типа “Бусофит”, выполненный в виде тканевой ленты [2–4].

Для снижения внутреннего сопротивления и увеличения удельной поверхности электродного материала в данной работе используется металлизация отдельных волокон углеродной матрицы титаном и серебром (рис. 3 и рис. 4). Локальная металлизация поверхности титана наночастицами серебра позволяет минимизировать электрическое сопротивление электродного материала при протекании электрохимического процесса на поверхности титана (рис. 3а).

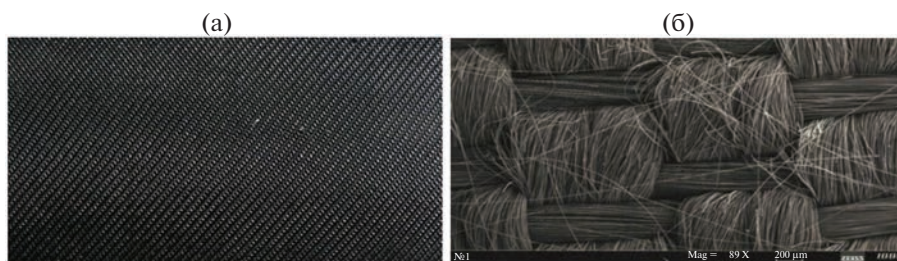


Рис. 3. Фотография исходной ткани типа “Бусофит” без покрытия. (а) Обычное фото, (б) снимок с электронного микроскопа.

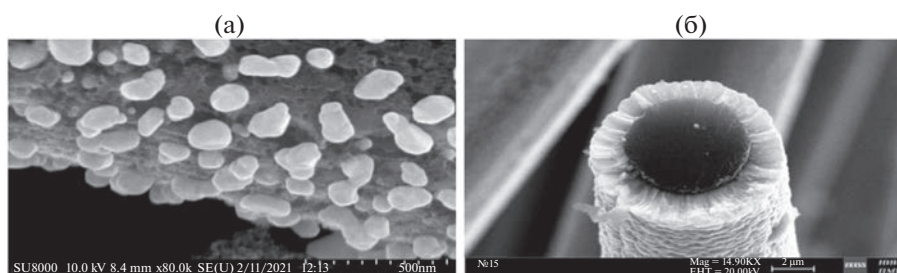


Рис. 4. Фотография ткани типа “Бусофит” с нанесенным слоем титана и серебра: (а) нить углеродной ткани с нанесенным слоем Ti и Ag; (б) нить углеродной ткани с нанесенным слоем Ti.

В статье рассматривается физическая модель гибридного конденсатора, где накопление энергии происходит по двум механизмам: за счет протекания электрохимической реакции и в двойном электрическом слое (ДЭС). Создание электродных материалов с высокоразвитой поверхностью повышает скорость электрохимических процессов в пересчете на геометрическую поверхность контакта химически активный материал — электролит, что приводит к снижению времени зарядки и тепловыделения (рис. 5).

На рис. 4б представлен электродный материал на основе углеродной ткани типа “Бусофит”, на который по тонкопленочной технологии был нанесен слой титана методом магнетронного распыления металла в вакууме. На рис. 3 показан исходный материал без металлизации. Оба материала использовались в качестве электродов для конденсаторов (рис. 1 и рис. 2). Видно, что энергоемкость конденсатора с металлизированными электродами растет, а внутреннее сопротивление (R_{ESR}) падает. При этом с ростом площади соприкосновения разница в удельной энергоемкости возрастает, а по внутреннему сопротивлению падает. Проведенные рентгенофазовые исследования показали, что в процессе зарядки конденсатора с металлизированными электродами на поверхности титана происходит обратимый электрохимический процесс. Перспективными материалами для заполнения углеродной матрицы являются Li и его сплавы, Si, Al, Na, Sn, Mg, Zn, Ti, Ni, Co, Ag

и др. [5–9]. Отличительной особенностью технологии производства таких конденсаторных структур является умение работать с материалами с высокоразвитой поверхностью (удельная поверхность достигай $1000 \text{ м}^2/\text{г}$ и более). Поэтому тонкопленочные нанотехнологии имеют существенно более широкие возможности в сравнении с традиционными толстопленочными техно-

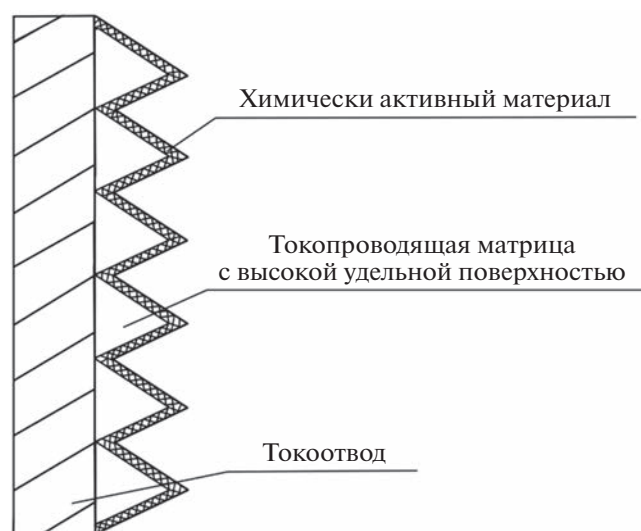


Рис. 5. Схематическое изображение конструкции ДЭС гибридного конденсатора.

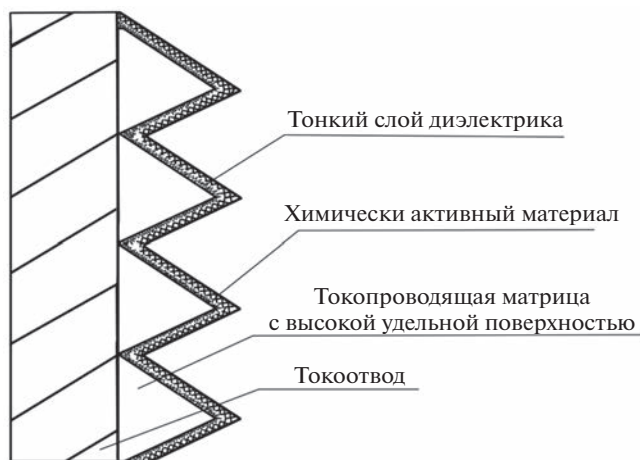


Рис. 6. Схематическое изображение конструкции ДЭС с тонким слоем диэлектрика для гибридного конденсатора.

логиями при создании перспективных конструкций электрохимических систем.

Второй важной задачей при разработке новых перспективных накопителей электрической энергии является увеличение рабочего напряжения. Анализ механизма возникновения разницы потенциалов на границе раздела в ДЭС в электролитических ячейках позволяет оценить максимальную величину рабочего напряжения в традиционном конденсаторе (ионисторе) и в ХИТ. Выражение (3) позволяет определить максимальное рабочее напряжение в электролитической ячейке [10, 11]:

$$U = \Delta\chi = \frac{W}{e} = -\frac{K_B T}{e} \ln \frac{2\pi e^2}{(3\pi^2)^{\frac{1}{3}} \epsilon} \sqrt{\frac{2\pi m}{n^2 K_B}} + \text{const}, \quad (3)$$

где W – работа выхода электрона; ϵ – диэлектрическая проницаемость ДЭС; m – масса электрона.

Из уравнения (3) следует, что поверхностный скачок потенциала с точностью до некоторой постоянной определяется работой выхода электрона в окружающую среду. Эта формула, полученная на основе квантово-механических представлений, согласуется с термодинамическими подходами к определению $\Delta\chi$ [10–12]. В соответствии с этим выражением максимальное значение рабочего напряжения ионистора не превышает 4.5 В при использовании полимерного электролита и не более 1.3 В при использовании водного электролита. Для традиционного ионистора и ХИТ на этом все механизмы роста рабочего напряжения заканчиваются. Для источников тока, изготовленных по тонкопленочной технологии, вариативность механизмов роста энергоёмкости существенно расширяется. Появляется возможность роста напряжения за счет формирования тонкого слоя диэлектрика на границе раз-

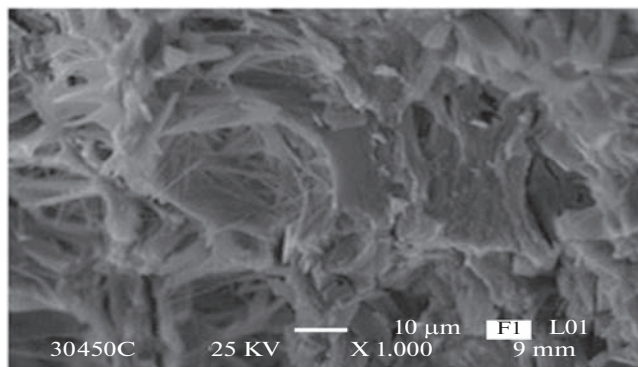


Рис. 7. Слой полититаната калия (ПТК), выращенный на титане.

дела электролит-проводящий материал с высокой удельной поверхностью (рис. 6).

При наноструктурировании поверхности электрода возникают дополнительные механизмы переноса электрического заряда свободными носителями, за счет эффектов туннелирования и токов смещения. В связи с этим, в ДЭС гибридного конденсатора, изготовленного по тонкопленочной технологии, можно создать тонкий слой диэлектрика, который позволит увеличить рабочее напряжение электролитической ячейки. Эта возможность появляется тоже только при создании конструкции СКС по тонкопленочным технологиям. При окислении слоя титана, расположенного на поверхности углеродной гибкой матрицы, до полититаната калия, появляется слой диэлектрика с высокой диэлектрической проницаемостью (рис. 7).

В результате растет удельная электрическая емкость и рабочее напряжение. Было проведено исследование накопителей энергии с модифицированными титаном бусофитовыми электродами с дополнительной обработкой последних в кислотных и щелочных растворах. Циклирование макетных накопителей энергии (рис. 8а) до 50 циклов и более, показало устойчивую работу в области напряжений от нуля до 4000 мВ. Признаков разложения электролита в указанном интервале напряжений не наблюдалось. Такие же результаты были получены и для области напряжений от 0 до 6000 мВ (рис. 8б), которые характеризуются отсутствием признаков электрохимических реакций на границе электрод/электролит.

Измерения показали возможность увеличения рабочего напряжения, которое может быть связано с распределением потенциала в слоистой структуре пленки состоящей из слоев проводящего титана, оксидной диэлектрической пленки на поверхности титана, сформировавшейся при напылении титана, и его последующей термической обработки, а также слоя пористого слоя образо-

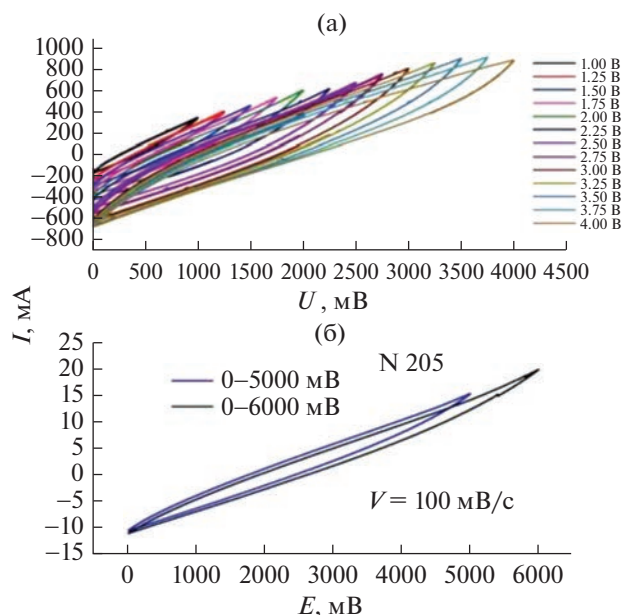


Рис. 8. Циклическая вольтамперограмма (скорость изменения потенциала 10 мВ/с симметричного накопителя энергии с модифицированными титаном электродами.

вавшегося вследствие обработки модифицированных электродов в кислотно-щелочных растворах. В результате такой обработки, формируется пленка тетратитаната калия имеющая квазиаморфный характер и характеризуется высокой диэлектрической проницаемостью и ионной проводимостью [13]. Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что нанесение слоя диэлектрика на токопроводящую матрицу с высокой удельной поверхностью позволяет увеличить рабочее напряжение ячейки.

Формирование тонкого диэлектрического слоя на поверхности титана наблюдались в электролитических ячейках с водным электролитом. Конструкция электродных материалов сохранялась, а в качестве электролита использовался водный 10%-ый раствор NaCl. Смешивание компонентов происходило в магнитной мешалке с нагревом 100°C до полного растворения соли. Далее электролит охлаждался до комнатной температуры.

Электролитическая ячейка на водном электролите смогла выдержать напряжение 2.6 В и ток 0.15 А без видимых процессов разложения электролита (рис. 9, рис. 10). При увеличении напряжения емкость образца возрастала. Максимальная емкость образца составила 148 Ф при напряжении 2.6 В и токе 0.15 А. Удельная энергоемкость — 5.56 Вт ч/кг при весе образца 25 г.

На рис. 9 и рис. 10 видно, что образец становится более стабильным при большем количестве тренировок. После 10 циклов емкость образца

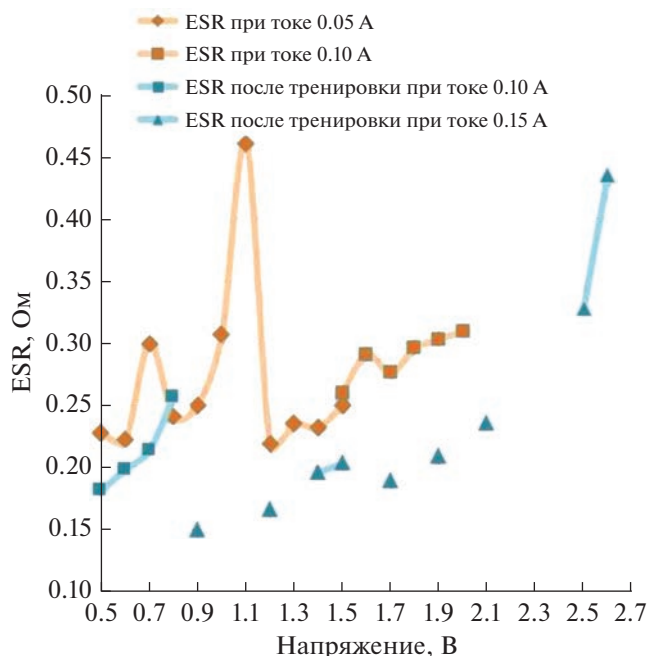


Рис. 9. График роста рабочего напряжения в процессе тренировки.

упала на 0.2%, а ESR не ухудшилось, а даже уменьшилось на 2%.

Таким образом формирование тонкого диэлектрического слоя на поверхности титана позволяет увеличить рабочее напряжение электролитических ячеек с водным электролитом. Наноструктурирование углеродного проводящего пористого материала “Бусофит” наночастицами серебра по тонкопленочной технологии привело

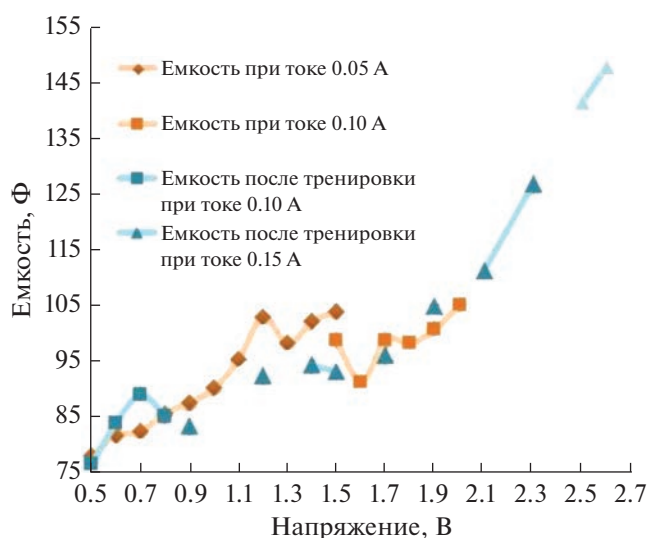


Рис. 10. Увеличение емкости конденсатора при росте рабочего напряжения в процессе тренировки.

к увеличению рабочего напряжения с 1.3 до 2.6 В. Ячейка в процессе измерений и тренировок не надувалась. Внутреннее сопротивление ячейки ESR в среднем составляло 0.2 Ом.

ВЫВОДЫ

1. Исходя из предлагаемой модели следует сделать вывод о том, что основные параметры электролитической ячейки определяются свойствами ДЭС, который определяет диапазон рабочих токов, напряжений и механизмов накопления электрической энергии. Электрическое сопротивление электролита и сепаратора можно снизить за счет роста площади соприкосновения электродных материалов (рис. 1 и рис. 2), а рабочее напряжение электролитической ячейки можно регулировать за счет варьирования параметров тонкого слоя диэлектрика в ДЭС (рис. 8–10).

2. Кардинальное увеличение удельной емкости конденсаторной структуры уже сегодня может быть достигнуто за счет внедрения новых перспективных наноструктурированных электродных материалов, представляющих из себя исходную матрицу с высокой удельной поверхностью (более 1000 м²/г), в которой располагается химически активный материал и наноструктурированный ДЭС с туннельно тонким диэлектриком с высокой диэлектрической проницаемостью и высоким пробивным напряжением.

3. Принципиально новым направлением развития накопителей электрической энергии являются гибридные конденсаторы, в которых накопление электрической энергии происходит в ДЭС и за счет протекания электрохимических процессов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России, номер темы FSFF-2020-0013.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Слепцов В.В., Зинин Ю.В., Дителева А.О. Перспективы развития мобильной энергетики // Успехи в химии и химической технологии. 2019. Т. XXXIII. № 1. С. 28–30.
2. Чжоу Зо Лвин. Исследование и разработка элементов и систем накопления электрической энергии, интегрирующих два механизма накопления в двойном электрическом слое и за счет протекания химических процессов // Диссертация к.т.н. по специальности 05.27.06. МАИ. 2020.
3. Кукушкин Д.Ю. Разработка физико-технических основ электроимпульсного метода синтеза наночастиц металлов и сплавов в жидкой диэлектрической среде // Диссертация к.т.н. по специальности 05.27.06. МАИ. 2019.
4. Склезнев А.А. Анализ основных тенденций развития химических источников тока и других накопителей энергии // Отчет, шифр "ТОК".
5. Xiaoyang Deng, Jiajun Li, Liying Ma, Junwei Sha, Naiqin Zhao // Mater. Chem. Front. 2019. V. 3. P. 2221–2245.
6. Taehoon Kim, Wentao Song, Yong So, Yabing Qi // J. Mater. Chem. A. 2019. V. 7. P. 292.
7. Козьменкова А.Я. Положительные электроды литий-кислородных аккумуляторов на основе бинарных соединений титана // Диссертация к. т. н, МГУ им. М.В. Ломоносова. Москва. 2018.
8. Wenxu Shang, Wentao Yu, Peng Tan, Bin Chen, Zhen Wu, Haoran Xud, Meng Ni // J. Mater. Chem. A. 2019. V. 7. P. 15564–15574.
9. Miller J.R., Simon P. // Science. 2008. 321: 651–2.
10. Андронов Л.И. Теоретическая электрохимия. Высшая школа. Москва. 1975. С. 302.
11. Салем Р.Р. Физическая химия, начала теоретической электрохимии. КомКнига. Москва. 2010.
12. Sleptsov V.V., Kozhitov L.V., Muratov D.G., Popkova A.V., Savkin A.V., Diteleva A.O., Kozlov A.P. // J. Physics Conference Series 1313 (26th International Conference on Vacuum Technique and Technology 18–20 June 2019, Saint Petersburg, Russian Federation). 2019.
13. Varezchnikov A.S., Fedorov F.S., Burmistrov I.N., Plugin I.A., Sommer M., Lashkov A.V., Gorokhovskiy A.V., Nasibulin A.G., Kuznetsov D.V., Gorshenkov M.V., Sysoev V.V. // Nanomaterials. 2017. V. 7. № 12. P. 455.
14. Гоффман В.Г., Слепцов В.В., Гороховский А.В., Горшков Н.В., Ковынева Н.Н., Севрюгин А.В., Видулова М.А., Байняшев А.М., Макарова А.Д., Зо Лвин Ч. // Электрохимическая энергетика. 2020. Т. 20. № 1. С. 20–32.

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 66.081.6

ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ АДсорБИРОВАННОЙ ВОДЫ И ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ В ГИДРОФОБНЫХ И ГИДРОФИЛЬНЫХ МИКРОФИЛЬТРАЦИОННЫХ МЕМБРАНАХ

© 2023 г. С. И. Лазарев¹, Ю. М. Головин¹, Д. Н. Коновалов^{1,*}, Э. Ю. Яновская², Д. А. Родионов¹

¹Тамбовский государственный технический университет,
Советская, 106, Тамбов, 392000 Россия

²Российский национальный исследовательский медицинский университет имени Н.И. Пирогова,
Островитянова, 1, Москва, 117997 Россия

*e-mail: kdn1979dom@mail.ru

Поступила в редакцию 07.04.2022 г.

После доработки 27.04.2022 г.

Принята к публикации 11.05.2022 г.

В работе методами ИК-спектроскопии НПВО исследованы влияния адсорбированной воды на структурную эволюцию в ПВДФ слое композитных гидрофобной МФФК-3 и гидрофильной МФФК-3Г мембранах. Установлено, что молекулы адсорбированной воды инициируют конформационную перестройку полимерных молекул ПВДФ слоя гидрофильной мембраны, в то же время конформация полимерных молекул ПВДФ слоя гидрофобной мембраны не претерпевает изменения. Проведена деконволюция полос поглощения валентных колебаний ОН-групп с использованием четырех гауссинов. По частотам пиков гауссинов была рассчитана энергия и выполнена классификация Н-связей адсорбированной воды. Показано, что структура адсорбированной воды с энергиями водородных связей $E_{\text{ОН}} = 42.8$ кДж/моль, энергией $E_{\text{ОН}} = 35.7$ кДж/моль, $E_{\text{ОН}} = 17.9$ кДж/моль, $E_{\text{ОН}} = 14$ кДж/моль представляет собой “кластеры” с тремя или четырьмя Н-связями. Величины энергий $E_{\text{ОН}} = 17.9$ кДж/моль, $E_{\text{ОН}} = 10.6$ кДж/моль, $E_{\text{ОН}} = 16.8$ кДж/моль и $E_{\text{ОН}} = 14$ кДж/моль отвечают ОН-связям димерных и мономерных молекул воды. Сделан вывод, что структура адсорбированной воды в ПВДФ слое может быть охарактеризована смешенной моделью водородных связей, состоящей из мономерных, димерных молекул и ассоциатов-кластеров с энергиями Н-связей от 10.6 до 42.8 кДж/моль. Сравнительный анализ ИК-спектров НПВО водонасыщенных образцов указывает на то, что молекулы адсорбированной воды в межфазном пространстве ПВДФ “полимер–вода” гидрофобной мембраны не образуют слой связанной воды, а в гидрофильной мембране вода входит в структуру молекул, образуя слой связанной воды.

Ключевые слова: ПВДФ-слой, поверхность, конформация, адсорбированная вода, кластеры, мономеры, димеры

DOI: 10.31857/S0044185623700183, **EDN:** SYOVBZ

ВВЕДЕНИЕ

Авторы работы [1] разработали эффективный материал для мембранной технологии опреснения воды, где исследована природа их функциональных групп методом ИК-спектроскопии. Данные ИК-спектров диффузного отражения мембран (ИКС-ДО), изготовленных с использованием графена, указывают на низкую дефектность его однослойной графитовой структуры, тогда как мембраны на основе оксида графена помимо графеновых слоев содержат аморфный углерод с sp^3 -гибридизованными атомами и кислородсодержащие функциональные группы (преимущественно карбоксильные и фенольные). Проведенные исследования на разработанном материале по опреснению растворов показал эф-

фективность в 74–80% методом атомно-адсорбционной спектрофотометрии. Авторы в работе [2] исследовали ИК-спектры регенерированных полиэфирсульфоновых мембран плазменным методом. Выявлено, что плазменный метод является качественным инструментом для регенерации мембран. Регенерация полиэфирсульфоновых мембран осуществлялась при напряжении 2–3.5 кВ, время обработки составляло 3/5/7 мин и трансмембранное давление в рабочей камере колебалось около 26.6 Па. В качестве ИК-спектра служил инфракрасный Фурье-спектрометр IRAffinity-1 (Shimadzu, Япония), спектральные возможности которого составляли 0.5 см^{-1} . Авторы работы [3] изучали возможность применения метода ИК-спектроскопии для экс-

пресс анализа подлинности исследуемого лекарственного материала. Полученные в спектре частоты, вероятно, считаются характеристическими для определенного вида материала и их можно применять как маркеры спектроскопии. Следует отметить, что установлено образование водородных связей и их характеристики между молекулами биологически активных веществ в исследуемом лекарственном материале методом ИК-спектроскопии. В работе [4] авторы изучали возможность качественного разделения водомасляных эмульсий с использованием масла марки “И-20А” на ультрафильтрационных полисульфонамидных мембранах. В работе [5] авторами приведен качественный анализ результатов по колебательно-спектроскопическим исследованиям. ИК-метод подтвердил, что на основе взаимодействия сорбент-сорбат протекает ионообменная сорбция по реакции протонирования. В работе [6] приготовлены несколько видов анионообменных мембран на основе раствора поли(винилхлорид-со-винилацетата) и анионообменной смолы полистирол–дивинилбензол–хлорид триметиламмония и катионообменные мембраны на основе раствора поли(винилхлорид-сополимер-винилацетата) с измельченной и катионообменной смолой [сульфированный поли(стирол-сополимер-дивинилбензол)]. Качественный анализ изготовленных ионообменных мембран тестировали методами ИК-спектроскопии (идентификации функциональных групп в полимерной цепочке), сканирующей электронной микроскопии (определения морфологии поверхности) и термогравиметрического анализа (для анализа термостойкости). Авторами работы [7] выполнены исследования по состоянию воды и предельных алифатических спиртов в катионообменных мембранах с различной химической природой. На основании данных термогравиметрического анализа разработан расчет кинетических параметров по дегидратации и десольватации материалов, что позволяет сформулировать вывод о влиянии природы матрицы мембранного материала на состояние воды и спиртов в полимерах.

Роль связанной и капиллярной воды в мембране рассматривается в работе [8], где отмечается, что в полупроницаемой пленке существуют кристаллические и аморфные области. Вода, проникая в аморфные области, взаимодействует водородными связями с функциональными группами полимера. Образовавшийся слой связанной воды имеет упорядоченную структуру и не имеет растворяющей способности. Формирование водородных связей с поверхностными ионами пор в аморфных областях и дефектах кристаллитов мембраны ведет к нарушению надмолекулярной структуры полимерной мембраны.

В работе [9] авторы исследовали структурные группы асфальтенов, извлекаемых из нефти ме-

сторождений Оренбургской области и Северной Бузачи ИК-спектроскопическим методом. ИК-методом получены размеры частиц асфальтенов. Выявлено, что асфальтены из Оренбургской нефти более ароматичны и имеют большие размеры, чем Северной Бузачи. Авторы методом ИК-спектроскопии в статье [10] исследовали влияние химических аналогов ауторегуляторных d_1 -факторов микроорганизмов на конформационные изменения ДНК в пленках при уменьшении их относительной влажности. Проанализировано появление или исчезновение характеристических полос поглощения форм ДНК А и В и определены D_{1088}/D_{1224} , отношение интенсивностей полос симметричных и асимметричных колебаний их фосфатных групп.

Проведенный анализ работ [1–10] показал, что а композиционных пленках налюдаются конформационные изменения, особенно в поверхностном слое. Поэтому целью данной работы является проведение ИК-спектроскопического исследования конформационных изменений в активном слое композиционных мембран МФФК-3 и МФФК-3Г.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектами исследования являются образцы коммерческих микрофильтрационных мембран МФФК-3 и МФФК-3Г производства ЗАО НТЦ “Владипор”, г. Владимир [11]. ИК-спектры НПВО 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} и количеством сканов 32) от воздушносухих и водонасыщенных образцов МФФК мембран со стороны активного слоя. Водонасыщенные образцы исследуемых мембран получали путем погружения в дистиллированную воду и набухания их в течение 24 ч.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из источника [11] известно, что активный слой МФФК мембран сформирован из сополимеров винилиденфторида с тетрафторэтиленом (ВДФ + ТФЭ) (ПВДФ) на полимерном каркасе из лавсана (ПЭТФ). На рис. 1, 2 (включая вставки 1 для лучшей визуализации) представлены ИК-спектры НПВО воздушносухих (а) и водонасыщенных (б) образцов гидрофобной и гидрофильной МФФК мембран. Область частот от 1800 до 2750 см^{-1} , в которой поглощение отсутствует, были удалены из ИК-спектров, представленных на рисунках. На спектрах (рис. 1, 2) в интервале волновых чисел от 500 до 1500 см^{-1} проявляется ряд интенсивных совпадающих полос максимального поглощения при частотах 620, 836, 883, 1158 и 1396 см^{-1} . Сравнительный анализ с литературны-

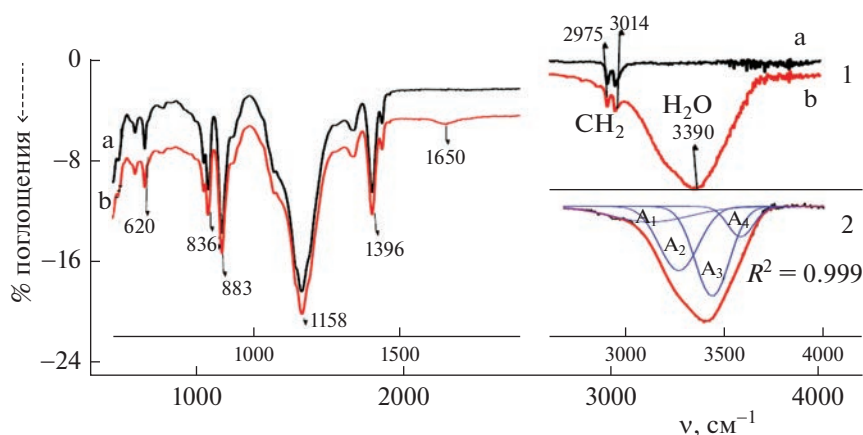


Рис. 1. ИК-спектр НПВО ПВДФ слоя гидрофобной мембраны.

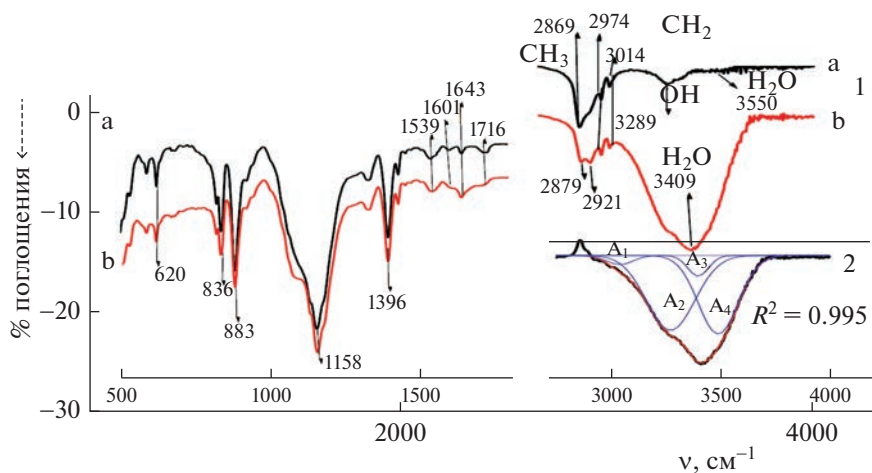


Рис. 2. ИК-спектр НПВО ПВДФ слоя гидрофильной мембраны.

ми данными [12–15] свидетельствует, что характер ИК-спектров НПВО активного слоя мембран соответствует макромолекулам ПВДФ сополимеризованных из мономеров со структурой $\dots[-CF_2-CF_2]_n \dots[CH_2-CF_2]_m \dots$; $n = 0.215$, $m = 0.785$) различной конформации полимерных олигомеров, как “транс–транс”, так и “транс–гош”. Идентификация ИК-полос поглощения, значения частот и основные формы нормальных колебаний групп CH_2 и CF_2 представлены в табл. 1 лишь для одного образца гидрофильной мембраны (частоты образца гидрофобной мембраны совпадают, рис. 1, 2).

Отметим, что если в области частот $500–1500\text{ см}^{-1}$ наблюдается схожесть ИК-спектров воздушносухих образцов гидрофобной и гидрофильной мембран, то заметно различается в интервале частот $1530–1720\text{ см}^{-1}$ для гидрофильной мембраны. Согласно работам авторов [16], которые исследуя химическую структуру карбиноидных фрагмен-

тов дегидрофторированных ПВДФ пленок по данным ИК-спектроскопии установили, что в данном интервале частот проявляются полосы поглощения при частотах 1539, 1600, 1643 и 1716 см^{-1} , указывающие на образование сопряженных двойных связей $-C=C$, $C=O$, и концевых этоксигрупп $-O-CH_2-CH_3$ на “скелете” полимерных молекул ПВДФ пленки (рис. 2). Полоса поглощения с $\nu = 1600\text{ см}^{-1}$ соответствует колебаниям атомов, сопряженных $C=C$ связей, а $\nu = 1716\text{ см}^{-1}$ – валентным колебаниям карбонильных $C=O$ групп. Однако, частоты $\nu = 1539\text{ см}^{-1}$ ($C-O$) и $\nu = 1643\text{ см}^{-1}$ ($O-H$), скорее всего, проявляются от группы атомов $C-OH$ (енольная форма), вследствие формирования сопряженных связей в процессе дегидрофторирования ПВДФ молекул. Наличие полосы валентных колебаний OH -групп при частоте максимального поглощения $\nu = 3289\text{ см}^{-1}$, свидетельствует дополнительно в пользу химической связи гидроксильных с углерод-

Таблица 1. Частоты (см^{-1}) ПВДФ слоя гидрофильной мембраны и их отнесение

Сухой образец	620	836	883	1158	1396
Водонасыщен. образец	620	836	884	1160	1396
Отнесение, конформация формы колебания	CF_2 транс—гош деформация в плоскости	CH_2 транс—транс деформация изгиба	CF_2 транс—гош ν_s	CF_2 транс—транс ν_{as}	CH_2 транс—транс деформация веерное

ной цепью ПВДФ (рис. 2, вкладка 1). Слабая полоса поглощения при $\nu \approx 3550 \text{ см}^{-1}$ соответствует колебаниям гидроксильных групп капиллярной воды. Колебания атомов метильной группы (CH_3) C_{3v} -симметрии на ИК-спектре проявляются ассимметричной полосой поглощения с частотой $\nu = 2890 \text{ см}^{-1}$ (рис. 2, вкладка 1).

При сопоставлении ИК-спектров образцов воздушносухой и водонасыщенной гидрофобной и гидрофильной мембран наблюдается практически схожесть полос поглощения как по интенсивностям так и по частотам в области “отпечатков пальцев”. Примечательно, что совпадают частоты и формы полос поглощения метиленовых групп (рис. 1 и 2, вставка 1). Учитывая очевидное, разумно предположить, что между группами CH_2 и H_2O нет водородных связей. Однако, обнаруживается расщепление полосы поглощения метильной группы CH_3 в ПВДФ слое гидрофильной мемbrane на две составляющие с частотами 2879 и 2921 см^{-1} . Подобный факт свидетельствует прежде всего о снижении симметрии CH_3 группы от C_{3v} до, возможно, C_{2v} симметрии, одним из которых является образование водородной связи типа $\text{CH}_3\text{—OH}_2$. Известно, что водородные связи между цепями ПВДФ и водой инициируют конформационную перестройку макромолекул ПВДФ [17]. Поэтому нами были выполнены расчеты соотношений пиковых интенсивностей полос поглощения с $\nu = 883 \text{ см}^{-1}$ и $\nu = 836 \text{ см}^{-1}$ от воздушносухих и водонасыщенных образцов. Выбор данных полос поглощения был сделан, прежде всего, из-за того, что они интерпретируются колебаниями от группы CF_2 и CH_2 атомов полимерных молекул аморфной и кристаллической фаз конкретно находившихся в “транс—гош” и “транс—транс” конформациях [18].

Соотношение $I_{(883 \text{ см}^{-1})}/I_{(836 \text{ см}^{-1})}$ для воздушносухих образцов гидрофобной и гидрофильной мембраны оказалось равным 1.5, а для водонасыщенных — 1.5 и 1.65 соответственно. Т.е. если конформация молекул ПВДФ гидрофобной мембраны остается постоянной под влиянием адсорбированной воды, то в гидрофильной мемbrane

происходят конформационные перестройки молекул ПВДФ с увеличением “транс—гош” формы. Таким образом, можно утверждать, что адсорбированная вода не изменяет молекулярную структуру ПВДФ слоя гидрофобной мембраны, а, напротив, в гидрофильной мемbrane наблюдается изменения структуры на молекулярном уровне. Характерные изменения на молекулярном уровне полимерных молекул в ПВДФ слое водонасыщенных образцов безусловно влияют на структуру адсорбированной воды в поровом и аморфном пространстве активного слоя мембран. Известно, что полосы валентных колебаний ОН-групп в области $3000\text{—}3700 \text{ см}^{-1}$ наиболее чувствительные к модификации водородной связи [19]. Чем больше смещена полоса в сторону меньших волновых чисел (красный сдвиг), тем более прочной является водородная связь.

Сравнительный анализ формы полос поглощения и частот валентных колебаний ОН-групп показывает, что полоса максимального поглощения для гидрофобной мембраны наблюдается при частоте $\nu = 3390 \text{ см}^{-1}$ (полуширина = 390) ($\Delta\nu = 260 \text{ см}^{-1}$), а для гидрофильной $\nu = 3409 \text{ см}^{-1}$ (полуширина = 401) ($\Delta\nu = 241 \text{ см}^{-1}$), существенно отличающихся от частоты свободных гидроксильных групп (при $\nu = 3650 \text{ см}^{-1}$), что прямо указывает на образования различных полиэнергетических водородных связей. Если Н-связь осуществляется как электростатическим, так и донорно-акцепторным взаимодействиями, то, можно утверждать, в нашем случае, что между молекулами ПВДФ слоя гидрофобной мембраны и молекулами воды водородная связь обусловлена лишь электростатическими взаимодействиями. Т.е. локальное дипольное поле ПВДФ поляризует молекулы адсорбированной воды, вследствие чего, образуются более устойчивые диполь-дипольные взаимодействия молекул воды и полимерных молекул ПВДФ, при этом поле может и ослабить связь Н—О. Это свидетельствует о том, что в межфазном пространстве “полимер—вода” не образуется слоя связанной воды.

В то же время, в ПВДФ слое гидрофильной мембраны формируются водородные связи двух

Таблица 2. Параметры 4-гауссинов деконволюции полосы поглощения валентных колебаний ОН-групп в ПВДФ слое и значения энергии водородных связей

Мембрана	Номер гауссина	Пиковая частота гауссина, см ⁻¹	Полуширина пика, см ⁻¹	Площадь пика, услов. единиц	$E_{(OH)}$, кДж/моль	% содержания	Вероятное число Н-связей
МФФК-3 Гидрофобная	A ₁	3154	422	770	35.7	21	3.4
	A ₂	3252	181	1040	28.6	27	3
	A ₃	3417	167	1473	16.8	38	2
	A ₄	3559	142	552	14	14	0–1
МФФК-3Г Гидрофильная	A ₁	3055	127	230	42.8	5	4
	A ₂	3263	198	2163	27.9	42	3
	A ₃	3401	120	847	17.9	16	2
	A ₄	3503	170	1879	10.6	37	0–1

типов, как по донорно-акцепторному механизму между CH_3 и H_2O группами, так и по диполь-дипольному взаимодействию молекул воды и электрического поля ПВДФ. Очевидно, под влиянием водородных связей разной природы, упорядочивание молекул адсорбированной воды в сетке Н-связей должно осуществляться различными структурными фрагментами. Поэтому для оценки количества водородных связей между молекулами “вода–вода” или “вода–полимер”, была проведена деконволюция полос поглощения валентных колебаний ОН-групп и рассчитана энергия водородных связей. Деконволюцию выполняли на разностных спектрах после приведения к нулевому уровню и вычитания кривой воздушносухого из кривой водонасыщенного образцов с применением программы “ORIGIN-7.5”. Форма разностных полос поглощения и результат разложения на четыре гауссина представлены на рис. 1 и 2, вставка 2. Параметры деконволюции и значения энергий представлены в табл. 2. Энергию рассчитывали по уравнению:

$$E_{\text{OH}} = 1/\kappa(v_0 - v/v_0), \quad (1)$$

где $1/\kappa = 2.625 \times 10^2$ кДж/моль; v_0 – частота поглощения свободной гидроксильной группой 3650 см^{-1} ; v – частота поглощения гидроксильной группой, включенная в водородную связь, соответствующая пику гауссина [20].

Из табличных данных следует, что полоса поглощения представляет суперпозицию колебаний ОН-групп молекул H_2O с различным количеством Н-связей. Если за основу взять частоту колебания $v_s = 3650 \text{ см}^{-1}$ О-Н групп свободной молекулы воды, для которой число водородных связей $n = 0$, а при максимальном числе водород-

ных связей $n = 4$ в тетраэдрическом окружении молекулы воды ($v_s \sim 3150 \text{ см}^{-1}$, “ледяная”). Колебания ОН-групп молекулы H_2O с двумя или тремя водородными связями проявляются, следовательно, в интервале частот $3150\text{--}3650 \text{ см}^{-1}$. Таким образом, можно оценить структуру, практически, всего объема адсорбированной воды в поровом и аморфном пространствах ПВДФ слоя [21, 22]. В диапазоне спектра A₄ гидрофильной мембраны концентрация мономерных и димерных молекул воды практически в 2 раза больше, но в 2 раза меньше двумерных молекул в диапазоне спектра A₃ по отношению к гидрофобной мембране. В интервале спектра A₂ гидрофильной мембраны содержание молекул воды с сильными водородными связями, которые образуют структуру с тремя Н-связями на молекулу воды в 1.5 раз больше чем в гидрофобной. Область A₁ спектра образца гидрофильной мембраны с 5% концентрацией характеризует поверхность межфазного слоя “полимер–вода” с четырьмя Н-связями и энергией $E_{(OH)} = 42.8$ кДж/моль, а вода относится к “связанному” или клатратному типу. Заметим, что это соответствует количеству концевых этоксигрупп, образованных на полимерных олигомерах при дегидрофторировании ПВДФ молекул. Область A₁ спектра гидрофобной мембраны при частоте $v = 3154 \text{ см}^{-1}$ и полуширине пика равной $\Delta v = 422 \text{ см}^{-1}$ свидетельствует о формировании широкой сложной структуры, слоя адсорбированной воды с тремя (возможно и двумя) на границе раздела “полимер ПВДФ–вода” и четырьмя Н-связями “вода–вода” и энергией $E_{(OH)} = 35.7$ кДж/моль. Таким образом, состояние адсорбированной воды может быть охарактеризовано сложным структурным образованием, сформированным из ассоциатов-класте-

ров и мономерных и димерных молекул воды. В наших ранних исследованиях данная модель структуры адсорбированной воды была подтверждена методами ДСК [23].

Определить, какая вода находится в поровом или в аморфном пространствах без дополнительных специальных исследований, однозначно, не представляется возможным. Однако, можно предположить, исходя из размеров межмолекулярного и порового пространств, что молекулы воды с энергиями связи $E_{\text{OH}} = 17.9$ кДж/моль и $E_{\text{OH}} = 10.6$ кДж/моль в гидрофильной мембране, а в гидрофобной мембране с $E_{\text{OH}} = 16.8$ кДж/моль и $E_{\text{OH}} = 14$ кДж/моль адсорбируются с некоторой вероятностью в аморфной фазе ПВДФ слоя. Структура воды и энергия водородных связей в поровом пространстве зависят от размеров и поверхности пор. Поэтому объем адсорбированной воды в порах, очевидно, характеризуется сложной сетью водородных связей с разными энергиями, от сильных $E_{\text{OH}} = 42.8$ кДж/моль до средних $E_{\text{OH}} = 10.6$ кДж/моль молекул и ассоциатов-кластеров с энергиями Н-связей от 10.6 до 42.8 кДж/моль.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе выполненных исследований и результатов анализа можно сделать следующие выводы:

1. Молекулы адсорбированной воды инициируют конформационную перестройку полимерных молекул ПВДФ слоя гидрофильной мембраны, в то же время конформация полимерных молекул ПВДФ слоя гидрофобной мембраны не претерпевает изменения.

2. Молекулы адсорбированной воды в межфазном пространстве ПВДФ “полимер-вода” гидрофобной мембраны не образуют слой связанной воды, а в гидрофильной мембране вода входит в структуру молекул, образуя слой связанной воды.

3. Структура адсорбированной воды в ПВДФ слое может быть охарактеризована смешенной моделью водородных связей, состоящей из мономерных, димерных молекул и ассоциатов-кластеров с энергиями Н-связей от 10.6 до 42.8 кДж/моль.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 20–38–900360).

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. Сейтжанова М.А., Яшник С.А., Исмаилов З.Р. и др. // Химия в интересах устойчивого развития. 2020. Т. 28. № 5. С. 494. <https://doi.org/10.15372/KhUR20202550>
2. Абдуллин И.Ш., Ибрагимов Р.Г., Зайцева О.В. и др. // Вестник Казанского технологического университета. 2013. Т. 16. № 21. С. 168.
3. Тринеева О.В., Рудая М.А., Гудкова А.А. и др. // Вестник ВГУ, серия: Химия. Биология. Фармация. 2018. № 4. С. 187.
4. Федотова А.В., Шайхиев И.Г., Дряхлов В.О. и др. // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2016. № 5. С. 16.
5. Васильева В.И., Голева Е.А., Селеменев В.Ф. и др. // Журн. физической химии. 2019. Т. 93. № 3. С. 428.
6. Уррам, Салем Р., Гаффар А. и др. // Электрохимия. 2020. Т. 56. № 7. С. 639. <https://doi.org/10.31857/S0424857020060092>
7. Котов В.В., Нетесова Г.А., Перегончая О.В. и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10. Вып. 2. С. 208.
8. Шиповская А.Б. Фазовый анализ систем эфир целлюлозы-мезофазогенный растворитель. Автореф. дис. ... докт. техн. наук. С.: Ин-т, 2009. 41 с.
9. Shiryayeva R.N., Kudasheva F.H., Shafigullina D.I. // Chemistry. 2015. № 3(34). P. 20.
10. Davydova O.K., Deryabin D.G., Registan G.I. // Microbiology. 2007. V. 76. P. 266.
11. Владипор: сайт ЗАО НТЦ Владипор. [Электронный ресурс]. URL: <http://www.vladipor.ru/catalog/show/> (дата обращения: 07.02.2022).
12. Кочервинский В.В. // Успехи химии. 1996. Т. 65. № 10. С. 936.
13. Medeiros K.A.R., Rangel E.Q., Sant'anna A.R. et al. // Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP Energies nouvelles. Institut Français du Pétrole (IFP). 2018. V. 73. P. 48. <https://doi.org/10.2516/ogst/2018058>
14. Cai X., Lei T., Sun D. et al. // RSC Adv. 2017. V. 7. P. 15382. <https://doi.org/10.1039/c7ra01267e>
15. Мавринская Н.А., Лесин Л.А., Баумгартен М. и др. // Вестник ЮУрГУ. 2008. № 7. С. 80.
16. Живулин В.Е., Жеребцов Д.А., Песин Л.А. // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2018. Т. 329. № 8. С. 80.
17. Li Q., Zhao J., He B. et al. // APL Materials. 2021. V. 9. P. 010902. <https://doi.org/10.1063/5.0035539>
18. Ким К.Дж., Рейнольдс Н.М., Хсу С.Л. // Макромолекулы. 1989. № 22. С. 4395.
19. Водородная связь / под ред. Соколова Н.Д. М.: Наука, 1981. 288 с.
20. Юхневич Г.В. Инфракрасная спектроскопия воды. Москва: Наука, 1973. 196 с.
21. Chaplin M. WATER. 2009. V. 1. P. 1.
22. Popescu C.M., Singurel G., Popescu M.C. et al. // Carbohydr. Polym. 2009. V. 77. P. 851.
23. Лазарев С.И., Головин Ю.М., Ковалев С.В. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2021. Т. 57. № 5. С. 534.

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 544.015;544.015.4;544.7

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ ОКСИСИЛАНАМИ НА ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ ВЫСОКОПОРИСТЫХ ОКСИГИДРОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ ПРИ ОТЖИГЕ ДО 1200°C

© 2023 г. А. Н. Ходан^{1, 2, *}, А. В. Быков³, М. Р. Киселев¹

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук,
Ленинский пр., 31, Москва, 199071 Россия

²Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина,
Интернациональная ул., 33, Тамбов, 390000 Россия

³Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет,
Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

*e-mail: anatole.khodan@gmail.com

Поступила в редакцию 26.10.2021 г.

После доработки 04.09.2022 г.

Принята к публикации 21.09.2022 г.

Методами термического анализа исследованы изменения состава и физико-химических свойств пористых монолитных 3D наноструктур оксигидроксидов алюминия (ПМОА) химически модифицированных в парах метилтриметоксисилана. Определены условия формирования и состав кремнийорганических соединений на поверхности ПМОА, подтверждена высокая степень гидролиза (91%) алкокси-групп модификатора при хеомодсорбции. Исследована зависимость состава пористой нанокompозитной структуры $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ от условий химической и термической обработки. Описано общее изменение химического состава нанокompозита при использовании разного времени отжига в диапазоне от 100 до 1200°C.

Ключевые слова: наноматериал, 3D наноструктура, оксигидроксиды алюминия, химическая модификация поверхности, термический анализ

DOI: 10.31857/S0044185623700195, **EDN:** SYSYRH

ВВЕДЕНИЕ

Исследование структуры, физических и химических свойств пористых сред и 3D нанокompозитов является важной задачей развития современного материаловедения. Свойства нанокompозитных сред могут значительно отличаться, как от объемных материалов, так и свойств отдельных наночастиц, формирующих нанокompозитный материал, что открывает новые возможности для создания материалов с диэлектрическими, магнитными и оптическими характеристиками, зависящими от степени упорядоченности, размера, формы, химического и фазового состава наночастиц [1]. Особо следует отметить, что развитие технологии новых наноматериалов и нанокompозитов на основе пористых структур открывает дополнительные возможности для создания оптических сред с контролируемыми свойствами для диапазона ТГц.

В работе исследовались 3D наноматериалы, полученные с помощью оригинальной лабора-

торной технологии [2–4], обеспечивающей синтез монолитных высокопористых структур, представляющих собой пространственную 3D сетку из нанофибрилл оксигидроксида алюминия диаметром 6 ± 2 нм и средней длиной 100–300 нм. Высокопористые монолитные блоки материала на основе наноструктурированных оксигидроксидов алюминия (ПМОА), синтезируемые в настоящее время, имеют объем до 1 дм³, постоянную площадь поперечного сечения, которая определяется размерами и формой пластины металлического Al, а высота зависит от времени синтеза: при комнатной температуре скорость роста ПМОА составляет ≈ 1 см/ч. По физико-химическим свойствам материалы ПМОА очень близки к аэрогелям, однако принципиально отличаются способом получения: одностадийный процесс окисления поверхности жидкометаллического сплава, содержащего алюминий, при комнатной температуре во влажной воздушной атмосфере. Материалы ПМОА сохраняют монолитность при отжиге вплоть до 1700°C и выше, но

линейные размеры образцов изотропно уменьшаются и их физические свойства существенно изменяются: плотность от ≈ 0.02 до ≤ 3 г/см³, открытая пористость от 99.3 до 25%, удельная площадь поверхности от 300 до 1 м²/г, и фазовый состав от аморфного $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ до γ -, θ - и α - Al_2O_3 [2–6].

Особо следует отметить, что перспективы использования материалов на основе ПМОА для оптики ТГц связываются, прежде всего, с возможностью оптимизации такого важного параметра как комплексная диэлектрическая проницаемость среды. Контроль параметров 3D структуры и изменение химического состава ПМОА позволяет изменять диэлектрические, магнитные и оптические свойства. Высокая и полностью открытая пористость материалов ПМОА дает возможность химически модифицировать, как поверхность нанопризм, так и заполнять наночастицами свободное пространство в 3D наноструктуре, используя жидкие и газообразные среды [7–12]. Обработка поверхности нанопризм кремнийорганическими соединениями: тетраэтоксисиланом (ТЭОС), триметилэтоксисиланом (ТМЭС) и метилтриметоксисиланом (МТМС) с последующим отжигом до 450°C является простым и эффективным способом осаждения тонкого слоя SiO_2 на поверхности нанопризм [9–12]. Наличие даже мономолекулярного слоя SiO_2 оказывает заметное влияние на диффузионный массоперенос в поверхностном слое нанопризм композита ПМОА- SiO_2 , что при отжиге до температур $\leq 800^\circ\text{C}$ приводит к существенному различию в свойствах исходного и модифицированного наноматериала, а именно: параметры 3D структуры и объемная плотность, морфология нанопризм и кинетика фазового перехода аморфного $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в γ - фазу Al_2O_3 [11, 12].

Материалы ПМОА сохраняют монолитность при отжиге вплоть до 1700°C и выше, но линейные размеры образцов изотропно уменьшаются и существенно изменяются их физические свойства: плотность от ≈ 0.02 до ≤ 3 г/см³, открытая пористость от 99.3 до 25%, удельная площадь поверхности от 300 до 1 м²/г, структурно-фазовое состояние от аморфного оксигидроксида $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $n \approx 3.4\text{--}4.6$, до кристаллических оксидов γ -, θ - и α - Al_2O_3 [2–6].

Данная работа посвящена исследованию влияния времени обработки в парах МТМС на химический состав и эволюцию параметров структуры нанокompозитов ПМОА- SiO_2 (далее ПМОА-М) при термической обработке до 1200°C. Особое внимание уделялось содержанию воды в наноматериалах, как основного фактора, обуславливающего потери в ТГц диапазоне.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Монолитные образцы ПМОА выращивались на поверхности тонкого слоя ртути, порядка нескольких мкм, нанесенной на поверхности пластины Al толщиной 0.5 мм. Образцы выращивались в климатической камере с контролируемой воздушной атмосферой при постоянной температуре 25°C и влажности 70%. В этих условиях формирование и рост монолитной 3D наноструктуры происходит строго нормально к поверхности Al пластины и скорость роста ПМОА составляет ~ 1 см/ч [2–4].

Химическая модификация поверхности образцов ПМОА проводилась при комнатной температуре в насыщающих парах МТМС, время обработки составляло 2, 3, 4 и 7 ч. Как исходные образцы ПМОА, так и образцы ПМОА-М с временем обработки 4ч в парах МТМС, отжигались в муфельной печи при фиксированных температурах в диапазоне от 100 до 1200°C течение 4 ч. После каждого этапа обработки образцы ПМОА и ПМОА-М взвешивались, измерялись их линейные размеры и оценивалось изменение массы и объемная плотность.

Исследования образцов ПМОА и ПМОА-М проводились методами термического анализа (ТА) в динамическом и модуляционном режимах в среде аргона на приборах DSC-Q100 и TGA-Q500 (TA Instruments, США), а также в атмосфере азота на приборе TGA-Q50 (TA Instruments, США), оборудованного ИК-Фурье спектрометром Nicolet iS 10 (Thermo Scientific, США).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Термическая обработка образцов ПМОА и ПМОА-М приводит к изотропному уменьшению их линейных размеров, увеличивается объемная плотность, и структурно-фазовое состояние материала фибрилл изменяется от аморфного до кристаллического. С увеличением плотности возрастает и их механическая прочность.

Термограмма не обработанного ПМОА приведена на рис. 1. Кривая потери массы имеет два характерных участка: низкотемпературный, от ~ 20 до 250°C, на котором потери составляют до $\sim 30\%$, и высокотемпературный, от 250 до 700°C, где максимальная потеря массы образца не превышает 15%. В ранее опубликованных работах [4, 6], общий состав ПМОА оценивался как $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $n = 3.6\text{--}4.2$. Для образца ПМОА, выращенного при 25°C и влажности 70%, нами была получена величина параметра $n = 3.59 \pm 0.3$.

На рис. 1 также представлены термограммы образцов ПМОА-М(X) прошедших химическую обработку в парах МТМС, где X – продолжительность обработки в часах. Из сравнения кривых потерь массы следует, что основное различие

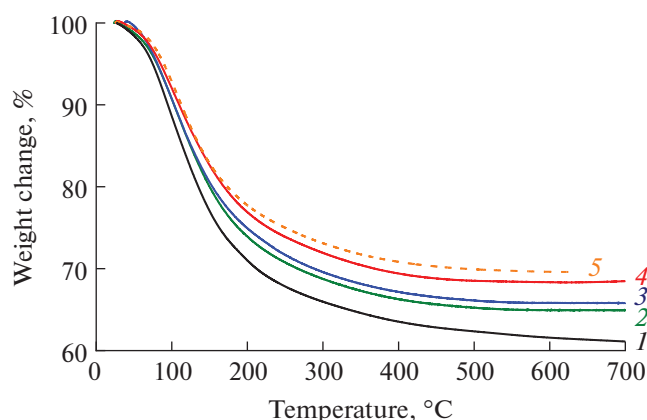


Рис. 1. Результаты ТГА исследований образцов: 1 – ПМОА; 2 – ПМОА-М(2); 3 – ПМОА-М(3); 4 – ПМОА-М(4); 5 – ПМОА-М(7).

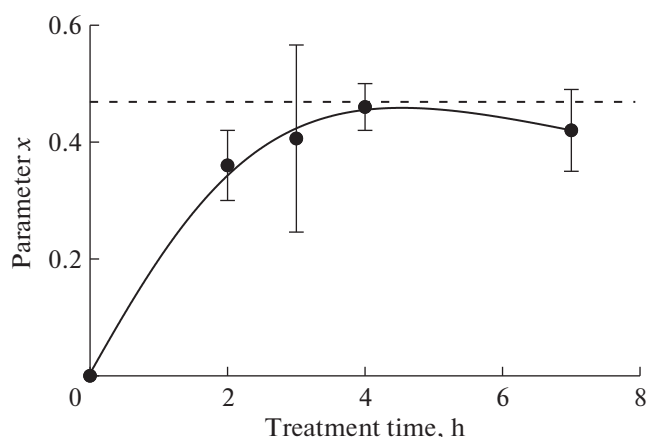
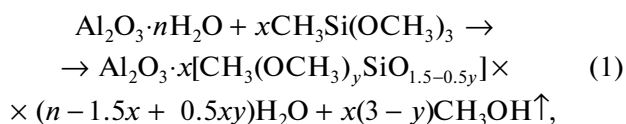


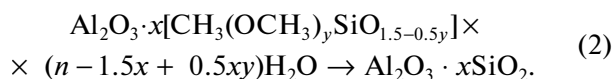
Рис. 2. Зависимость параметра x , определяющего содержание Si в образцах НОАМ, от времени обработки парами МТМС.

между образцами ПМОА и ПМОА-М(X) наблюдается для относительной суммарной потери массы: чем дольше время выдержки в парах МТМС, тем меньше потери массы при отжиге, табл. 1. Из результатов, приведенных в табл. 1 и рис. 2, можно заключить: (1) обработка в парах МТМС при комнатной температуре приводит к увеличению массы образцов ПМОА, причем максимальное насыщение поверхности продуктами гидролиза достигается за 4 ч, и (2) процесс гидролиза МТМС идет за счет взаимодействия с гидроксильными группами и с адсорбированной водой на поверхности ПМОА – этот процесс уменьшает содержание воды в образцах, тем не менее, общая масса образцов ПМОА-М(X) возрастает за счет осаждения продуктов гидролиза, что можно описать уравнением реакции:



где: x – число молей МТМС, адсорбированных на поверхности, отнесенных к 1 молю Al_2O_3 ; y – средняя доля не гидролизированных метокси-групп в молекулах МТМС.

В процессе ТГА образцы ПМОА-М(X) подвергались нагреву до $T_{\max} = 700^\circ\text{C}$, что приводит к полному разложению продуктов гидролиза с образованием тонкого слоя SiO_2 на поверхности нанокompозитной структуры состава $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2$:



Из ТГА данных и измерений относительных изменений массы при отжиге образцов ПМОА и ПМОА-М(X), были сделаны оценки параметров x и y в уравнении (1), табл. 1, что позволило сделать заключение о практически полном $\sim 91\%$ гидролизе метоксигрупп на поверхности, при этом молярное содержание Si в материале составляет от 15 до 25% на моль Al, рис. 2. Для сравнения, в работе [12] химическая модификация ПМОА проводилась с использованием ТЭОС, и были получены молярные соотношения Si/Al от 5 до 25%, в зависимости от времени обработки. Полученные одинаковые максимальные значения содержания Si свидетельствуют о корректности модели, описывающей насыщение поверхности ПМОА продуктами гидролиза.

Таблица 1. Результаты ТГА исследований образцов ПМОА-М(X) в температурном диапазоне $20-700^\circ\text{C}$, где: m/m_0 – относительное изменение массы образцов в результате обработки парами МТМС; Δm – относительное увеличение массы образцов, обработанных в парах МТМС; $\Delta \omega$ – относительная общая величина потерь массы при нагреве до $T_{\max} = 700^\circ\text{C}$

Образец	m/m_0	Δm , %	$\Delta \omega$, %	x	y
ПМОА	—	—	40.52	—	—
ПМОА-М(2)	1.0982	9.8208	35.08	0.36 ± 0.06	0.23 ± 0.14
ПМОА-М(3)	1.0990	9.8947	34.10	0.41 ± 0.16	0.25 ± 0.08
ПМОА-М(4)	1.1363	13.6313	31.64	0.46 ± 0.04	0.27 ± 0.09
ПМОА-М(7)	1.0888	8.8797	30.38	0.41 ± 0.07	0.16 ± 0.07

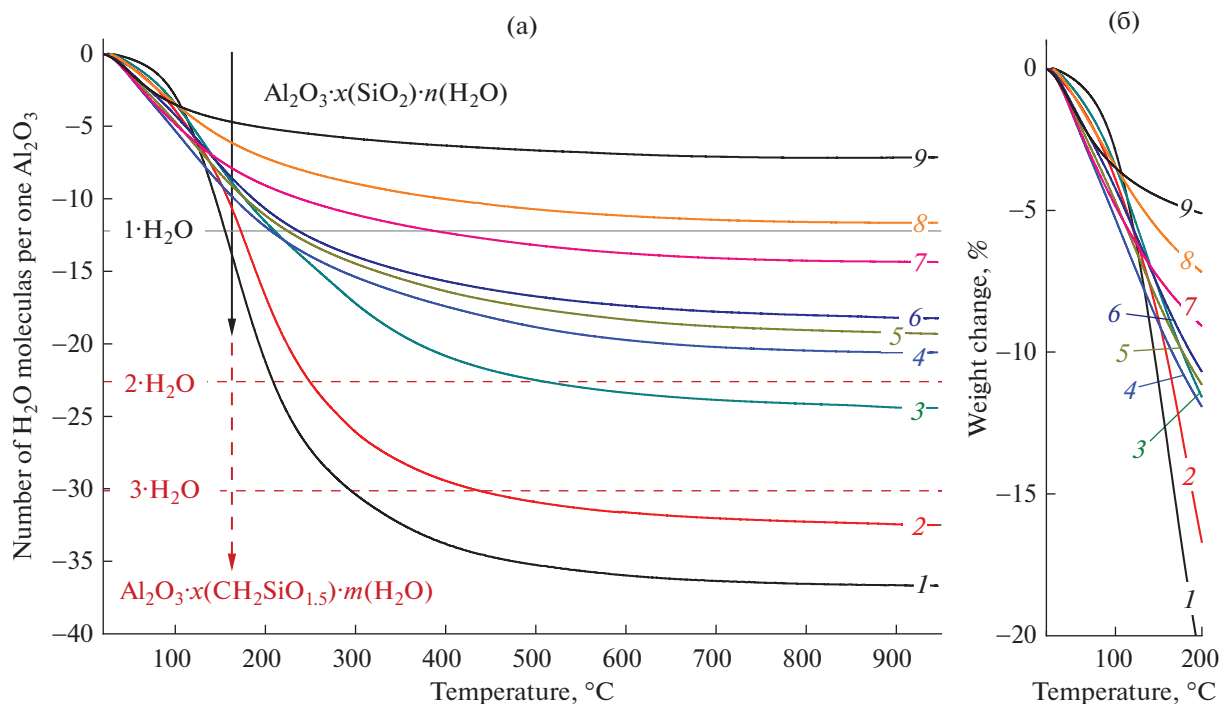


Рис. 3. Исследование влияния предварительного отжига на состав образцов ПМОА-М(4). (а) Изменение относительного содержания H_2O на молекулу Al_2O_3 после предварительного отжига при температуре T_h , приведен состав образцов после предварительного отжига, и m – количество молей H_2O на 1 моль Al_2O_3 после отжига до $T_{\max} = 700^\circ\text{C}$: 1 – ПМОА-М(4), без отжига, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.46[\text{CH}_3(\text{CH}_3\text{O})_{0.27}\text{SiO}_{1.365}] \cdot 3.84\text{H}_2\text{O}$; 2 – $T_h = 100^\circ\text{C}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.46[\text{CH}_3(\text{CH}_3\text{O})_{0.17}\text{SiO}_{1.415}] \cdot 3.19\text{H}_2\text{O}$; 3 – $T_h = 200^\circ\text{C}$, $m = 2.32$; 4 – $T_h = 380^\circ\text{C}$, $m = 1.87$; 5 – $T_h = 520^\circ\text{C}$, $m = 1.73$; 6 – $T_h = 650^\circ\text{C}$, $m = 1.66$; 7 – $T_h = 900^\circ\text{C}$, $m = 1.21$; 8 – $T_h = 1000^\circ\text{C}$, $m = 0.94$; 9 – $T_h = 1200^\circ\text{C}$, $m = 0.554$. (б) Термограммы в области низких температур 20–200°C; для образцов прошедших предварительный отжиг при $T_h \geq 380^\circ\text{C}$ хорошо заметно отличие хода кривых разложения осажденных продуктов до $T \sim 150^\circ\text{C}$.

Была сделана оценка доли поверхности, занимаемой адсорбатом в условиях близких к насыщению. Если исходить из предположения, что часть адсорбированных на поверхности молекул МТМС остаются не гидролизованными, а оставшая поверхность покрыта $\text{CH}_3\text{Si}(\text{O}-)_3$ – продуктом полного гидролиза МТМС, то оценка доли адсорбированных молекул МТМС не превышает 9%, а остатки полного гидролиза составляют 91%.

Для оценки площади, занимаемой одной молекулой МТМС, мы исходили из величины мольного объема молекулы $109.172 \text{ см}^3/\text{моль}$, вычисленного с использованием программы Gaussian 09 и квантово-химического расчета оптимальной структуры и объема молекул. Площадь, которую занимает на поверхности адсорбированная молекула, оценивалась исходя из предположения о сферической формы молекулы. Такое допущение вполне оправдано, если учесть, что центральный атом Si в $\text{CH}_3\text{Si}(\text{O}-)_3$ находится в тетраэдрическом окружении. По занимаемой площади остаток $\text{CH}_3\text{Si}(\text{O}-)_3$ примерно соответствует размеру молекулы SiO_2 [13], которая в результате отжига остается на поверхности. Количественная оценка

слоя SiO_2 на поверхности 3D нанокompозита Al_2O_3 – SiO_2 составила 0.97 ± 0.07 , то есть ≈ 1 монослой.

Необходимо заметить, что обработка ПМОА при температурах $T \geq 30^\circ\text{C}$ и высоких давлениях насыщающих паров МТМС может привести к образованию внутри монолита полостей размером до 1 мм, разрушающих однородность 3D структуры. Мы связываем это с образованием конденсата МТМС в объеме 3D структуры и на поверхности наноприбрилл, с последующим разрушением капиллярными силами.

Влияние предварительной термической обработки на изменения общего химического состава изучалось на образцах ПМОА-М(4), результаты представлены на рис. 3. Увеличение температуры предварительного отжига T_h приводит к снижению общей величины потери массы образцов при $T_{\max} = 700^\circ\text{C}$. Для описания эволюции химического состава образцов следует выделить два температурных диапазона предварительного отжига. Первый – низкотемпературный $T_h \leq 380^\circ\text{C}$. В этих условиях протекает полный гидролиз метоксигрупп, происходит частичное удаление свя-

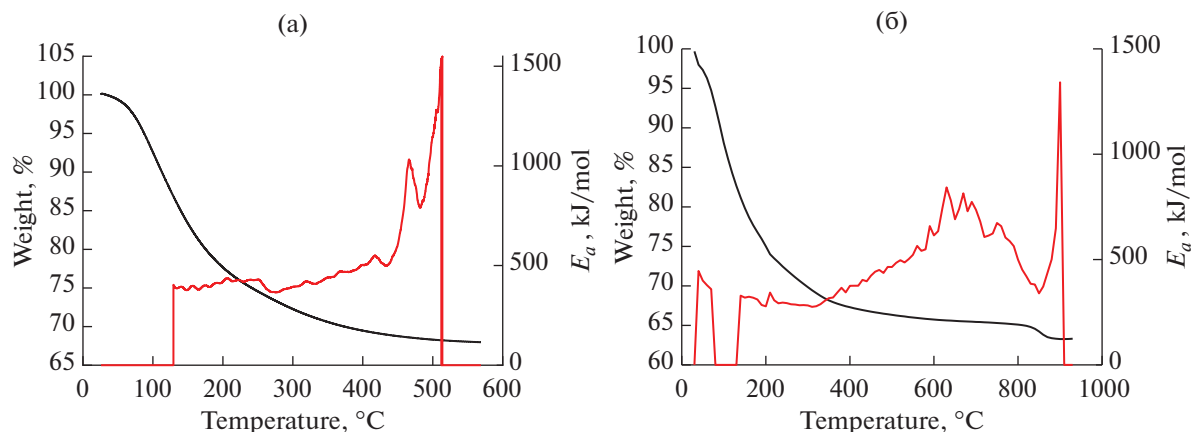
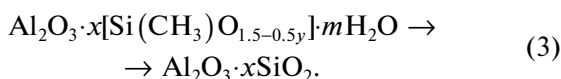


Рис. 4. ТГ и ДТГ — кривые, полученные в модуляционном режиме для образцов (а) НОАМ-4h, (б) НОА.

занной воды из нанотрибрилл, но при этом на поверхности сохраняются метильные группы (CH_3-) и общий состав поверхностного слоя можно описать как: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x[\text{Si}(\text{CH}_3)\text{O}_{1.5-0.5y}] \cdot m\text{H}_2\text{O}$, где m — количество молей H_2O на 1 моль Al_2O_3 . Количественные оценки параметра m для термограмм полученных при ТГА с $T_{\text{max}} = 700^\circ\text{C}$ приведены в подписи к рис. 3.

Высокотемпературный отжиг при температурах $T > 400^\circ\text{C}$ и выше удаляет всю адсорбированную воду, метильные группы окисляются и на поверхности формируется слой SiO_2 [14]. Нагрев до 800°C и выше снижает содержание структурной воды в нанотрибриллах до $m < 0.1$ и начинается кристаллизация фазы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, при температурах выше 1200°C вся структурная вода полностью удаляется и формируется фаза $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [4]:



Для установления последовательности стадий разложения осажденных продуктов были проведены измерения в модуляционном режиме. Оценивалась энергия активации (E_a) для различных стадий разложения [15]. Энергия активации для НОАМ-4h (рис. 4а) имеет плато на участке $100\text{--}440^\circ\text{C}$, соответствующее стадии разложения — удалению воды. Кроме того, в области $\sim 450^\circ\text{C}$ наблюдается пик, который свидетельствует о начале еще одной стадии, протекающей одновременно с предыдущей. Для образца НОАМ (рис. 4б) значимое отклонение от постоянного значения E_a начинается при $\sim 300^\circ\text{C}$. Далее зависимость имеет сложную форму, интерпретация которой затруднена. Но на кривой потере массы при $T \approx 850^\circ\text{C}$ присутствует ступень, соответствующая потере $\sim 1.5\%$ H_2O при фазовом переходе оксигидроксида алюминия $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [4]. Поскольку полученные результаты не позволяют полностью разделить

стадии фазовых переходов, то полученные численные значения энергии активации следует считать оценочными величинами.

При отжиге образцов НОА, НОАМ-2, НОАМ-3 и НОАМ-4 методами ИК-Фурье спектроскопии остатков органических продуктов разложения обнаружено не было. Это можно объяснить их небольшим содержанием, а также достаточно продолжительной стадией отжига в воздушной атмосфере. ИК-спектры исследованных образцов практически не отличаются, но на всех наблюдаются полосы, связанные с поглощением воды. Изменение интенсивностей полос по времени соответствует графику дифференциальных ТГ-кривых, свидетельствующих о выделении воды на протяжении всего процесса разложения (рис. 5).

Кривые ДСК при охлаждении до $T = -85^\circ\text{C}$ и обратном нагреве не показали переходов кристаллизации и плавления (рис. 6). При $T = -27^\circ\text{C}$ наблюдается изгиб кривой аналогичный переходу стеклования. Данный факт свидетельствует о связанном состоянии молекул воды в НОА и препятствующим кристаллизации (рис. 6).

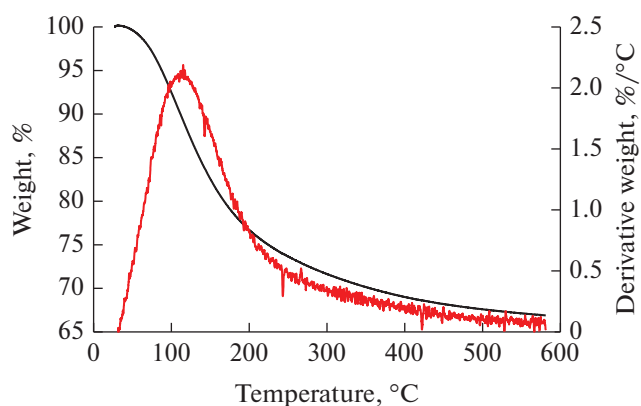


Рис. 5. Кривая ДТГ образца НОАМ-2h.

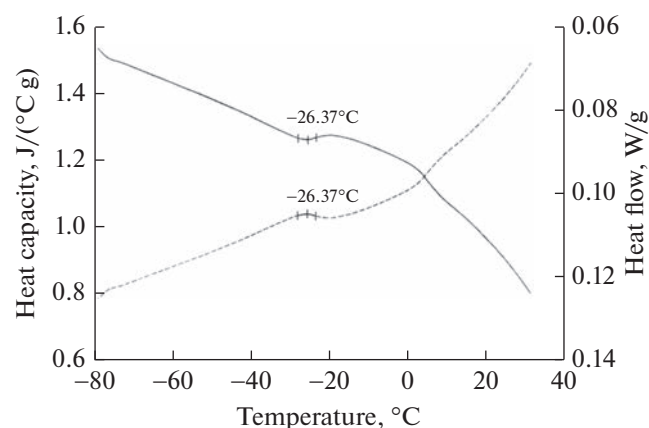


Рис. 6. Кривые ДТА охлаждения образца НОА и обратного нагревания; 1 – кривая нагрева, 2 – кривая охлаждения.

ВЫВОДЫ

В результате исследования нами установлена взаимосвязь в изменении состава и структурно-фазовых свойств наноструктурированного оксигидроксида алюминия при его модификации метилтриметоксисилана и термической обработке. Подтвержден общий состав образцов НОА – $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $n = 3.6$. Методом модуляционного ТГА обнаружена высокотемпературная стадия разложения материала, соответствующая фазовому переходу оксигидроксида алюминия в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Установлена зависимость химического состава нанокompозитов НОА с продуктами обработки МТМС от времени выдерживания образцов НОА в парах. Для полного насыщения поверхности достаточно 4 ч, при этом происходит образование мономолекулярного слоя хемосорбата. В результате взаимодействия с поверхностью гидролиз метокси-групп, характеризующийся степенью превращения равной 91%. Изучен состав образцов НОАМ после высоко- и низкотемпературного отжига при разных температурах.

Часть этой работы была выполнена в рамках проекта РНФ 22-23-01011 “Новые композитные материалы и защитные покрытия на основе 3D пористых структур корунда, заполненных вольфрамом или карбидами вольфрама, обладающие повышенной устойчивостью в газовых и плазменных потоках с высокой энергией”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Golovan L.A., Timoshenko V.Yu., Kashkarov P.K. // *Physics Uspekhi*. 2007. V. 50. № 6. P. 595–612.
2. di Costanzo T., Fomkin A.A., Frappart C., Khodan A.N., Kuznetsov D.G., Mazerolles L., Michel D., Minaev A.A., Sinitsin V.A., Vignes J.-L. // *Mater. Sci. Forum*. 2004. V. 453–454. P. 315–322.
3. Vignes J.-L., Frappart C., di Costanzo T., Rouchaud J.-C., Mazerolles L., Michel D. // *J. Mater. Sci.* 2008. V. 43. P. 1234–1240.
4. Khodan A., Nguyen T.H.N., Esaulkov M., Kiselev M. R., Amamra M., Vignes J.-L. and Kanaev A. // *J. Nanopart. Res.* 2018. V. 20. P. 194–204.
5. Karlash A.Yu., Skryshevsky V.A., Khodan A.N., Kanaev A.V., Gayvoronsky V.Ya. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2012. V. 45. P. 365108.
6. Khodan A.N., Kopitsa G.P., Yorov Kh.E., Baranchikov A.E., Ivanov V.K., Feoktystov A., Pipich V. // *J. Surf. Invest.: X-Ray Synchrotron Neutron Tech.* 2018. V. 12. № 2. P. 296–305.
7. Martynov A.G., Bykov A.V., Gorbunova Yu.G., Khodan A.N., Tsivadze A.Yu. // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2018. V. 54. P. 185–191.
8. Yorov Kh.E., Khodan A.N., Baranchikov A.E., Utochnikova V.V., Simonenko N.P., Beltiukov A.N., Petukhov D.I., Kanaev A., Ivanov V.K. // *Microporous Mesoporous Mater.* 2020. V. 293. P. 109804.
9. Bouslama M., Amamra M.C., Jia Z., Ben Amar M., Chhor K., Brinza O., Abderrabba M., Vignes J.-L., Kanaev A. // *ACS Catal.* 2012. V. 2. P. 1884–1892.
10. Bouslama M., Amamra M.C., Brinza O., Tieng S., Chhor K., Abderrabba M., Vignes J.-L., Kanaev A. // *Appl. Catal. A-Gen.* 2011. V. 402. № 1–2. P. 156–161.
11. Mukhin V.I., Khodan A.N., Nazarov M.M., Shkurinov A.P. // *Radiophysics and Quantum Electronics* 2012 V. 54. № 8–9. P. 591–599.
12. Khatim O., Nguyen T.H.N., Amamra M., Museur L., Khodan A.N., Kanaev A. // *Acta Mater.* 2014. V. 71. P. 108–116.
13. Katsuki F., Saguchi A., Takahashi W., Watanabe J. // *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1*. 2002. V. 41. P. 4919–4923.
14. Inoue Y., Takai O. // *Plasma Sources Sci. Technol.* 1996. V. 5. P. 339–343.
15. Blaine B.L., Hahn B.K. // *J. Therm. Anal. Calorim.* 1998. V. 54. P. 695–704.

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 536.2.081.7

ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ТЕРМОИНТЕРФЕЙСА НА ОСНОВЕ ГРАФЕНА ДЛЯ ОХЛАЖДЕНИЯ ИНТЕГРАЛЬНЫХ МИКРОСХЕМ

© 2023 г. Д. А. Прохоров¹, *, С. М. Зуев¹, **

¹МИРЭА - Российский технологический университет,
Проспект Вернадского, 78, Москва, 119454 Россия

*e-mail: prohorovdmirii97@yandex.ru

**e-mail: sergei_zuev@mail.ru

Поступила в редакцию 24.07.2022 г.

После доработки 05.09.2022 г.

Принята к публикации 21.09.2022 г.

Проведено исследование термоинтерфейса на основе двумерной аллотропной модификации углерода (графен), представленной в виде порошка, для охлаждения интегральных микросхем. Определены эмпирическим методом такие физические свойства термоинтерфейса как теплопроводность, теплоемкость, температуропроводность, плотность. Представлен процесс теплопередачи в наиболее эффективном образце термоинтерфейса при работе интегральных микросхем в системе инженерного анализа (CAE) ANSYS. Описана перспективность применения спрессованного порошка графена в качестве термоинтерфейса с целью исключения использования связующего вещества. В статье также проведено сравнение с наиболее эффективным типом термоинтерфейсов применяемых в настоящее время.

Ключевые слова: термоинтерфейс, графен, двумерный монокристалл графита, двумерная аллотропная модификация углерода, квантовый размерный эффект, охлаждение интегральных микросхем

DOI: 10.31857/S0044185623700201, **EDN:** SYVRTR

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что термоинтерфейс — это много- или однокомпонентное вещество, осуществляющее теплопередачу посредством излучения и теплопроводности от интегральной микросхемы радиатору охлаждения. Эффективность применения монокристаллического графена в виде слоя на медной подложке для теплопередачи была рассмотрена авторами ранее [1]. Целью исследования является определение эффективности применения термоинтерфейса на основе графена для охлаждения интегральных микросхем.

При использовании массового метода производства графена — осаждения из газовой фазы (CVD), появляется необходимость в применении подложки, которая снижает тепло- и температуропроводность термоинтерфейса. Вследствии этого, был создан термоинтерфейс, основанный на квантовом размерном эффекте, с использованием другого химического метода производства графена при котором кристаллы графита подвергаются воздействию серной и соляной кислоты [2]. Под действием этих кислот кристаллы графита окисляются и на их поверхности появляются карбоксильные группы графена, которые в дальнейшем с помощью хлористого тионила (SOCl_2)

преобразуются в соли соляной кислоты (HCl). В дальнейшем соли соляной кислоты переходят в многослойную конструкцию (три–четыре слоя графена) под действием октадециламина ($\text{C}_{18}\text{H}_{39}\text{N}$) в растворе с оксидом тетраметилена ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$), четыреххлористым углеродом (CCl_4) и хлористым этиленом ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$). С помощью данного метода ООО “МСТ-Нано” были созданы два вида порошка графена с применением других органических растворителей, которые позволили получить частицы, представляющие собой многослойную конструкцию со средней толщиной до 3 нм и от 3 до 10 нм соответственно. Некоторые физические свойства данных видов порошков, предоставленные производителем, представлены в табл. 1.

Помимо исследования физических свойств образца А, изображенного на рис. 1, и образца Б в чистом виде, данные образцы исследовались и в сжатом состоянии по причине того, что сжатие образцов приводит к повышению теплопроводности, и, хотя это в основном связано с увеличением плотности, это не единственный фактор, поскольку удельная теплопроводность также выше у сжатых образцов [3]. Catherine O’Neill и соавт. предположили, что сжатие изменяет структу-

Таблица 1. Некоторые физические свойства исследуемых порошков графена

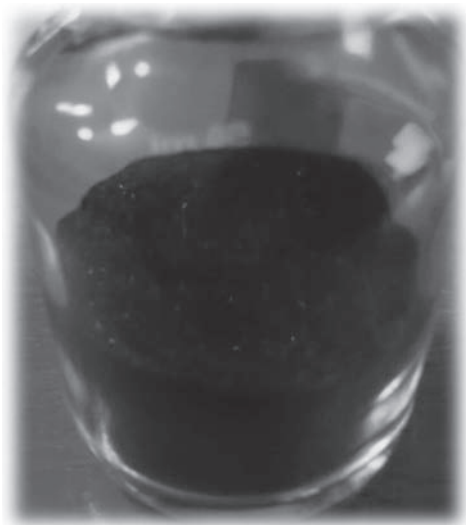
	Образец А	Образец Б
Внешний вид	Порошок черного и местами темно-серого цвета	Порошок черного цвета
Насыпная плотность, г/см ³	0.12 ± 0.02	0.29 ± 0.02
Средний диаметр частиц, мкм	от 10 до 30	от 10 до 250
Толщина частиц, нм	до 3	от 3 до 10
Содержание углерода, мас. %	от 99.8	от 99.9

Таблица 2. Образцы термоинтерфейсов в виде термопаст на основе образцов А и Б

№ образца	Тип порошка графена	Связующее вещество	
А	Образец А	Отсутствует	
Б	Образец Б	Отсутствует	
В	Образец А	Глицерин CAS 56-81-5 (99.78%)	Соотношение (1 ± 0.05) г образца к (2 ± 0.02) мл связующего вещества
Г	Образец Б	Этанол (95%)	
Д		Катализатор холодного отверждения № 68	
Е		Глицерин CAS 56-81-5 (99.78%)	
Ж		Этанол (95%)	
З		Катализатор холодного отверждения № 68	

ру материала путем выравнивания и увеличения внутренних соприкосновений частиц, тем самым повышая удельную теплопроводность, исследовав теплопроводность трехмерной графеновой бумаги.

Maryam Sarkarat и соавт. производили измерение теплопроводности нагревая одну сторону образца и одновременно охлаждая другую, поддер-

**Рис. 1.** Графен в виде порошка (образец А).

живая тем самым постоянное значение температурного градиента [4]. Однако данный метод измерения теплопроводности и температуропроводности, как и закон Фурье, не учитывает инерционность процесса теплопередачи, считая, что, нагрев одной области образца мгновенно приводит к нагреву всего образца. По этой причине измерение теплопроводности и температуропроводности производилось методом лазерной вспышки, в котором возрастание температуры измеряется в зависимости от времени с помощью инфракрасного детектора кадмий–ртуть–теллур (МСТ). Авторами рассматривалась эффективность термоинтерфейсов в виде термопаст на основе образцов А и Б, в которых в качестве связующего вещества использовались глицерин, этанол и катализатор холодного отверждения. В табл. 2 приведены восемь образцов термоинтерфейсов в виде термопаст и порошков на основе образцов А и Б, физические свойства которых исследовались при температуре плюс 100°С (предельная температура работы некоторых интегральных микросхем, например, центрального процессора электронно-вычислительной машины) при давлении 1 атм.

На рис. 2 изображен образец термоинтерфейса в виде термопасты на основе порошка графена (образец А) с катализатором холодного отверждения в качестве связующего вещества в чашке Петри.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

В отличие от известных работ по применению термопаст или жидких металлов в качестве термоинтерфейса для охлаждения интегральных микросхем, рассмотрена идея создания термоинтерфейса на квантовом размерном эффекте. В случае, когда один из геометрических размеров тела, например толщина h (для графена $h = 0.154$ нм — диаметр атома углерода), порядка или меньше длины волны де Бройля (λ_B), говорят о квантовом размерном эффекте [5]. В полуметаллах (например графене) и полупроводниках λ_B составляет около 100 нм.

Количество теплоты при переносе тепла посредством теплопроводности определяется по формуле Ньютона—Рихмана (1):

$$Q = K_\alpha t S \Delta T, \quad (1)$$

где Q — тепловой поток, Вт с, $\Delta T = (t_{\text{сл.1}} - t_{\text{сл.2}})$ — разность температур слоев, К, K_α — коэффициент теплоотдачи Вт/м² К, S — площадь поверхности теплообмена, м², t — время, с.

Поскольку площадь поверхности теплообмена S между термоинтерфейсом, корпусом интегральной микросхемы и радиатором охлаждения в процессе ее работы неизменна, и учитывая, что изменение разности температур ΔT слоев термоинтерфейс-корпус интегральной микросхемы-радиатор охлаждения происходит за счет времени работы интегральной микросхемы t , получается, что эффективность передачи теплового потока от интегральной микросхемы радиатору охлаждения определяется главным образом за счет коэффициента теплоотдачи термоинтерфейса. В свою очередь коэффициент теплоотдачи определяется по формуле (2):

$$K_\alpha = \frac{\text{Nu} \lambda}{l}, \quad (2)$$

где Nu — критерий Нуссельта, определяющийся из критериальных уравнений; l — линейный параметр, однозначно определяющий толщину пограничного слоя, м; λ — коэффициент теплопроводности, $\frac{\text{Вт}}{\text{м К}}$.

Вклад электронов в коэффициент теплопроводности термоинтерфейсов можно определить законом Видемана—Франца по формуле (3):

$$\lambda_e = L T \sigma, \quad (3)$$

где λ_e — коэффициент теплопроводности, определяемый по закону Видемана—Франца, Вт/м К; L — постоянная Лоренца, Вт Ом/К²; σ — удельная электрическая проводимость, См/м; T — температура, °С.

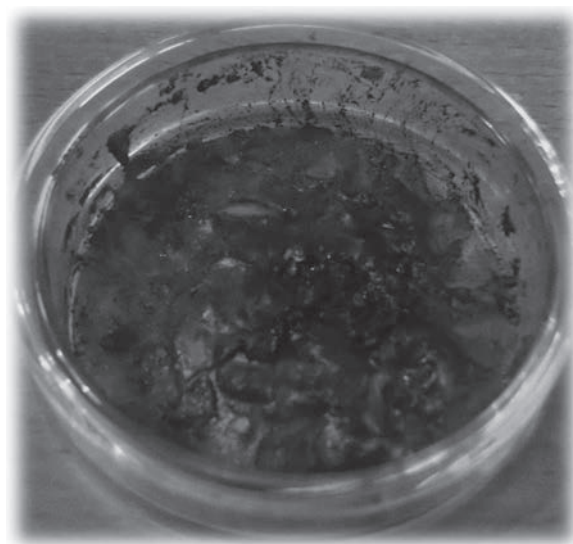


Рис. 2. Термоинтерфейс на основе образца А со связующим веществом в виде катализатора холодного отверждения (образец Д).

При температурах намного меньших температуры Дебая ($T \ll \theta_D$) теплоемкость термоинтерфейсов равна по формуле (4):

$$C_V = \frac{12\pi^4}{5} N k_B \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3, \quad (4)$$

где C_V — теплоемкость, определяемая по модели Дебая, Дж/К; N — количество элементарных ячеек в теле; k_B — постоянная Больцмана, Дж/К; T — температура, К; θ_D — температура Дебая, К.

Дебаевская температура графита и графена одинакова и равна ≈ 2500 К [6].

МЕТОДИКА

Предварительно, перед созданием образцов термоинтерфейсов на основе образцов А и Б было произведено независимое измерение гранулометрического состава образца А методом лазерной дифракции света и регистрацией дифференциальной интенсивности поляризованного света (PIDS), разработанным компанией Beckman Coulter с помощью лазерного анализатора частиц LS 13320 MW. В данном методе в качестве источника света использовалась пульсирующая ксеноновая лампа. Частицы образца А, помещенные в измерительную ячейку, облучались лазером. Свет, отраженный частицами, попадал на кремниевые фотодетекторы, где регистрировалась интенсивность светового потока, падающего на каждый детектор, и подвергался математической обработке. Результат представляет собой распределение частиц, выраженное в виде процентного

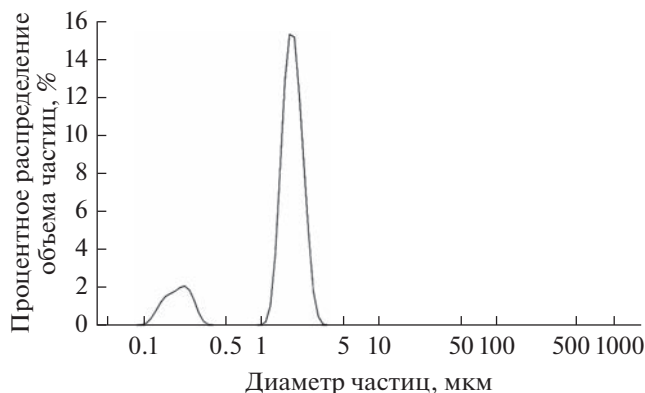


Рис. 3. Зависимость процентного распределения объема частиц от диаметра частиц в образце А (удельная площадь поверхности $7.733 \text{ м}^2/\text{мл}$).

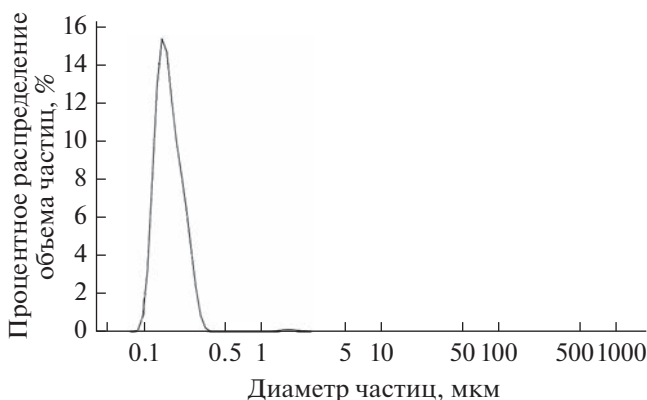


Рис. 4. Зависимость процентного распределения количества частиц от диаметра частиц в образце А (удельная площадь поверхности $7.733 \text{ м}^2/\text{мл}$).

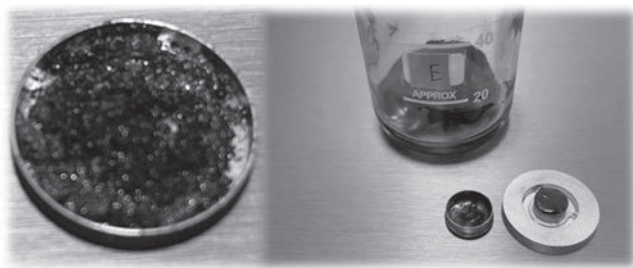


Рис. 5. Внешний вид алюминиевого держателя (кюветы) после прогрева образца Е (справа) и внешний вид образца Г (слева) при температуре 100°C в вакууме.

распределения объема и количества частиц образца по дискретным группам размеров и представлен на рис. 3 и 4. Диапазон измерения диаметра частиц лазерного анализатора частиц LS 13 320 MW составляет от 0.04 до 2000 мкм.

В качестве связующего вещества для образцов Г и Ж использовался 95%-ный этанол, коэффициент теплопроводности 100%-ного этанола составляет 0.1675 Вт/м К при температуре 27°C и атмосферном давлении 1 бар [7]. В качестве связующего вещества для образцов В и Е использовался 99.78%-ный глицерин CAS 56-81-5, коэффициент теплопроводности глицерина $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ составляет 0.279 Вт/м К при температуре 25°C и атмосферном давлении 1 бар [8]. Производитель катализатора холодного отверждения № 68 ООО «Плазмотерм» не имеет данных о коэффициенте теплопроводности данного связующего вещества. Масса порошка графена определялась с помощью электронных весов, а объем связующего вещества пипеточным одноканальным дозатором Блэк ДПОП-1-1000-10000.

Образцы А и Б в порошкообразной (исходной) форме исследовались в алюминиевом держателе (кювете), изображенной на рис. 5 анализатора температуропроводности и теплопроводности LFA 467 HyperFlash двумя вариантами:

1) в первом варианте для измерения теплопроводности и температуропроводности порошок графена (образец А и Б) помещался между двух держателей под давлением 0.5 кгс/см^2 , для измерения теплоемкости порошок прессовался под давлением $0.5\text{--}1 \text{ кгс/см}^2$ в хрупкие пластины размером $10 \times 10 \text{ мм}$ толщиной 1.5 мм с помощью лезвия из них удалось изготовить шайбы диаметром 6 мм под кювету;

2) во втором варианте для измерения теплопроводности и температуропроводности порошок графена (образец А и Б) прессовался под давлением 450 кгс/см^2 в виде плотных дисков диаметром 12.7 мм, однако, при извлечении из прессы образца Б он разломился на две части — в одной из них был вырезан образец в виде куба со стороной 6 мм под кювету.

Сущность метода лазерной вспышки, с помощью которого производилось измерение теплопроводности λ и температуропроводности α образцов, состоит в том, что образец устанавливался в кювету (для спрессованных образцов А и Б использовались кюветы под диски диаметром 12.7 мм или квадраты со стороной 6 мм, а для пастообразных образцов (образцы В—З) стандартные кюветы для исследования восков и расплавов полимеров), нижняя поверхность $S_{\text{нижн.пов}}$ которой нагревалась импульсами $t_{\text{имп}}$ длительностью 0.6 мс лучистой энергией $E_{\text{имп}}$ 10 Дж, создаваемыми ксеноновой лампой. Изменение температуры верхней поверхности $\Delta T(t)$ кюветы (рис. 6, 7) регистрировалось инфракрасным детектором кадмий—ртуть—теллур (МСТ). Измерения проводились после термостатирования образцов в течение 60 мин при постоянной температуре.

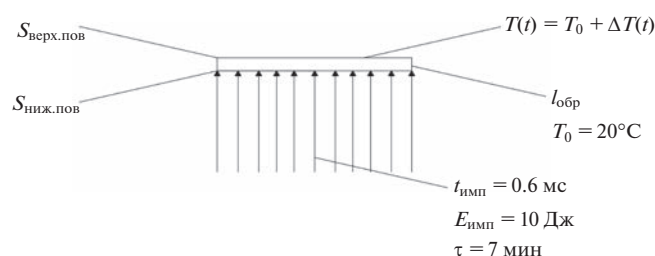


Рис. 6. Измерение теплопроводности и температуропроводности методом лазерной вспышки: $S_{\text{ниж.пов}}$ — площадь нижней поверхности образца, мм^2 ; $S_{\text{верх.пов}}$ — площадь верхней поверхности образца, мм^2 ; $t_{\text{имп}}$ — длительность импульса, мс; $E_{\text{имп}}$ — энергия импульса, Дж; τ — интервал между импульсами, мин; T_0 — начальная температура образца, $^{\circ}\text{C}$; l — толщина образца, мм; $\Delta T(t)$ — изменение температуры верхней поверхности образца, $^{\circ}\text{C}$; $T(t)$ — повышение температуры верхней поверхности образца, $^{\circ}\text{C}$.

Интервал времени между импульсами (выстрелами) τ составлял 7 мин. Напряжение лазера 250 В. Число производимых импульсов от 9 до 19 для установления среднего значения измеряемой величины. Температуру образца можно определить по формуле (5):

$$T(l, t) = T_{\text{max}} \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp \left(-\frac{n^2 \pi^2 \alpha t}{l^2} \right) \right], \quad (5)$$

где T_{max} — максимальная температура образца, $^{\circ}\text{C}$; α — коэффициент температуропроводности, $\frac{\text{м}^2}{\text{с}}$; l — толщина образца, м; t — время нагрева, с.

Температуропроводность α образца определяется формулой (6):

$$\alpha = \frac{1.388 l^2}{\pi^2 t_{1/2}}, \quad (6)$$

где $t_{1/2}$ — время повышения температуры до $\frac{1}{2} \Delta T_{\text{max}}$, с.

Удельная теплоемкость измерялась двумя различными методами:

1) относительным методом с помощью анализатора температуропроводности и теплопроводности LFA 467 HyperFlash, для учета потерь тепла и излучения образцов использовался в качестве эталона РОСО графит, на поверхность которого напылялся слой графита для обеспечения равной затемненности поверхностей эталона и исследуемого образца;

2) методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с помощью дифференци-

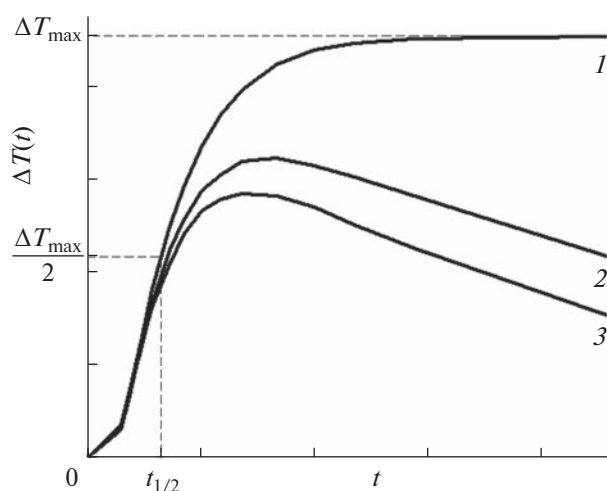


Рис. 7. Зависимость изменения температуры верхней поверхности образца ΔT от времени t : 1 — идеальная; 2, 3 — реальная; ΔT_{max} — максимальная температура образца, $^{\circ}\text{C}$; $t_{1/2}$ — время повышения температуры до $\frac{1}{2} \Delta T_{\text{max}}$, с; t — время, с.

ального сканирующего калориметра DSC 204 F1 со скоростью нагрева—охлаждения 10 К/мин.

Удельная теплоемкость C_p образца определяется по формуле (7):

$$C_p = \frac{Q}{T_{\text{max}} m}, \quad (7)$$

где C_p — удельная теплоемкость образца, $\frac{\text{Дж}}{\text{кг}^{\circ}\text{C}}$;

Q — энергия, поглощенная образцом, Дж; m — масса образца, кг.

Теплопроводность можно определить из формулы (8):

$$\lambda = \alpha C_p \rho, \quad (8)$$

где ρ — плотность образца, $\text{кг}/\text{м}^3$.

Плотность образцов ρ определялась после предварительного термостатирования при температуре плюс 100°C в вакууме путем прямых измерений геометрических размеров и массы.

Метод лазерной вспышки применяется при следующих допущениях:

1) термодинамический процесс адиабатный, образец однороден, химический состав и физические свойства которого во всех частях и направлениях одинаковы или меняются непрерывно (между частицами образца нет поверхностей раздела);

2) импульсный нагрев образца однороден;

3) импульс описывается распределением Дирака ($t_{\text{имп}} = 0$).

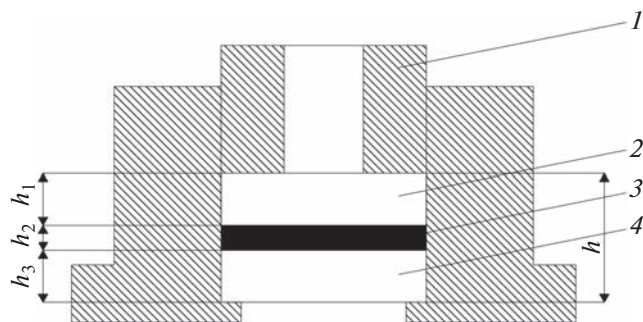


Рис. 8. Многослойная система алюминиевой кюветы с образцом: 1 — крепежный винт; 2 — верхняя опорная часть; 3 — образец; 4 — нижняя опорная часть; h_1 — толщина верхней опорной части, мм; h_2 — толщина образца, мм; h_3 — толщина нижней опорной части, мм; h — толщина образца вместе с опорными частями, мм.

При нагреве идеального образца при данных допущениях, температура верхней поверхности образца после нагрева повышается до определенного значения $\Delta T_{\max}$ и затем остается постоянной (рис. 7, зависимость 1). В действительности перечисленные допущения недостижимы, поэтому на реальных зависимостях (рис. 7, зависимость 2, 3) наблюдается точка максимума, после достижения которой температура верхней поверхности образца уменьшается. Изначально измерялась многослойная система, изображенная на рис. 8, после каждого измерения программное обеспечение анализатора производило расчет температуропроводности и теплопроводности образца без учета влияния кюветы на физические свойства образцов. Толщина образца h_2 определялась по формуле (9):

$$h_2 = h - h_1 - h_3. \quad (9)$$

Исследовался водородный показатель (рН) образцов с помощью двенадцатизначного кислотно-основного индикатора для оценки воздействия связующего вещества на поверхность корпуса интегральной микросхемы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пастообразные образцы Г, Д, Ж и З после прогрева полностью теряют связующее вещество (этанол и катализатор холодного отверждения) и представляют собой порошок — образцы Г (рис. 5) и Ж или спекаются в монолитную пористую массу — образцы Д (рис. 2) и З. На рис. 9 изображен образец А в дистиллированной воде (слева) и в этиловом спирте (справа).

В табл. 3 приведены результаты измерения физических свойств образцов при температуре плюс 100°C и атмосферном давлении 1 атм.

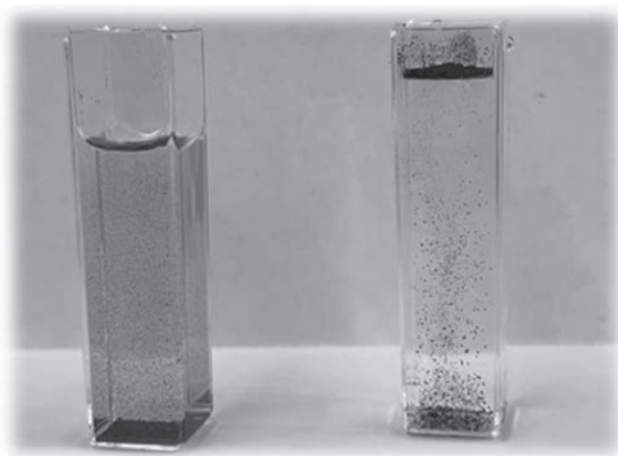


Рис. 9. Образец А в дистиллированной воде (слева) и в этиловом спирте (справа).

При создании термоинтерфейса в виде термопасты, наиболее перспективным представляется использование глицерина в качестве связующего вещества, в отличие от этанола и катализатора холодного отверждения, поскольку коэффициент теплопроводности образцов В и Е выше приблизительно в 2 раза.

Водородный показатель образцов В и Е соответствовал 5 рН, образцов Ж и Г 3 рН, образцов Д и З 4 рН. Водородный показатель образцов А и Б с помощью кислотно-основного индикатора измерить не представляется возможным, поскольку в них нет жидкости, используемой в качестве связующего вещества.

Для изучения процесса теплопередачи в спрессованном образце А, была создана 3D-модель системы, имитирующая передачу температуры в образце в системе инженерного анализа (CAE) ANSYS за время 52.6 мс, нагрев нижней поверхности производился мгновенно до 100°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Процентное распределение объема и количества частиц от диаметра частиц в образце А (рис. 3, 4) показало, что средний диаметр частиц исследуемого порошка графена находится в диапазоне от 0.157 до 1.757 мкм, что позволит применять его в качестве основного компонента термоинтерфейса для охлаждения изделий микро и нанoeлектроники.

Высокие показатели теплопроводности и температуропроводности обнаружились у спрессованных образцов из-за их более высокой плотности по сравнению с данными образцами в исходном (порошкообразном) виде. Однако, если исключить влияние плотности, рассмотрев отношения теплопроводности к плотности и темпера-

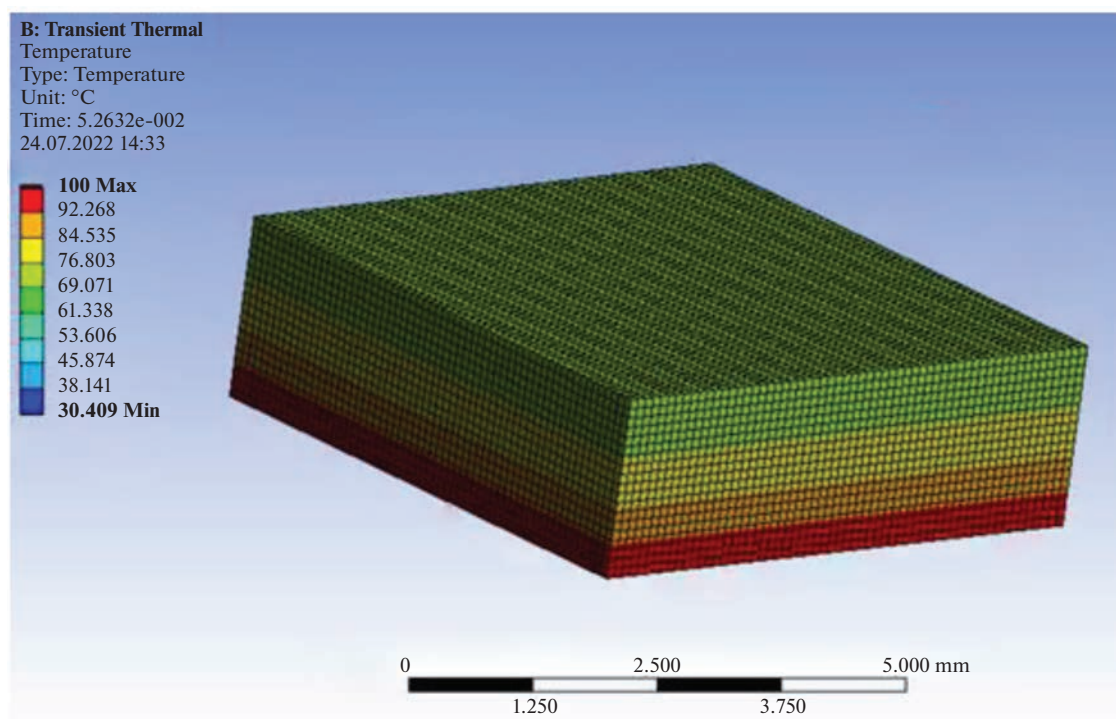


Рис. 10. Процесс распределения температуры в спрессованном образце А за время 52.6 мс (нагрев снизу).

туропроводности к плотности образца А и Б в исходном и спрессованном виде, то получится, что при спрессовании образца А данное отношение увеличивается в 121 раз и 34 раза соответственно, для образца Б в 5 раз и на 19% соответственно. Данное увеличение указывает на то, что процесс сжатия образцов улучшает теплопроводность и температуропроводность за счет факторов, помимо увеличения плотности. Двумя основными факторами, влияющими на теплопроводность в таком случае, могут быть связанность частиц и наличие дефектов, поскольку для образца А сред-

ний диаметр частиц меньше на один порядок, а толщина в 3 раза, чем для образца Б. Предполагается, что связанность частиц увеличивает теплопроводность и температуропроводность образца за счет увеличения длины свободного пробега фононов, тогда как увеличение количества дефектов уменьшает теплопроводность за счет ее сокращения.

Измерение водородного показателя образцов В–З показало, что они будут проявлять свойства слабой кислоты.

Таблица 3. Результаты измерения физических свойств образцов

Образец	ρ , кг/м ³	α , мм ² /с	λ , $\frac{\text{Вт}}{\text{м К}}$	C_p , $\frac{\text{кДж}}{\text{кг К}}$	h_2 , мм
А	475	0.354 ± 0.010	0.138 ± 0.016	0.822	2.700
А (спрессованный)	1690	42.230 ± 0.302	58.665 ± 0.419	0.822	1.896
Б	465	7.543 ± 0.461	2.939 ± 0.180	0.838	2.650
Б (спрессованный)	1720	32.626 ± 0.188	47.026 ± 0.271	0.838	2.110
В	1355	0.382 ± 0.007	0.820 ± 0.014	1.583	0.700
Г	475	0.894 ± 0.035	0.378 ± 0.015	0.891	0.700
Д	541	0.884 ± 0.036	0.398 ± 0.016	0.831	0.700
Е	1365	0.406 ± 0.008	0.906 ± 0.017	1.634	0.700
Ж	562	1.063 ± 0.042	0.498 ± 0.020	0.834	0.700
З	524	0.831 ± 0.092	0.369 ± 0.041	0.847	0.700

В настоящее время одним из наиболее эффективных термоинтерфейсов для охлаждения интегральных микросхем является галинстан – сплав, состоящий из 68.5% галлия, 21.5% индия и 10% олова [9]. Коэффициент теплопроводности галинстана при температуре, равной плюс 94.85°C составляет 39 Вт/м К [10]. Полученный образец А в спрессованном виде при почти аналогичной температуре (плюс 100°C) имеет коэффициент теплопроводности равный приблизительно 59 Вт/м К, что на 51.3% больше.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в данной работе определены эмпирическим методом физические свойства термоинтерфейсов на основе порошка графена, разной толщины и среднего размера частиц, что позволило определить принципиальные различия данного типа соединений. Проведено сравнение с наиболее эффективным типом термоинтерфейсов применяемых в настоящее время.

Разобрано влияние термоинтерфейсов на основе графена на поверхность корпусов интегральных микросхем.

Несмотря на более высокие показатели теплоотдачи термоинтерфейса на основе графена, практическая эффективность использования термоинтерфейса для охлаждения интегральных микросхем будет определяться не только более высоким коэффициентом теплопроводности в сравнении с аналогами, но и адгезией (шероховатостью) поверхности, температурным режимом работы интегральной микросхемы, а также силой сжатия между радиатором охлаждения и корпусом интегральной микросхемы, что требует отдельного исследования.

Конфликт интересов: авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП РТУ МИРЭА, получившего поддержку Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Соглашения от 01.09.2021 № 075-15-2021-689.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-29-00079, <https://rscf.ru/project/23-29-00079/>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zuev S.M., Prokhorov D.A., Maleev R.A., Debelov V.V., Lavrikov A.A. // Russian Microelectronics. 2021. V. 50. № 6. P. 404–411.
2. Bunch J.S., Yaish Y., Brink M., Bolotin K., McEuen P.L. // Nano Letters. 2005. V. 5. № 2. P. 287–290.
3. O'Neill C., Johnson M.B., De Armond D., Zhang L., Alvarez N., Shanov V.N., White M.A. // Carbon Trends. 2021. V. 4. P. 7.
4. Sarkarat M., Lanagan M., Ghosh D., Lottes A., Budd K., Rajagopalan R. // Composites Part C: Open Access. 2020. V. 2. P. 100023.
5. Шука А.А. Нанoeлектроника: учебник для вузов под общей редакцией А.С. Сигова. Москва: Издательство Юрайт, 2021. С. 88.
6. Господарев И.А., Гришаев В.И., Манжелей Е.В., Сыркин Е.С., Феодосьев С.Б. // Физика Низких Температур (Харьков). 2017. Т. 43. № 2. С. 328.
7. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей – 2-е изд., доп. и пер. Москва: Издательство Наука, 1972. С. 414.
8. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей – 2-е изд., доп. и пер. Москва: Издательство Наука, 1972. С. 423.
9. Liu J., Yi L. Liquid Metal Biomaterials, Springer Series in Biomaterials Science and Engineering. XVII. 428. 2018. P. 96.
10. Yu S., Kavianya M. // The J. Chemical Physics. 2014. V. 140. № 064303. P. 1.

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ В СМЕСЯХ БОРНОЙ КИСЛОТЫ С АЛЮМИНИЕМ ПОСЛЕ ПЛАСТИЧЕСКОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

© 2023 г. В. А. Жорин¹*, М. Р. Киселев², А. Ю. Шаулов¹, А. В. Грачев¹, В. А. Котенев²

¹Учреждение Российской академии наук Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,
ул. Косыгина, 4, Москва, 119991 Россия

²Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский пр., 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: vzhorin@mail.ru

Поступила в редакцию 22.11.2022 г.

После доработки 22.12.2022 г.

Принята к публикации 27.12.2022 г.

Методом ДСК и термогравиметрии исследовали термостимулированные процессы в смесях борной кислоты (БК) с алюминием после пластического деформирования под давлением 0.5–4.0 ГПа. В исходной БК в диапазоне 20–200°C происходит отщепление воды, сопровождающееся эндотермическим эффектом. В деформированных смесях БК–Al = 50–50 на термограммах ДСК регистрировали эндопроцесс в диапазоне 20–200°C, экзопроцесс в диапазоне 200–550°C, экзопроцесс окисления алюминия при 620°C и эндопроцесс плавления алюминия при 656°C. На барических зависимостях параметров термических процессов в деформированных смесях присутствовали экстремумы при давлениях 1.0 и 2.5 ГПа, которые связывали с изменениями в электронной структуре алюминия, вызванные воздействием высокого давления. Такие изменения могут сохраняться в деформированных смесях после завершения обработки под давлением и проявляться при нагревании за счет формирования в смесевых образцах двойных электрических слоев.

DOI: 10.31857/S0044185623700213, EDN: SYKQJ

ВВЕДЕНИЕ

При пластическом деформировании под высоким давлением, осуществляемом на аппарате высокого давления типа наковален, степени деформации могут достигать сотен и тысяч раз. При такой обработке в твердых телах с различным типом химической связи формируется большое количество структурных дефектов. В многокомпонентных смесях результате при деформировании формируются протяженные межфазные границы, на которых локализуются высокоактивные атомы и молекулы. При этом на границах разнородных фаз возникают двойные электрические слои (ДЭС). В этом случае приповерхностные атомы и молекулы оказываются в зоне действия градиентов электрических полей. Влияние таких полей на макроскопические свойства материалов мало, если межфазная граница не велика. Но все может измениться, если сформировать протяженную границу, на которой будет находиться большинство атомов и молекул. Поляризация электронной структуры атомов и молекул в ДЭС может привести к существенным изменениям их химической активности. Возможно, именно с этим эффектом связано то, что химические про-

цессы при пластическом деформировании в различных веществах протекают без инициаторов и катализаторов [1–4].

По завершении деформирования и снятии давления часть структурных дефектов с захваченными электронами выйдет из вещества, а часть останется; сохранится и межфазная граница. Таким образом, часть молекул останется в поляризованном состоянии — это может проявиться в изменении химической активности компонентов в термоинициируемых процессах. Так в работах [5–8] методом ДСК исследовали процессы в смесях алюминия с полимерами и различными низкомолекулярными соединениями после пластического деформирования под высоким давлением и установили, что при нагревании в смесях протекают химические процессы взаимодействия алюминия с органическими компонентами с выделением энергии. Энтальпии таких процессов зависели от условий, при которых проводили обработку под давлением.

С другой стороны в [9, 10] при исследовании методом ДСК процессов в смесях алюминия с оксидами и гидроксидами алюминия, было установлено, что экстремумы на барических зависи-

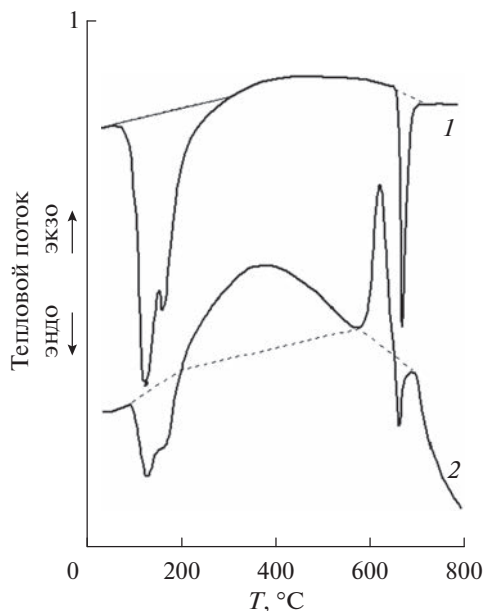


Рис. 1. Термограмма исходной смеси БК–50 мас. % Al (1) и деформированной под давлением 2 ГПа (2).

мостях параметров, описывающих свойства деформированных смесей, могут быть связаны с перестройками в их электронной структуре. Аналогичное заключение было сделано в [11] при исследовании деформированных и оксидируемых смесей Al–Cu разного состава.

Интересным объектом в качестве компонента смесей с алюминием является борная кислота — H_3BO_3 (БК), при нагревании которой происходит отщепление воды [12]. Представляло интерес исследовать тепловые процессы в смесях БК–Al, подвергнутых пластическому деформированию под высоким давлением, при последующем нагревании, имея ввиду, что в деформированных смесях наряду с выделяющейся водой присутствуют частицы Al, на которых в результате обработки под давлением сформировалась высокоактивная свежевскрытая поверхность.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования была выбрана борная кислота H_3BO_3 (БК) марки ХЧ и алюминиевый порошок марки АСД8. Смесей порошков БК–Al = 50–50 готовили в ступке. Деформирование исходных компонентов и металлополимерных смесей проводили при комнатной температуре под давлениями 1 и 2 ГПа на наковальнях из каленой стали ХВГ с диаметром рабочих поверхностей 20 мм, а под давлением 4 ГПа на наковальнях из твердого сплава ВК6. Для анализа выбирали краевую зону образцов шириной 3 мм; толщина образцов в этой зоне составляла 80–100 мкм. Калориметрические измерения в температурном диапазоне 20–250°C проводили

на калориметре Q100 TA INSTRUMENT, а в диапазоне 200–800°C на калориметре Q600 TA INSTRUMENT при скорости нагрева 20 град мин^{−1}; массу образцов варьировали в диапазоне 3–7 мг.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Борная кислота (БК) при нагревании в диапазоне температур 100–150°C теряет одну молекулу воды в реакции $\text{H}_3\text{BO}_3 - \text{H}_2\text{O} = \text{HBO}_2$; при этом потеря массы составляет 28.6%. В диапазоне 150–220°C в реакции $2\text{HBO}_2 - \text{H}_2\text{O} = \text{B}_2\text{O}_3$ масса образца снижается еще на 10.6%. Таким образом, в диапазоне 100–220°C снижение массы в образцах составляет 39.2 мас. %. Выделению воды из БК соответствует эндотермический процесс, который на термограмме ДСК описывается двумя перекрывающимися эндопиками с максимумами при 134 и 168°C и суммарной энтальпией 1300 Дж г^{−1}; при этом доминирует эндопик с максимумом при 134°C (рис. 1). Образующийся при нагревании кислоты оксид бора может находиться в кристаллическом или аморфном состоянии. Кристаллическая фаза B_2O_3 плавится при температуре 325–450°C — этому процессу на термограмме ДСК должен соответствовать эндотермический пик. Однако, в диапазоне температур 200–500°C не удалось обнаружить каких-либо тепловых эффектов. Это свидетельствует, скорее всего, о том, что B_2O_3 , образующийся при нагревании борной кислоты, находится в аморфном состоянии.

Деформирование БК под давлением 1–4 ГПа не приводило к изменениям на термограммах. На термограммах исходного и деформированного алюминия присутствовал только эндопик плавления алюминия.

При пластическом деформировании под высоким давлением смесей, содержащих алюминий, частицы металлы будут деформироваться в плоскости течения. При этом на металлических частицах будут формироваться свежевскрытые поверхности с высокоактивными атомами алюминия, которые могут взаимодействовать с компонентами смесей — B_2O_3 и H_2O — уже при деформировании.

На рис. 1 приведена термограмма исходной смеси BN — 50 мас. % Al и смеси после деформирования под давлением 2 ГПа. На термограмме исходной смеси в температурном диапазоне 20–200°C присутствуют два перекрывающихся эндопика с максимумами при 125 и 162°C и суммарной энтальпией 650–700 Дж г^{−1} — этот эндотермический процесс сопровождается снижением массы образца. При температуре 655°C на термограмме присутствует эндопик плавления алюминия с энтальпией 145–150 Дж г^{−1}.

Табличное значение энтальпии плавления алюминия составляет 380 Дж г^{−1}, а на термограмме исходной смеси энтальпия плавления алюминия составляет 300 Дж г^{−1}. Различие в энтальпиях

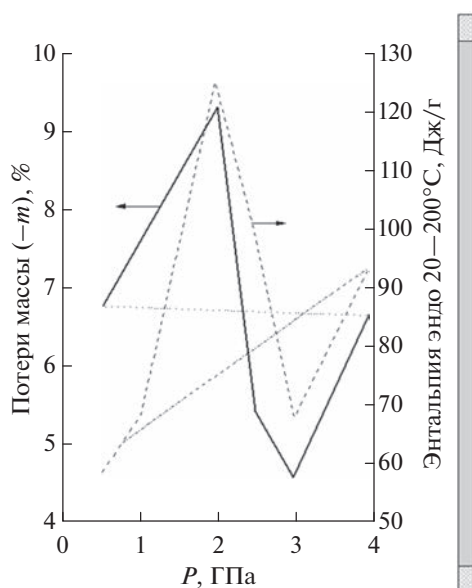


Рис. 2. Барическая зависимость энтальпии и потерь массы ($-m$, %) для эндопроцесса в диапазоне 20–200°C.

может быть связано с оксидной пленкой на поверхности алюминиевых частиц; в этом случае содержание оксида в исходном алюминии может достигать 23 мас. % — это означает, что в исходной смеси почти 12 мас. % алюминия находятся в связанном состоянии.

На термограмме смеси деформированной под давлением 2 ГПа (рис. 1) наряду с эндотермическим процессом выделения воды и плавления алюминия присутствует экзотермический пик в широком температурном диапазоне (200–550°C), сопровождающийся снижением массы, а также экзотермический пик с максимумом при 617 Дж г⁻¹, соответствующий окислению алюминия и сопровождающийся увеличением массы.

На рис. 2 приведены барические зависимости энтальпии эндопроцесса выделения воды и снижения массы образцов в деформированных смесях — обе зависимости имеют экстремальный вид. В деформированных смесях меняется не только энтальпия эндопроцесса, но и количество вылетающей воды. Для более корректного сравнения данных для смесей обработанных при разных давлениях рассчитывали “приведенные энтальпии” ($\Delta H_{\text{прив}}$) — экспериментальные значения энтальпий относили к соответствующему снижению массы. На рис. 3 показана барическая зависимость $\Delta H_{\text{прив}}$, которая имеет ярко выраженный экстремальный характер с минимумом при давлении 1.0 ГПа и максимумом при давлении 2.5 ГПа. В исходной БК $\Delta H_{\text{прив}}$ составляет 33, а в смеси деформированной под давлением 1 ГПа регистрировали почти 4-х кратное снижение приведенной энтальпии — до 8.3; это означает, что обработка под давлением снижает энергию, необходимую

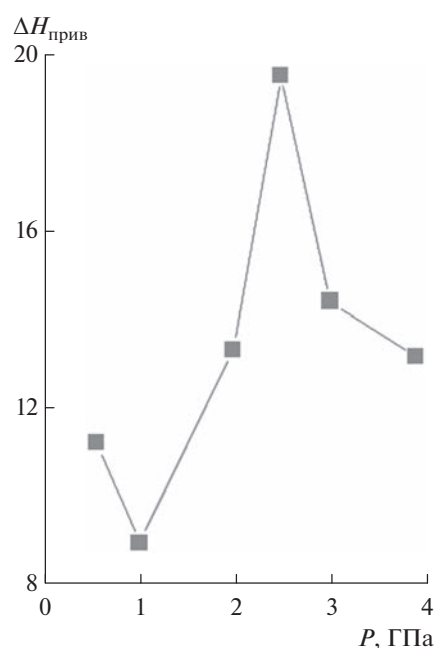


Рис. 3. Барическая зависимость приведенной энтальпии ($\Delta H_{\text{прив}}$) для эндопроцесса в диапазоне 20–200°C.

для отщепления воды в молекуле БК. Увеличение давления обработки приводит к увеличению $\Delta H_{\text{прив}}$ и при давлении деформирования 4 ГПа она составила 13. Таким образом, деформирование под высоким давлением существенно — в 1.6–4 раза — снижает энтальпию эндопроцесса отщепления воды в БК. Это может быть связано с ослаблением энергии межмолекулярного взаимодействия в молекулах кислоты.

В температурном диапазоне 200–500°C в деформированных смесях протекает экзотермический процесс; при этом в образцах регистрировали снижение массы. Барические зависимости энтальпии экзопроцесса и снижения массы, приведенные на рис. 4, имеют немонотонный вид. На рис. 5 приведен барическая зависимость приведенной энтальпии экзопроцесса, которая имеет тенденцию к снижению по мере увеличения давления деформирования. В то же время на зависимости присутствуют два минимума — при давлении 1.0 ГПа и при давлении 2.5 ГПа.

Экзотермические эффекты сопровождают процессы образования новых связей в веществе: при кристаллизации тепловые процессы протекают без изменения массы образцов, а химические процессы могут протекать как без изменения массы, так и с изменением. Установленный экзопроцесс, скорее всего, связан с взаимодействием алюминия с молекулами выделяющейся воды (этот процесс должен сопровождаться выделением водорода), а основные потери массы должны быть связаны с вылетом воды.

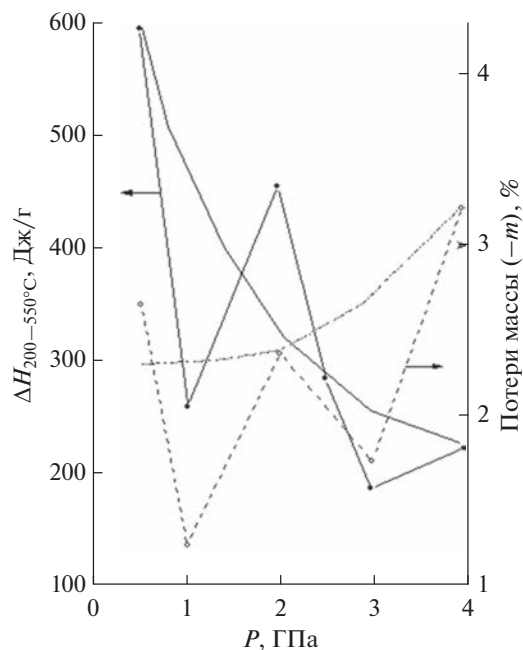


Рис. 4. Барическая зависимость энтальпии экзопроцесса (1) и потери массы (2) в диапазоне 200–550°C.

На рис. 6 приведены барические зависимости параметров экзопроцесса при 617°C, описывающего окисление алюминия; и в случае этого химического процесса барические зависимости имеют экстремальный вид. На рис. 7 показана барическая зависимость $\Delta H_{\text{прив}}$, на которой можно выделить два экстремума — минимум при давлении 1.0 ГПа и максимум при давлении 2.5 ГПа.

Табличное значение энтальпии окисления алюминия составляет 16.4 кДж г⁻¹ ($\Delta H_{\text{прив}} = 164$), а для смеси деформированной под давлением 2.5 ГПа $\Delta H_{\text{прив}}$ составило 350 — это означает, что энтальпия окисления в таком образце может достигать 34.9 кДж г⁻¹. В то же время после деформирования под давлением 1 ГПа значение $\Delta H_{\text{прив}}$ составило 100; в этом случае энтальпия окисления составит 10 кДж г⁻¹.

В T -диапазоне 100–500°C происходит уменьшение массы деформированных образцов, связанное с вылетом воды, образующейся при термическом разложении БК. Барическая зависимость суммарного снижения массы в этом T -диапазоне, представленная на рис. 8, имеет экстремальный вид — при общей тенденции к снижению количества вылетающей воды с увеличением давления обработки на зависимости при давлении 1 ГПа можно выделить минимум, а при давлении 2 ГПа — максимум.

Представленные на рис. 8 данные позволяют оценить количество продуктов, образовавшихся во время пластического деформирования. Так после деформирования под давлением 1 ГПа количество новых продуктов, не разлагающихся

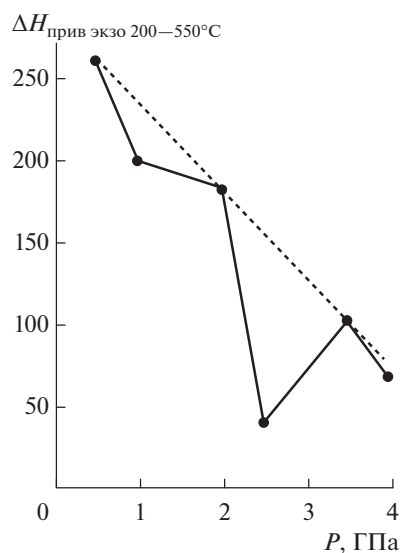


Рис. 5. Барическая зависимость приведенной энтальпии для экзопроцесса в диапазоне 200–550°C.

при нагревании, составляет 11.5%, а после деформирования под давлением 4 ГПа — 13.5% в то же время в диапазоне 1–3 ГПа количество новых продуктов составляет лишь 7.5%. Таким образом, увеличение давления деформирования приводит к увеличению химической активности компонентов в смесях во время деформирования. Однако, в диапазоне давлений 1–3 ГПа происходит резкое снижение химической активности.

Разложение БК с выделением воды, экзопроцесс в диапазоне 200–550°C, окисление алюминия — химические процессы, протекание которых зависит от состояния электронной структуры атомов и молекул, участвующих в процессах. Немонотонное изменение параметров термостимулированных процессов в деформированных смесях свидетельствуют о перестройках в электронной подсистеме компонентов смесей в результате пластического деформирования под высоким давлением.

На термограммах деформированных смесей присутствовал эндотермический пик плавления алюминия с максимумом при 653–658°C. После деформирования под давлением 0.5 ГПа энтальпия плавления составила 20 Дж г⁻¹, а после деформирования под давлением 4.0 ГПа — 15.0 Дж г⁻¹.

Одной из основных характеристик твердого тела, подвергаемого пластическому деформированию, является напряжение течения — усилие, которое необходимо для перехода от упругой деформации к пластической и поддержания постоянной скорости деформирования. В работах [13, 14] были измерены напряжение течения для многих элементов периодической таблицы. Оказалось, что величины напряжений течения изменяются периодически по мере заполнения наружных электронных оболочек [15]. Точно также

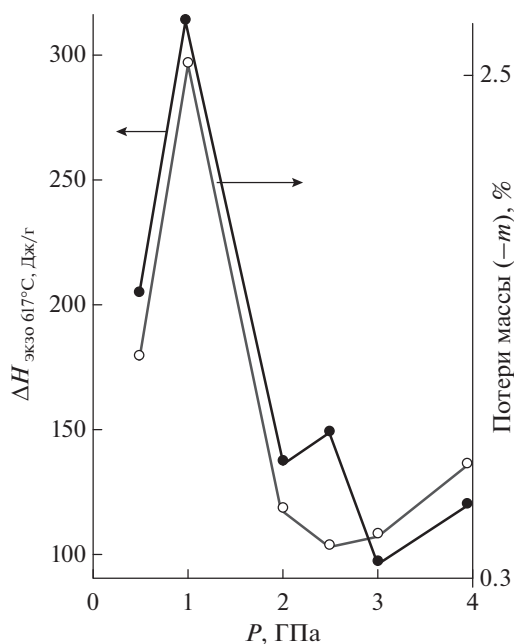


Рис. 6. Барическая зависимость энтальпии ($\Delta H_{\text{экзо 617}^\circ\text{C}}$) и приращения массы (+m, %) для экзопроцесса окисления алюминия.

ведет себя энергия связи в решетке, температура плавления, химическая активность элементов и т.д. В работе [14] было установлено, что в случае Li, Be, B, C на барических зависимостях в узком диапазоне давлений происходит резкое изменение угла наклона зависимости к оси абсцисс — образуется излом. Величина давления излома возрастает в данном ряду элементов по мере увеличения заселенности наружной оболочки. Такие изломы связывали с полиморфными переходами, а для некоторых элементов предположили, что изломы связаны с электронными переходами. Аналогичный излом присутствует при давлении 2.5 ГПа на барической зависимости напряжения течения для алюминия, что свидетельствует о перестройке при этом давлении электронной структуры металла.

Характеристики исследованных в данной работе процессов принимали экстремальные значения не только при давлении 2.5 ГПа, но и при давлении 1.0 ГПа. В работах [13, 14] измерения напряжений течения проводили при давлениях 1 ГПа и выше, а диапазон давлений ниже 1 Па не исследовали. Экстремумы на барических зависимостях характеристик исследованных процессов при давлении 1 ГПа свидетельствуют о том, что в алюминии и при давлении 1 ГПа протекает процесс перестройки электронной структуры.

На границе раздела разнородных фаз всегда формируются двойные электрические слои. В нашем случае это связано с инъекцией электронов из алюминия в кислоту. Инжекция электронов усиливается под действием высокого давления и, конечно, зависит от состояния электронной под-

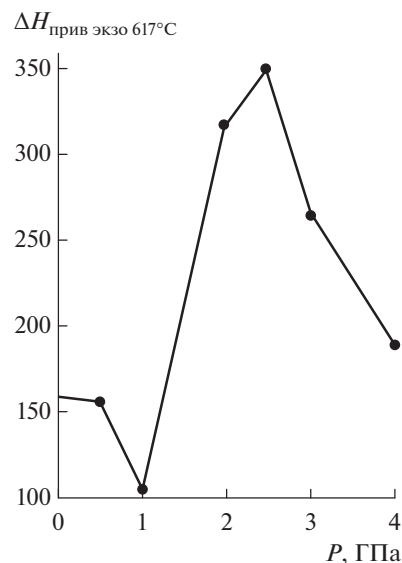


Рис. 7. Барическая зависимость приведенной энтальпии ($\Delta H_{\text{прив}}$) для экзопроцесса окисления алюминия.

системы в деформируемом алюминии; при этом часть инжектированных электронов будет захвачена структурными дефектами, число которых возрастает в процессе пластического деформирования. Естественно предположить, что различия в свойствах электронной подсистемы алюминия ниже и выше давлений 1.0 и 2.5 ГПа отразятся на свойствах двойных электрических слоев, формируемых во время деформирования. При снятии давления часть изменений в образцах, вызванных воздействием высокого давления и сдвиговых деформаций, отрелаксирует, а часть останется; например, протяженная межфазная граница и структурные дефекты с захваченными электронами.

Предельные значения на экстремальных барических зависимостях энтальпии тепловых процессов в деформированных смесях достигаются при давлениях, при которых в алюминии происходит перестройка электронной подсистемы. Можно предположить, что связь между такой перестройкой и химическими процессами в деформированных смесях при нагревании, осуществляется через двойные электрические слои, формируемые при деформировании ниже и выше давлений 1.0 и 2.5 ГПа, и сохраняющие различия в свойствах при снятии давления.

В исходной смеси БК—Аl = 50—50 количество воды, которое может выделиться при термическом разложении БК составляет 19%. Но, оказалось, что суммарное количество воды, выделяющееся в диапазоне 20—400°C, всегда меньше 19% и зависит немонотонно от давления деформирования (рис. 8). Минимальное количество воды вылетает после деформирования под давлением 1 и 3 ГПа, а максимальное после деформирования под давлением 2 ГПа.

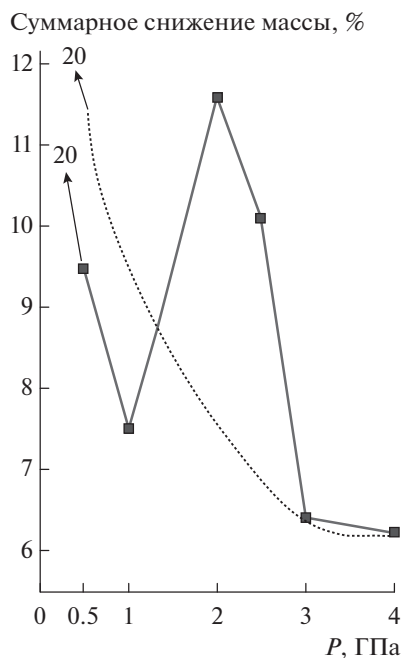


Рис. 8. Барическая зависимость суммарного снижения массы в деформированных смесях БК–Al.

При пластическом деформировании на металлических частицах образуются свежевскрытые поверхности с высокоактивными атомами алюминия, которые могут прореагировать с выделяющимися молекулами воды. Именно с этим процессом, скорее всего, связан неполный вылет воды из деформированных образцов.

Количество не улетевшей воды в смеси, обработанной под давлением 1 ГПа, составляет 9.5%, а в деформированной под давлением 3 ГПа – 12.5%. В этих образцах количество алюминия, которое может вступить во взаимодействие с водой, составит 9–12%.

Процесс окисления алюминия сопровождается выделением большого количества энергии. При окислении 11–13% алюминия должно бы выделиться 1700–1800 Дж г⁻¹, то есть экзоэффект окисления алюминия перекрыл бы эндоэффект вылета воды (58 Дж г⁻¹). Тот факт, что на термограмме деформированной смеси в температурном диапазоне 20–200°C отсутствует экзоэффект, связанный с окислением алюминия, указывает на то, что взаимодействие выделяющейся воды с алюминием происходит, скорее всего, уже во время деформирования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В исходной БК при нагревании в температурном диапазоне 20–200°C протекает эндотермический процесс с потерей двух молекул воды. В смеси БК–50 мас. % Al протекают несколько тепловых процессов: эндопроцесс в температурном диапазоне 20–200°C, сопровождающийся поте-

рями массы и связанный с вылетом воды, образовавшейся в результате термического разложения БК; экзопроцесс в диапазоне 200–550°C протекающий с потерями массы и связанный, скорее всего, с превращениями образующегося НВ₂O₂; экзопроцесс окисления алюминия при 620°C и эндопроцесс плавления алюминия при 655°C. На барических зависимостях параметров химических процессов (разложение БК, экзопроцесс в диапазоне 200–550°C, окисление алюминия) присутствуют экстремумы – максимумы и минимумы – при давлениях 1.0 и 2.5 ГПа. Немонотонное изменение параметров химических процессов на барических зависимостях свидетельствуют об изменении электронной структуры компонентов смеси. Скорее всего, это связано с перестройкой в электронной подсистеме алюминия, возникающей во время пластического деформирования под высоким давлением и сохраняющейся при завершении обработки под давлением.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жорин В.А., Шашкин Д.П., Ениколопан Н.С. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 278. № 1. С. 144–147.
2. Жорин В.А., Шашкин Д.П., Ениколопан Н.С. // Журн. физич. химии. 1985. Т. LIX. № 12. С. 3052–3055.
3. Берлин Ю.А., Бешенко С.И., Жорин В.А., Ениколопан Н.С. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 262. № 4. С. 911–913.
4. Берлин Ю.А., Бешенко С.И., Жорин В.А., Галашина Н.М., Ениколопан Н.С. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 264. № 6. С. 1402–1404.
5. Жорин В.А., Киселев М.Р., Ролдугин В.И. // Журн. физич. химии. 2017. Т. 91. № 11. С. 1–9.
6. Жорин В.А., Киселев М.Р., Ролдугин В.И. // Коллоидный журн. 2018. Т. 80. № 4. С. 339–405.
7. Жорин В.А., Киселев М.Р., Грачев А.В., Ладыгина Т.А. // Физика горения и взрыва. 2018. Т. 54. № 1. С. 52.
8. Жорин В.А., Киселев М.Р., Мухина Л.Л., Пуряева Т.П., Разумовская И.В. // Химическая физика. 2008. Т. 27. № 2. С. 39–46.
9. Жорин В.А., Киселев М.Р., Ширяев А.А., Котенев В.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2022. Т. 58. № 1. С. 45–53.
10. Жорин В.А., Киселев М.Р., Ширяев А.А., Котенев В.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2022. Т. 58. № 4. С. 398–406.
11. Жорин В.А., Киселев М.Р., Бардышев И.И., Высоцкий В.В., Смирнов С.Е., Котенев В.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2022. Т. 58. № 3. С. 279–288.
12. Жорин В.А., Киселев М.Р., Грачев А.В., Бычков В.Ю., Авраменко Н.В., Парфенова А.М., Котенев В.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2022. Т. 58. № 6. С. 583–593.
13. Bridgman P.W. // Phys. Rev. 1935. V. 48. № 10. P. 825–847.
14. Bridgman P.W. // Proc. Amer. Acad. Arts Sci. 1937. V. 71. № 9. P. 387–460.
15. Верещагин Л.Ф., Зубова Е.В. // Физика металлов и металловедение. 1957. Т. 5. № 1(3). С. 171–173.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ЗАЩИТЫ МАТЕРИАЛОВ

УДК 620.22:669.094.3

ОКАЛИНОСТОЙКОСТЬ ПОРОШКОВЫХ КОМПОЗИТОВ “СИЛИЦИД ТИТАНА Ti_5Si_3 –АЛЮМИНИД ТИТАНА $TiAl_3$ ”

© 2023 г. Г. А. Прибытков¹, *, В. В. Коржова¹, И. А. Фирсина¹,
А. В. Барановский¹, В. П. Кривопапов¹

¹ФГБУН Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук
(ИФПМ СО РАН), пр. Академический, 2/4, Томск, 634055 Россия

*e-mail: gapribytk@mail.ru

Поступила в редакцию 08.02.2022 г.

После доработки 10.05.2022 г.

Принята к публикации 25.05.2022 г.

Исследована микроструктура, фазовый состав и стойкость к окислению при нагреве на воздухе в интервале температур 600–1100°C композитов, синтезированных в режиме безгазового горения реакционных порошковых смесей титана, алюминия и кремния. Также исследованы силицид Ti_5Si_3 и триалюминид титана $TiAl_3$, синтезированные из двухкомпонентных смесей. Продукты горения трехкомпонентных смесей содержат Ti_5Si_3 и $TiAl_3$, соотношение которых зависит от содержания алюминия в реакционных смесях. Окалиностойкость синтезированных порошковых композитов в большей степени определяется микроструктурой гранул, чем их фазовым составом. Определен состав реакционной порошковой смеси, продукты горения которой имеют окалиностойкость в 1.5–3 раза выше, чем продукты горения остальных исследованных составов.

Ключевые слова: титан, силицид титана, триалюминид титана, безгазовое горение, металломатричный композит, структура, окалиностойкость

DOI: 10.31857/S0044185623700225, **EDN:** SZBLFM

ВВЕДЕНИЕ

Титан и его сплавы являются перспективными конструкционными материалами современной техники. Благодаря высокой удельной прочности и стойкости в агрессивных средах они широко применяются в медицине, в аэрокосмической и химической промышленности. Один из существенных недостатков титана и его сплавов – низкая коррозионная стойкость при нагреве на воздухе или в кислородсодержащих средах [1]. При взаимодействии с кислородом на поверхности образуется рыхлая окалина из TiO_2 (рутил), которая не препятствует проникновению кислорода к поверхности металла [2]. Для улучшения окалиностойкости титановых сплавов применяют легирование. При этом некоторые из легирующих элементов одновременно повышают прочность сплавов. Наиболее значимое полезное влияние на окалиностойкость титановых сплавов и алюминидов титана оказывает кремний [3, 4], ниобий [5, 6], хром [7].

Другой способ повышения стойкости к окислению изделий из титана и его сплавов – нанесение защитных (барьерных) покрытий на их поверхности, подверженные воздействию кислорода. Силициды титана являются наиболее функционально

и технологически оправданным материалом для окалиностойких покрытий на титане. Силициды металлов имеют высокую стойкость к окислению [3] благодаря образованию на их поверхности плотной окалины SiO_2 , препятствующей проникновению кислорода к металлической поверхности. Силицидные покрытия на титане наносятся различными способами: силицированием при высокотемпературной выдержке в порошке кремния [8], оплавлением лазером слоя из порошковой смеси Ti и Si, нанесенной на поверхность [9]. В работе [10] покрытие получали в процессе экзотермической реакции синтеза в нанесенной на поверхность порошковой смеси состава, соответствующего силициду Ti_5Si_3 . Продукт синтеза состоял из наружного слоя силицида Ti_5Si_3 и нижележащего слоя эвтектики, который обеспечивал прочное сцепление покрытия с титановой подложкой.

Более стойкие к окислению гибридные покрытия на титане получены диффузионным отжигом в вакууме при 900–1100°C после кратковременного погружения титанового образца в расплав Al–20% Si [11]. При окислении на воздухе при 850°C в покрытии образуется плотная окалина из Al_2O_3 , препятствующая проникновению

кислорода к поверхности металла. Создание на поверхности барьерного слоя Al_2O_3 особенно актуально для алюминидов титана, которые являются перспективными материалами для деталей двигателей авиационной и ракетной техники, работающих в реактивных газовых средах при температурах выше 1000°C . Однако из трех алюминидов титана, присутствующих на двойной равновесной диаграмме, только на поверхности TiAl_3 при окислении образуется однослойное покрытие Al_2O_3 [2, 12]. На Ti_3Al и TiAl окалина многослойная и содержит в основном, двойные и тройные оксиды титана [13, 14], которые не обладают защитными свойствами. По этой причине предпринимаются попытки создания Al_2O_3 покрытий на титановых сплавах и алюминиде титана.

Наряду с исследованиями влияния легирования на окислостойкость алюминидов титана ведутся работы по созданию композитов с алюминиевой матрицей. Наибольший интерес в качестве третьего элемента при разработке таких композитов представляет кремний. При малом содержании кремния в сплаве при кристаллизации выпадают дисперсные частицы Ti_5Si_3 , которые служат упрочняющей фазой в алюминидной матрице [15–17]. При большом содержании кремния в смесях с титаном и алюминием образуется композит, состоящий из алюминидов титана и силицида титана Ti_5Si_3 , объемная доля которого определяется содержанием кремния в сплаве.

Для получения композитов “силицид титана–алюминид титана” обычно применяют порошковые технологии: реакционное спекание [18, 19] или самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) в реакционных порошковых смесях Ti–Al–Si [20, 21]. Состав реакционных смесей рассчитывают из условия образования силицида Ti_5Si_3 и одного из конструктивных алюминидов титана, в основном TiAl . При горении образуется пористый спек, для уплотнения которого применяют различные методы: длительный отжиг, горячее прессование, искровое плазменное спекание (SPS). При дополнительной термической обработке одновременно с уплотнением происходит установление равновесного фазового состава продуктов синтеза. Беспористые или малопористые композиты “силицид титана – алюминид титана” представляют практический интерес как конструкционные материалы с высокой удельной прочностью для применения при высоких температурах. Композиционные порошки – продукты СВС можно использовать для напыления и наплавки износостойких и защитных покрытий. Однако в известной нам литературе имеются лишь единичные работы как по методам синтеза композитов “силицид титана–алюминид титана”, так и по исследованию их свойств.

Поэтому в настоящей работе исследован фазовый состав, микроструктура и окислостойкость

порошковых продуктов синтеза в реакционных смесях титан–алюминий–кремний. Практической целью исследований было установить составы реакционных смесей, продукты синтеза в которых обладают наибольшей стойкостью к окислению.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для проведения СВС были приготовлены реакционные смеси составов, указанных в табл. 1. Там же приведен расчетный целевой состав продуктов синтеза (при условии образования при синтезе силицида Ti_5Si_3 стехиометрического состава). Реакционные смеси готовили из порошков титана (ТПП-8; <160 мкм; 99.4%), алюминия (ПА-4, <100 мкм; 99.3%) и кремния (Кр-00; <40 мкм; 99.45%). Порошки смешивали 4 часа всухую и прессовали в цилиндрические образцы $\varnothing 20 \times 25$ мм пористостью 32–36%. В случае необходимости смеси подвергали механоактивации (МА) в планетарной мельнице при скорости вращения 480 об./мин (16 г) и при соотношении масс шаров и смеси равном 20. Время МА зависело от состава смеси и было минимальным, необходимым для устойчивого горения прессовок в волновом режиме. Синтез проводили в герметичном реакторе в среде аргона с избыточным давлением 0.5 атм. Горение инициировали нагревом поджигающей таблетки молибденовой спиралью, через которую пропускали электрический ток. С целью измерения температуры горения посередине высоты прессовки просверливали глухое отверстие диаметром 2 мм, в которое помещали спай термопары ВР5-ВР20 с диаметром термоэлектродов 100 мкм. Максимальную температуру при прохождении фронта горения определяли из термограмм автоматической записи сигнала с термопары.

Полученный рыхлый спек из продуктов синтеза дробили и рассеивали на фракции. Для испытания на стойкость к окислению использовали фракцию гранул СВС продукта 80–200 мкм. Пробу порошка массой 2 г насыпали слоем толщиной 3–5 мм в керамические лодочки из окиси алюминия. Лодочки с порошком помещали в печь СНОЛ, предварительно разогретую до необходимой температуры и выдерживали в течение 3–12 ч. После каждого трехчасового цикла лодочки вынимали из печи. Привес с точностью до 1 мг определяли взвешиванием лодочек до и после очередного цикла. Опыт повторяли на трех отдельных партиях навесок, величину привеса усредняли. В предварительных опытах было установлено, что вес пустых лодочек, выдержанных в печи 12 ч при температурах $600–1100^\circ\text{C}$, не изменяется. Таким образом вносить поправку на изменение веса лодочек нет необходимости.

Исходные и окисленные порошки исследовали на оборудовании Центра коллективного поль-

Таблица 1. Шихтовый состав реакционных смесей и целевой состав продуктов

Номер смеси	Целевой состав продуктов СВС	Состав смесей, мас. %			Подготовка смесей
		Ti	Si	Al	
1	$\text{Ti}_5\text{Si}_3 + 10\% \text{ Al}$	66.57	23.43	10	Смешивание
2	$\text{Ti}_5\text{Si}_3 + 20\% \text{ Al}$	59.18	20.82	20	Смешивание + МА 10 мин
3	$\text{Ti}_5\text{Si}_3 + 30\% \text{ Al}$	51.78	18.22	30	Смешивание + МА 15 мин
4	$\text{Ti}_5\text{Si}_3 + 40\% \text{ Al}$	44.38	15.62	40	Смешивание + МА 30 мин
5	Ti_5Si_3	73.97	26.03	—	Смешивание
6	Al_3Ti	37.2	—	62.8	Смешивание

зования “Нанотех” ИФПМ СО РАН методом рентгеноструктурного анализа (дифрактометр (ДРОН-3, CuK_α -излучение), оптической металлографии (AXIOVERT-200MAT, Zeiss, Germany). Идентификацию фаз по результатам рентгеноструктурного анализа проводили с применением базы рентгеновских данных ASTM, а обработку первичных результатов — с использованием программ RENEX и PDWIN. Образцы для металлографических исследований готовили шлифовкой и полировкой алмазными пастами гранул СВС продукта, залитых в эпоксидную смолу.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Фазовый состав и микроструктура продуктов синтеза

Для обеспечения устойчивого волнового режима горения смеси с 20, 30 и 40% алюминия подвергали механоактивации (см. табл. 1). Прессовки из остальных составов устойчиво горели без предварительной механоактивации реакционных смесей. Температура горения зависит от содержания алюминия в реакционных смесях: с увеличением содержания алюминия T_r монотонно уменьшается (рис. 1).

Фазовый состав продуктов синтеза, полученный на основе результатов обработки рентгенограмм, приведен в табл. 2. Видно, что в результате СВС в двухкомпонентных порошковых смесях образуются однофазные продукты: силицид титана Ti_5Si_3 (смесь № 5) и триалюминид титана TiAl_3 (смесь № 6). В смесях, содержащих порошок алюминия, основными продуктами синтеза являются силицид титана Ti_5Si_3 и триалюминид титана TiAl_3 . Обнаруживается также присутствие примеси оксида алюминия, содержание которой наибольшее в продуктах синтеза из смесей с 40 и 50 мас. % алюминия. Вероятное происхождение оксида алюминия наряду с окисной пленкой на порошке — окисление алюминия в процессе обработки в планетарной мельнице в среде аргона технической чистоты. При увеличении содержания алюминия в смесях содержание силицида монотонно

уменьшается с одновременным увеличением содержания триалюминид титана и становится примерно равным при содержании 40% алюминия в реакционной смеси.

Наблюдается сильная зависимость дисперсности и морфологии продуктов синтеза от содержания алюминия в реакционных смесях (рис. 2). Продукт горения двухкомпонентной смеси титан — кремний состоит из крупных ограненных зерен силицида с редкими включениями эвтектики (рис. 2а). Грубодисперсная структура силицида объясняется высокой температурой горения этого состава (рис. 1). Благодаря широкому температурному интервалу существования расплава, который простирается от температуры на фронте реакции до температуры эвтектической кристаллизации (1330°C), на стадии охлаждения происходит не ограниченный рост силицидных зародышей до крупных ограненных кристаллов. Характерным признаком структуры гранул силицида являются многочисленные поры различного размера (рис. 2а). В отличие от силицида триалюминид титана в процессе синтеза образует плотные беспористые зерна округлой формы и конгломераты из более мелких зерен (рис. 2е).

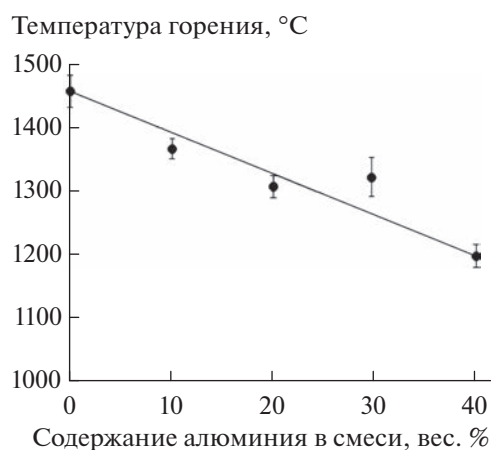
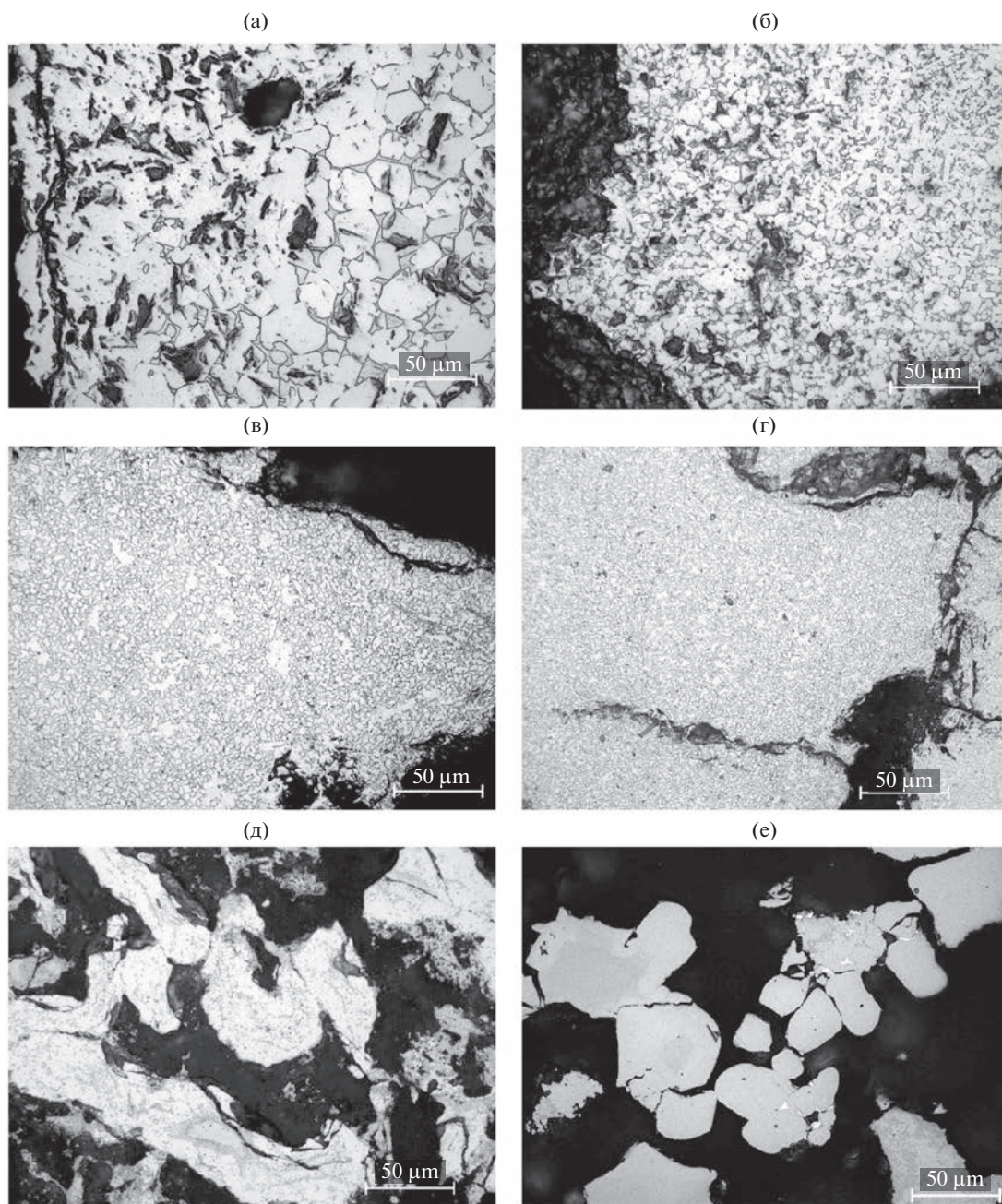
**Рис. 1.** Зависимость температуры горения от содержания алюминия в реакционных смесях.

Таблица 2. Фазовый состав продуктов СВС (об. %)

№ смеси	Целевой состав продуктов СВС	Ti ₅ Si ₃	TiAl ₃	Al ₂ O ₃
1	Ti ₅ Si ₃ + 10% Al	79	21	—
2	Ti ₅ Si ₃ + 20% Al	73	27	—
3	Ti ₅ Si ₃ + 30% Al	65	26	9
4	Ti ₅ Si ₃ + 40% Al	52	41	7
5	Ti ₅ Si ₃	100	—	—
6	TiAl ₃	—	100	—

**Рис. 2.** Микроструктура продуктов синтеза в реакционных смесях с различным содержанием алюминия (мас. %): (а) 0%; (б) 10%; (в) 20%; (г) 30%; (д) 40%; (е) состав смеси 3Al + Ti.

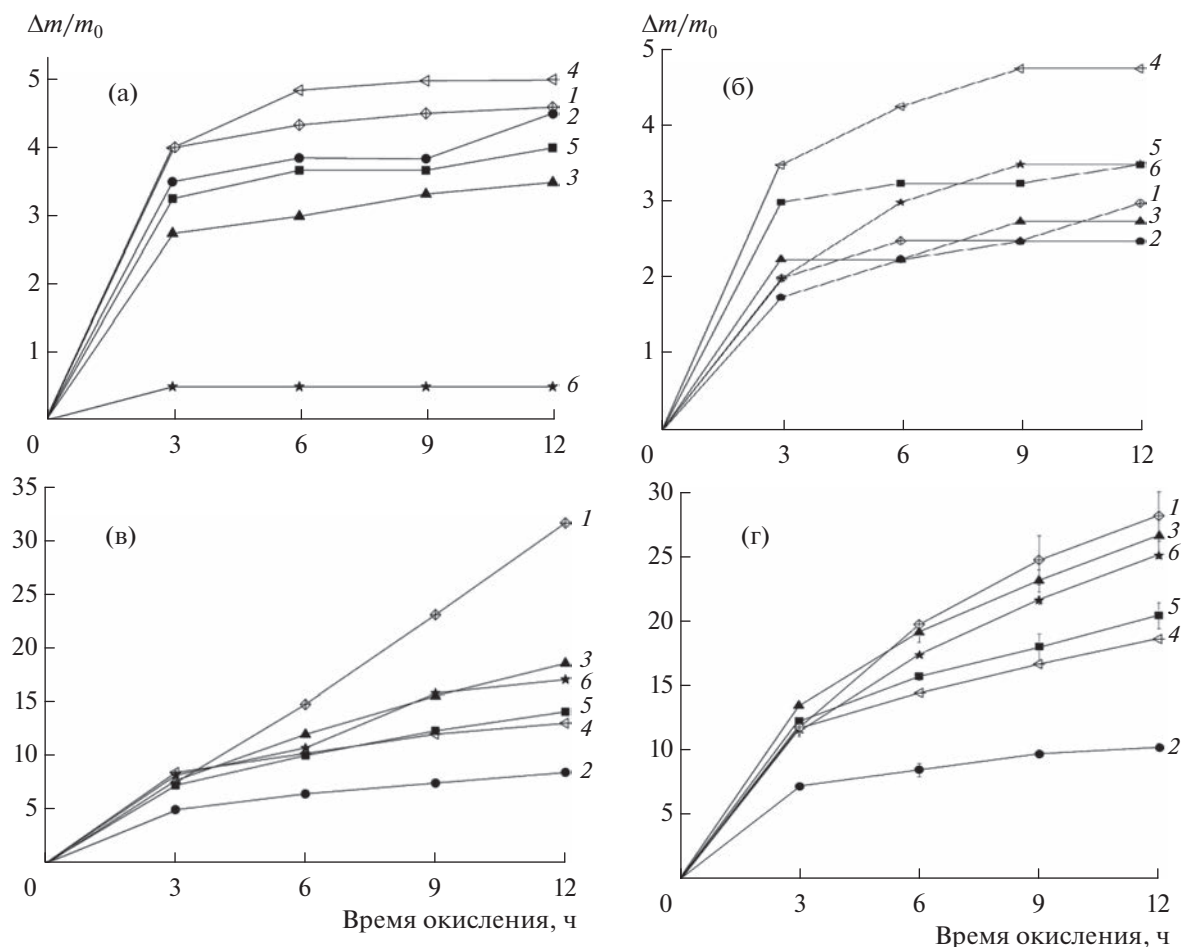


Рис. 3. Кинетика окисления порошков при 600 (а), 800 (б), 1000 (в) и при 1100°C (г).

Дисперсность продуктов синтеза в трехкомпонентных смесях увеличивается при увеличении содержания алюминия в смесях до 30% включительно. Измельчение структуры объясняется, с одной стороны сужением интервала существования расплава из-за понижения температуры горения (рис. 1), а с другой — стесненными условиями роста силицидных зародышей. Препятствием для их роста являются кристаллы триалюминид титана, которые появляются при температуре 1395°C. Объемная доля кри-

сталлов TiAl_3 вытянутой формы (whiskers) наибольшая (около 50% согласно результатам рентгеноструктурного анализа) в продуктах горения смеси с 30% алюминия (см. рис. 2г).

Кинетика окисления и фазовый состав продуктов окисления

Кинетические кривые увеличения привеса порошков при выдержке на воздухе при температу-

Таблица 3. Фазовый состав (об. %) после 12 ч окисления при 1000°C

№	Целевой состав продуктов СВС	Фактическое содержание фаз после окисления			
		Ti_5Si_3	TiAl_3	Al_2O_3	TiO_2
1	$\text{Ti}_5\text{Si}_3 + 10\% \text{Al}$	47	2	33	18
2	$\text{Ti}_5\text{Si}_3 + 20\% \text{Al}$	45	7	35	13
3	$\text{Ti}_5\text{Si}_3 + 30\% \text{Al}$	31	12	40	17
4	$\text{Ti}_5\text{Si}_3 + 40\% \text{Al}$	27	16	41	16
5	Ti_5Si_3	65	—	—	35
6	TiAl_3	—	71	21	8

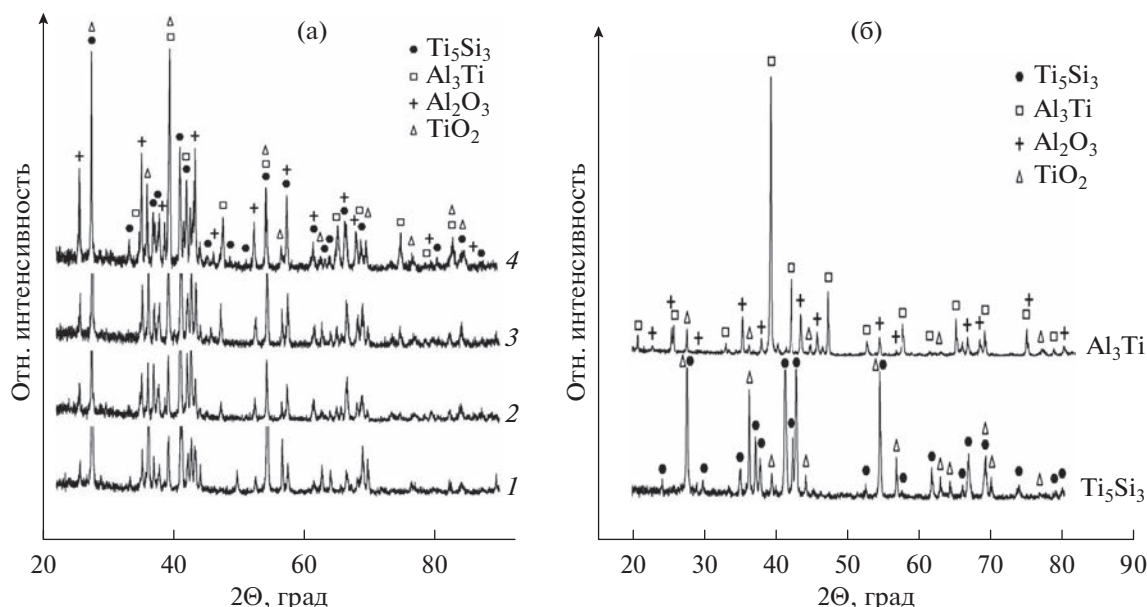


Рис. 4. Рентгенограммы с порошков, окисленных 12 ч при 1000°C. (а) Композиционные порошки, синтезированные из смесей с содержанием алюминия (мас. %): 1 – 10%; 2 – 20%; 3 – 30%; 4 – 40%. (б) Порошки, синтезированные из двухкомпонентных смесей.

рах от 600 до 1100°C приведены на рис. 3. При всех исследованных температурах скорость окисления максимальна в первые 3 ч выдержки, а затем монотонно уменьшается при увеличении времени выдержки. Линейная зависимость привеса от времени выдержки наблюдается только в единственном случае: при окислении при 1000°C композита, синтезированного из смеси № 1 (см. табл. 1). Согласно таблице 2 фазовый состав этого композита качественно и количественно мало отличается от других композитов, синтезированных из трехкомпонентных смесей (№ 2, 3, 4), однако он имеет сильно дефектную, пористую структуру (рис. 2а). Возможно, что эта дефектность и является причиной аномального линейного роста при температуре 1000°C.

Имея в виду многокомпонентность и дефектность структуры исследованных нами порошков, не ставилась задача установить кинетический закон роста окислы. Поэтому привес при длительности окисления менее 3 ч не определялся. Фазовый состав и скорость роста окислы на поверхности двух основных фаз (силицида и триалюминид) в структуре композиционных порошков должны отличаться. Кроме того из-за ускоренной диффузии по межфазным границам величина привеса может зависеть от площади удельной межфазной поверхности, то есть от дисперсности структуры композита. Также на величину привеса влияют открытые поры и трещины в гранулах, которые облегчают доступ кислорода к поверхности.

Согласно рис. 3 стойкость к окислению исследованных порошков зависит от их состава и тем-

пературы. Далее приведена сравнительная характеристика окалиностойкости всех исследованных порошков. При минимальной температуре (600°C) наибольшую стойкость имеет триалюминид титана, привес которого на порядок меньше привеса остальных порошков (рис. 3а).

При более высоких температурах стойкость TiAl_3 к окислению мало отличается от окалиностойкости остальных порошков: кинетические кривые привеса порошка TiAl_3 располагаются примерно посередине массива остальных кривых (рис. 3). Кинетические кривые привеса силицида и триалюминид титана для температур 1000 и 1100°C располагаются рядом, но стойкость Ti_5Si_3 выше, чем у TiAl_3 . После выдержки 12 часов при 800°C привес порошков этих соединений одинаков, при этом ход кинетических кривых сильно отличается (рис. 3б).

Из трехкомпонентных композитов наименьшую скорость высокотемпературного (1000 и 1100°C) окисления имеет СВС порошок, синтезированный из смеси № 2. Величина привеса этого композита после выдержки на воздухе до 12 ч в 1.5–3 раза меньше, чем у остальных исследованных порошков, включая порошки силицида и триалюминид титана (рис. 3). Так как фазовый состав этого порошка мало отличается от фазового состава остальных трехкомпонентных СВС порошков, то основной причиной его более высокой окалиностойкости может быть плотная беспористая структура гранул (рис. 2в).

Фазовый состав продуктов окисления был определен методом рентгеноструктурного анализа. Рентгенограммы приведены на рис. 4а результаты обработки рентгенограмм — в табл. 3. Видим, что после 12 часов окисления при 1000°C в окалину, состоящую из оксидов Al_2O_3 и TiO_2 , переходит от 30 до 50% от исходного объема порошков. Продукты окисления Ti_5Si_3 содержат только TiO_2 . Оксид SiO_2 , который согласно [3] образует плотный защитный слой на силицидах, не обнаружено. Продукты окисления порошка TiAl_3 наряду с основным Al_2O_3 содержат также TiO_2 . Окалина, образующая на трехкомпонентных композициях, примерно на две трети состоит из Al_2O_3 , остальное — TiO_2 . Соотношение содержания оксидов $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ в окалине в целом увеличивается по мере увеличения соотношения $\text{TiAl}_3/\text{Ti}_5\text{Si}_3$ в окисляемых композиционных порошках (см. табл. 3).

ВЫВОДЫ

1. Продукты синтеза в порошковых смесях титана, кремния и алюминия представляют собой композит из двух тугоплавких соединений: силицид титана Ti_5Si_3 и триалюминид титана TiAl_3 . Относительное содержание силицида и алюминидов, дисперсность структуры и степень дефектности гранул композита зависят от содержания алюминия в реакционных порошковых смесях.

2. Величина привеса порошковых композитов при выдержке на воздухе при температурах 600–1100°C определяется в большей степени дефектностью структуры гранул (поры и трещины), а не их фазовым составом.

3. Установлен состав реакционной смеси, продукты синтеза в которой имеют окалиностойкость в 1.5–3 раза выше, чем у других исследованных композитов, а также у однофазных силицида и триалюминидов. Композиционные порошки, синтезированные из смеси этого состава, представляют практический интерес в качестве фидстоков для напыления окалиностойких покрытий на титан и его сплавы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Головкин Э.И. Высокотемпературное окисление металлов и сплавов. Справочник. Киев: Наук. Думка, 1980. 296 с.
2. Dai J., Zhu J., Chen C., Weng F. // J. Alloys and Compounds. 2016. V. 685. P. 784–798.
3. Mitra R. // Internal Materials Reviews. 2006. V. 51. P. 13–64.
4. Pribytkov G.A., Krinitsyn M.G., Korzhova V.V. et al. // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2022. V. 58. P. 70–75.
5. Yoshihara M.M., Miura K. // Intermetallics. 1995. V. 3. P. 351–363.
6. Quiang S., Liu B., Li J. et al. // Materials Science and Engineering. Powder metallurgy. 2015. V. 20(4). P. 616–622.
7. Dong Z., Jiang H., Feng X., Wang Z. // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2006. V. 16. P. 2004–2008.
8. Liang W., Zhao X.G. // Scripta mater. 2001. V. 44. P. 1049–1054.
9. Wu Y., Wang A.H., Zhang Z. et al. // Applied Surface Science. 2014. V. 305. P. 16–23.
10. Riley D.P. // Intermetallics. 2006. V. 14. P. 770–775.
11. Vojtech D., Kubatik T., Pavlickova M., Maixner J. // Intermetallics. 2006. V. 14. P. 1181–1186.
12. Udayashankar N.K., Rajasekaran S., Nayak Jagannath // Trans. Indian Inst. Met. 2008. V. 61. № 2–3. P. 231–233.
13. Li Z., Gao W., He Y., Li S. // High Temperature Materials and Processes. 2002. V. 21. № 1–2. P. 35–45.
14. Lavrenko V.O., Firstov S.O., Panasyuk A.D. et al. // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. 2003. V. 42. № 3–4. P. 184–188.
15. Sun F.S., Kim S.E., Cao C.X. et al. // Scripta Materialia. 2001. V. 456. P. 383–389.
16. Sun F.S., Froes F.H. (Sam) // Materials Science and Engineering A. 2003. V. 345. P. 262–269.
17. Tkachenko S., Datskevich O., Dvorak K., Kulak L. // J. Alloys and Compounds. 2017. V. 694. P. 1098–1108.
18. Novák P., Michalcov'a A., Šerák J. et al. // J. Alloys and Compounds. 2009. V. 470. P. 123–126.
19. Novák P., Pruša F., Šerák J. et al. // J. Alloys and Compounds. 2010. V. 504. P. 320–324.
20. Zha M., Wang H.Y., Li S.T. et al. // Materials Chemistry and Physics. 2009. V. 114. P. 709–715.
21. Zha M., Wang H.Y., Li S.T. et al. // ISIJ International. 2009. V. 49. № 3. P. 453–457.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ЗАЩИТЫ МАТЕРИАЛОВ

УДК 54.03

КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ АМОРФНОГО СПЛАВА $\text{Fe}_{80.22}\text{Si}_{8.25}\text{Nb}_{10.09}\text{Cu}_{1.44}$ В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ С ДОБАВКАМИ РОДАНИДА КАЛИЯ

© 2023 г. В. А. Федоров^{1, *}, Д. В. Балыбин¹, Т. Н. Плужникова¹, Д. Ю. Федотов¹,
А. Д. Березнер¹, М. В. Бойцова¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина”,
ул. Интернациональная, 33, Тамбов, 392000 Россия

*e-mail: fedorov-tsu.tmb@inbox.ru

Поступила в редакцию 09.11.2022 г.

После доработки 25.11.2022 г.

Принята к публикации 09.12.2022 г.

Изучено электрохимическое и коррозионное поведение аморфного металлического сплава (АМС) $\text{Fe}_{80.22}\text{Si}_{8.25}\text{Nb}_{10.09}\text{Cu}_{1.44}$ в щелочных водных растворах с добавками роданида калия. При концентрациях KSCN 0.5; 1.0; 10.0 мМ отмечено увеличение скоростей электродных процессов (стимулирование) по сравнению с фоновым раствором. При концентрации 5.0 мМ наблюдается торможение как катодного, так и анодного процессов (ингибирование). Это объяснено в рамках механизма электрохимических процессов и особенностей строения материала электрода. Исследовано изменение механических свойств АМС после воздействия щелочной среды состава 0.5 М КОН + уММ KSCN, где $y = 0.5; 1.0; 5.0, 10.0$. Установлено изменение шероховатости поверхности. Изменяется характер разрушения от хрупкого скола, без воздействия среды, до пластического, с ветвлением трещин, образованием складчатых структур для всех используемых растворов. При воздействии раствора 0.5 М КОН + 5 мМ KSCN наблюдается двукратное снижение предела прочности и модуля Юнга. Рост концентрации KSCN приводит к увеличению микротвердости поверхности.

DOI: 10.31857/S0044185623700237, EDN: SZEMWF

ВВЕДЕНИЕ

Расширение областей применения аморфных металлических сплавов (АМС) или металлических стекол стимулирует практический интерес к их коррозионной стойкости. АМС на основе железа более устойчивы к коррозии по сравнению с их кристаллическими аналогами [1], что обусловлено отсутствием в аморфной структуре характерных для кристаллических фаз дефектов [2].

Коррозионная стойкость может быть повышена в результате структурной релаксации, что связано со снижением остаточных напряжений, и предполагаемым увеличением энергии активации, перераспределением химических элементов на поверхности [3] и, следовательно, уменьшением количества активных областей коррозии [4].

Изучение поведения ленточных образцов АМС на основе железа в растворе Рингера показало, что коррозионная стойкость значительно увеличивается с ростом содержания ниобия [5–7], хрома [8]. В сплаве, содержащем молибден, частичная замена его на ниобий также повышает коррозионную стойкость [9]. Кроме того, в со-

держащие молибден аморфные сплавы на основе железа вводят такие легирующие элементы как вольфрам, иттрий, марганец, азот [10, 11], что приводит к повышению коррозионной стойкости за счет образования дополнительных оксидных, нитридных фаз в пассивирующем слое. Эффект влияния молибдена на коррозионные характеристики аморфных сплавов на основе железа также зависит от уровня кислотности коррозионной среды [12–14].

На коррозионную стойкость влияют и аморфизирующие добавки. Так, например, фосфор более эффективен для повышения коррозионной стойкости, чем бор. Наличие углерода в составе объемных металлических сплавов ускоряет активное растворение сплавов [15], тогда как кремний повышает коррозионную стойкость [16–21].

Из вышеизложенного следует, что коррозионная стойкость АМС на основе железа остается малоизученным явлением.

Цель работы: установить влияние щелочных сред и концентраций в них роданида калия на электрохимические, и адсорбционные процессы,

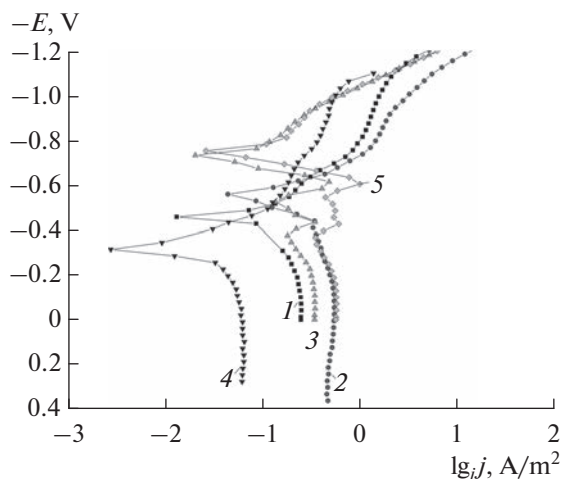


Рис. 1. Электрохимическое поведение сплава АМАГ-200 в растворе 0.5 М КОН при различных концентрациях KSCN. 1 – фоновый раствор, 2 – 0.5 мМ KSCN, 3 – 1 мМ KSCN, 4 – 5 мМ KSCN, 5 – 10 мМ KSCN.

протекающие в аморфных сплавах на основе железа, а также на изменение их механических свойств.

МЕТОДИКА

Объектом исследования выбран аморфный сплав АМАГ – 200 (Fe – 80.22%; Si – 8.25%; Nb – 10.09%; Cu – 1.44%), полученный методом спиннингования. Размеры образцов $50 \times 3.35 \times 0.020$ мм.

Для оценки скоростей парциальных электрохимических реакций использовали поляризационные измерения. Измерения проведены на неподвижном электроде в потенциостатическом режиме на комплексе, состоящем из анализатора частотного отклика и потенциостата Solartron 1287. Для оценки коррозионной стойкости и электрохимического поведения аморфных сплавов на основе железа использовали щелочную среду состава 0.5 М КОН + y мМ KSCN, где $y = 0.5; 1.0; 5.0; 10.0$. Время выдержки 30 мин. Роданид калия вводили с целью изучения адсорбции поверхностно-активного роданид – иона на поверхности аморфного сплава. Электрод для электрохимических измерений с рабочей площадью 0.5 см^2 , армированный в оправку из эпоксидной смолы ЭД-5 с полиэтиленполиамин отвердителем, перед экспериментом обезжиривался ацетоном. В исследованиях была использована трехэлектродная электрохимическая ячейка из стекла “Пирекс” с разделенными катодным и анодным пространствами. Электрод сравнения – насыщенный хлоридсеребряный, вспомогательный – Pt. Потенциалы пересчитаны по стандартной водородной шкале. Поляризацию проводили из катодной области в анодную посредством по-

тенсиодинамической поляризации со скоростью развертки 0.66 мВ/с.

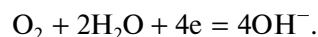
Механические испытания обработанных образцов проводили на электромеханической машине для статических испытаний Instron-5565. Морфологию поверхности разрушения образцов исследовали на растровом электронном микроскопе Jeol. Рельеф поверхности исследовали на сканирующем зондовом микроскопе ФемтоСкан. Микротвердость измеряли на микротвердомере ПМТ-3М.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

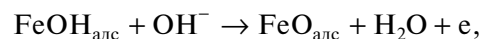
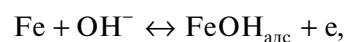
Результаты электрохимических измерений на АМАГ-200 в щелочных растворах, содержащих добавки KSCN

Поляризационные кривые, снятые на образцах АМАГ-200, имеют характерный вид для материалов из железа и его сплавов. Введение минимальных количеств добавки KSCN (0.5 и 1.0 мМ) в щелочные растворы качественно не изменяет характер катодной и анодной ветвей поляризационной кривой, на которой в катодной области можно выделить участок с диффузионным контролем, а в анодной области участки пассивации и активного растворения (рис. 1).

В щелочной среде катодный процесс восстановления кислорода имеет вид:



Процесс анодного растворения железа протекает через несколько стадий (Б.Н. Кабанов, Д.И. Лейкис, Р.Х. Бурштэйн, А.М. Фрумкин) [22, 23].



Очевидно, что в рассмотренной последовательности реакций замедленной является стадия переноса второго электрона с образованием адсорбционного оксида железа, а стадия последней химической реакции является квазиравновесной (быстрой).

Однако, содержание 0.5 и 1.0 мМ добавки KSCN приводит к существенным изменениям в количественных характеристиках. Так, при введении 0.5 мМ KSCN происходит смещение потенциала коррозии в катодную область (из-за адсорбции роданид-ионов на поверхности АМС), скорость катодной реакции при этом изменяется незначительно, а анодной – существенно возрас-

тает. Этот факт можно объяснить тем, что принципиально механизм катодного и анодного процессов не меняется, но увеличивается скорость парциальных электродных реакций за счет увеличения скоростей квазиравновесных стадий из-за влияния адсорбции поверхностно-активных роданид-ионов. Следует отметить, что характер лимитирующей стадии при этом не изменяется, в противном случае изменялись бы и тафелевские [24] углы наклонов соответствующих участков поляризационной кривой.

При содержании 5 мМ KSCN наблюдается смещение потенциала в анодную область и значительное замедление как катодного, так и анодного процесса по сравнению с фоновым раствором и растворами, содержащими 0.5 и 1.0 мМ добавки KSCN. При этом качественно ход кривой практически не меняется, следовательно, в условиях эксперимента 5 мМ может являться пороговой концентрацией, при которой происходит изменение роли добавки со стимулирующей на ингибирующую.

При введении 10 мМ добавки KSCN вновь наблюдается стимулирование анодного процесса и, практически, не изменяется скорость катодного по сравнению с фоновым раствором. Это подтверждает, что 5 мМ KSCN может являться пороговой концентрацией, при которой происходит изменение характера влияния роданид-ионов на электрохимическое поведение сплава АМАГ-200. Это можно объяснить влиянием четырех факторов.

1. Известно [25], что компонент системы меняет свое влияние со стимулирующего на ингибирующее в зависимости от концентрации в растворе. В этом случае принципиальное значение приобретает механизм электрохимического процесса, который подробно рассмотрен в [26]. Подобное явление описывается при определенных значениях порядков реакции по частицам добавки, выполняющим роль стимулятора/ингибитора по формуле [27]:

$$\frac{b_k n_k^{\text{инг}} + b_a n_a^{\text{инг}}}{b_k + b_a} < 0,$$

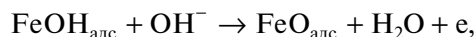
где b_k и b_a — тафелевские наклоны катодной и анодной поляризационной кривой, соответственно. $n_k^{\text{инг}}$ и $n_a^{\text{инг}}$ — это порядки реакции катодного и анодного процесса, соответственно, по исследуемому ингибитору.

Следует отметить, что увеличение скорости коррозии может наблюдаться и при торможении одного из частных процессов. Так, например, если $n_k^{\text{инг}} = 1$, $n_a^{\text{инг}} = -1$, то добавка все-таки будет стимулятором, поскольку, как правило, $b_k > b_a$. Именно поэтому ускорение под влиянием поверхностно-активных веществ катодного процесса чаще всего приводит к увеличению скорости

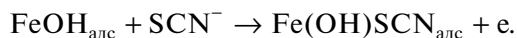
коррозии, несмотря на значительное замедление анодного процесса.

2. Существенный вклад вносит процесс адсорбции поверхностно-активного иона SCN^- на аморфной металлической поверхности. По мере увеличения концентрации ионов SCN^- в растворе происходит частичное пассивирование поверхности электрода, и анодная реакция протекает лишь на части поверхности. Значительная часть электрода выводится из сферы анодной реакции [25]. В этом случае возникает вопрос о концентрации 5 мМ KSCN добавки, поскольку торможение анодного процесса здесь наибольшее. Вероятно, при данном соотношении концентраций ионов SCN^- и OH^- происходит максимальное заполнение ионами активных центров, что способствует их блокировке за счет образования трудно растворимых соединений железа, в результате чего происходит сильное торможение анодного процесса и уменьшение тока пассивации.

3. Роданид-ионы, являясь поверхностно-активными, способны не только адсорбироваться на активных центрах поверхности, но и принимать участие в электрохимических процессах, в частности, в стадиях анодного растворения железа наравне с ионами OH^- . К примеру, при пороговой концентрации KSCN, наряду с лимитирующей стадией



может протекать стадия



В этом случае две приведенные реакции могут являться лимитирующими и протекать с соизмеримыми скоростями, при этом, если при некотором значении анодной поляризации одна из реакций становится квазиравновесной, то вторая продолжает лимитировать процесс и обуславливать пассивное состояние электрода. Естественно, характер влияния каждой из стадий будет в значительной мере определяться стабильностью образующегося адсорбционного комплекса. В первом приближении, можно считать, что устойчивость $\text{Fe}(\text{OH})\text{SCN}$ выше, чем $\text{FeO}_{\text{адс}}$, так как, по сравнению с фоновым раствором, происходит значительное уменьшение скорости анодного процесса.

4. Существенное изменение скорости анодного процесса, может определяться аморфным строением материала электрода. Важной характеристикой аморфных структур является свободный объем. Его можно определить, например, через величину относительного свободного объема $f(T) = (V(T) - V(0))/V(0)$ [28], где $V(T)$ и $V(0)$ — объем материала соответственно при температуре T и при 0 К. Свободный объем может быть распределен равномерно или сосредоточен

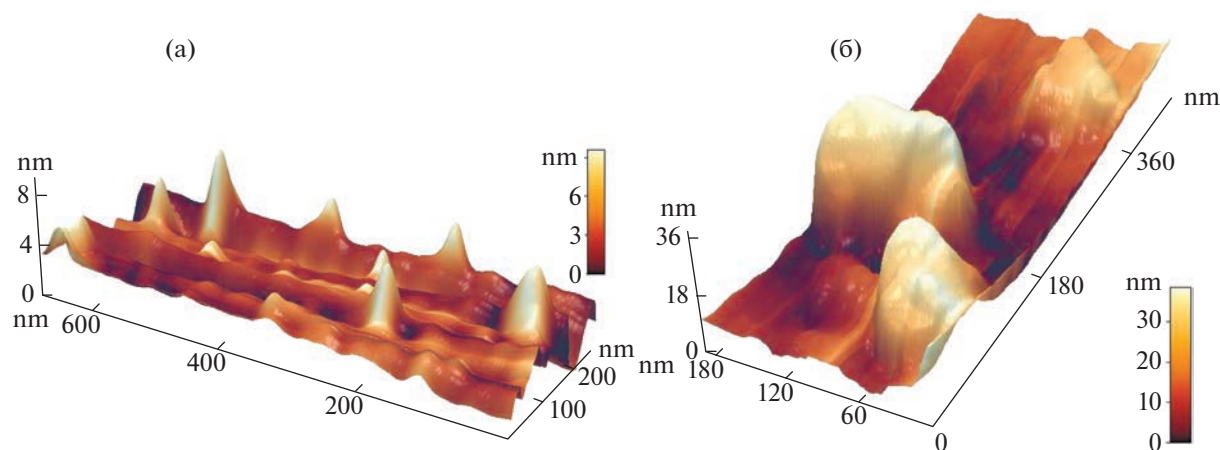


Рис. 2. АСМ поверхности сплава АМАГ-200 (а) в исходном состоянии; (б) после выдержки в растворе 0.5 М КОН + 10 мМ КСЧН.

в виде микропор. В случае пороговой концентрации добавки 5 мМ КСЧН может происходить максимальное заполнение в поверхностном и приповерхностном слоях свободного объема аморфной структуры. В результате уменьшается как скорость анодного растворения электрода, так и ток пассивации. Дальнейшая активация анодного процесса при увеличении концентрации добавки КСЧН до 10 мМ может быть объяснена тем, что из-за избыточной концентрации ионов SCN^- в анодной реакции начинает протекать процесс их окисления с частичным освобождением свободного объема аморфного сплава в поверхностном и приповерхностном слоях. В этом случае анодный процесс будет аналогичен растворению электрода, протекающему в фоновом растворе.

Таким образом, следует учитывать каждый из перечисленных факторов при рассмотрении смежных роли добавки роданида калия со стимулятора на ингибитор при пороговой концентрации 5 мМ КСЧН. Лимитирующий фактор выделить не представляется возможным в условиях настоящего эксперимента. Очевидно, наблюдается комплексное их влияние, как на интегральную скорость электрохимических процессов, так и скорость парциальных электродных реакций в рассматриваемых условиях.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АМАГ-200 ПОСЛЕ ВЫДЕРЖКИ В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ, СОДЕРЖАЩИХ ДОБАВКИ КСЧН

В результате воздействия растворов 0.5 М КОН + y мМ КСЧН, где $y = 0.5; 1.0; 5.0, 10.0$ поверхность материала существенно меняется. Наблюдается образование более выраженного поверх-

ностного рельефа (рис. 2). На необработанных образцах величины шероховатости составляют 3.5–4 нм. При воздействии указанных растворов величина шероховатости меняется от 6 до 40 нм.

Аморфные сплавы после выдержки в растворах подвергали одноосной деформации в электромеханической машине Instron-5565 со скоростью движения траверсы 0.1 мм/мин. Разрушение аморфного сплава на основе железа без воздействия указанных сред происходит хрупко, ветвления трещин и складчатых структур не наблюдается (рис. 3).

После выдержки сплавов в указанных растворах картина деформации существенно меняется. При действии раствора 0.5 М КОН + 5 мМ КСЧН наблюдается расслоение материала по поверхности излома (рис. 4а), образование полос сдвига и ступенчатых структур (рис. 4б) на поверхности наблюдения. После воздействия раствора 0.5 М КОН + 10 мМ КСЧН образуются трещины, ответвляющиеся от траектории магистральной (рис. 5а), а на поверхности излома формируются чешуйчатые структуры (рис. 5б).

Предел прочности аморфного сплава АМАГ-200 в исходном состоянии составляет 2200 МПа. После воздействия щелочной среды состава 0.5 М КОН + y мМ КСЧН, где $y = 0.5; 1.0; 10.0$ он не меняется (рис. 6). Исключение составляет только значение предела прочности, который падет в два раза при концентрации раствора 0.5 М КОН + 5 мМ КСЧН, и составляет около 1100 МПа (рис. 6).

Модуль Юнга аморфного сплава АМАГ-200 для всех указанных растворов составляет около 109 ГПа, кроме раствора 0.5 М КОН + 5 мМ КСЧН, после воздействия которого, модуль Юнга падает до 55 ГПа.

Роданид-ионы являются поверхностно-активными ионами и в рассматриваемых системах ад-

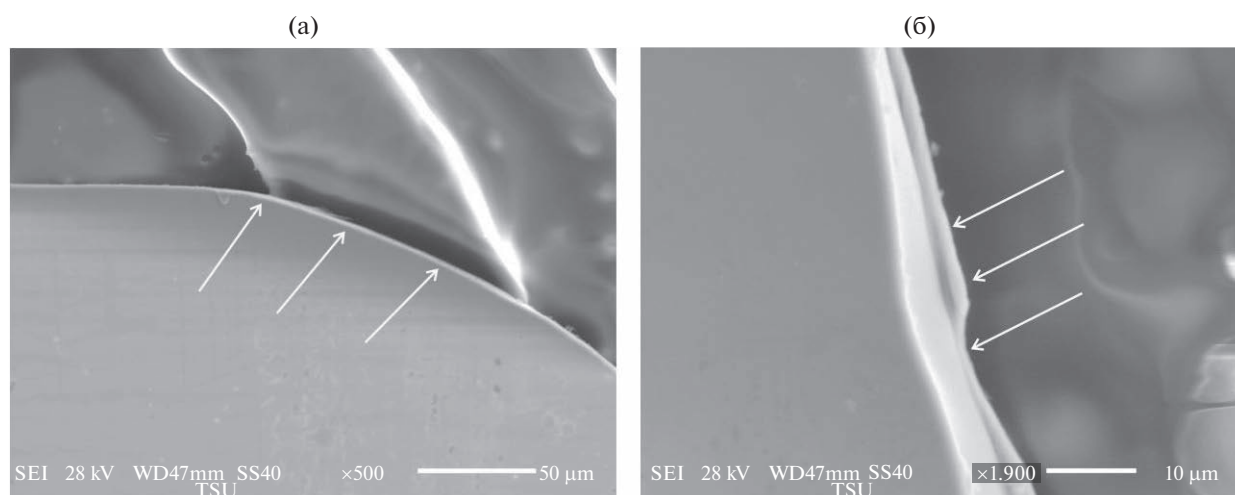


Рис. 3. Разрушение аморфного сплава АМАГ-200 после деформации в исходном состоянии без воздействия растворов: (а) траектория трещины на поверхности наблюдения; (б) поверхность разрушения (отмечено стрелками).

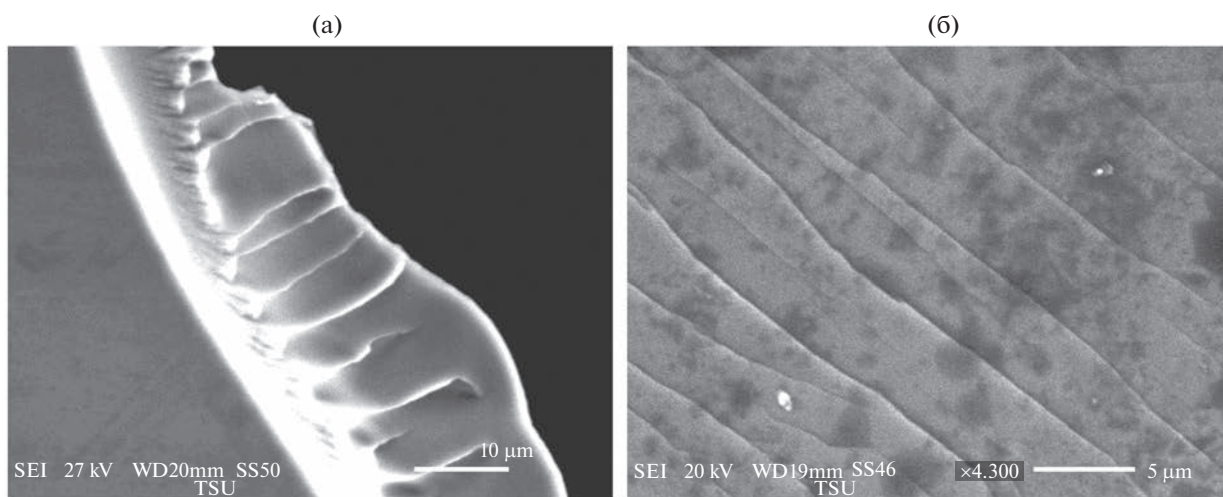


Рис. 4. Разрушение аморфного сплава АМАГ-200 после деформации и выдержки в растворе 0.5 М КОН + 5 мМ КСЧН: (а) утяжки материала на поверхности излома; (б) образование складчатых структур.

сорбируются на активных центрах поверхности вместе с ионами OH^- и молекулами растворителя. Так как качественный состав рассматриваемых систем не меняется, то эффект наблюдаемый при использовании раствора 5 мМ КСЧН можно объяснить только соотношением концентраций компонентов системы. При содержании 5 мМ КСЧН в растворе соотношение частиц SCN^- и OH^- в растворе приводит к изменению соотношения занимаемых ими активных центров поверхности. В щелочных средах образование адсорбированного атомарного водорода на поверхности рабочего электрода происходит в результате электрохимиче-

ского процесса $\text{H}_2\text{O} + e \rightarrow \text{H}_{\text{адс}} + \text{OH}^-$. Затем ад-атомы водорода могут образовывать молекулы в зависимости от того, по какому маршруту реализуется процесс и какая форма $\text{H}_{\text{адс}}$ на поверхности электрода преобладает. Согласно теории форм-водорода [29–31] на металлической поверхности реализуется равновесие: $\text{H}^s \leftrightarrow \text{H}^f$, где H^s (подповерхностный) — форма атомарного водорода, ответственная за его твердофазную диффузию, а H^f (надповерхностный) — форма, ответственная за молизацию водорода. Таким образом, при 5 мМ КСЧН наблюдается изменение числа активных центров поверхности ответственных за адсорб-

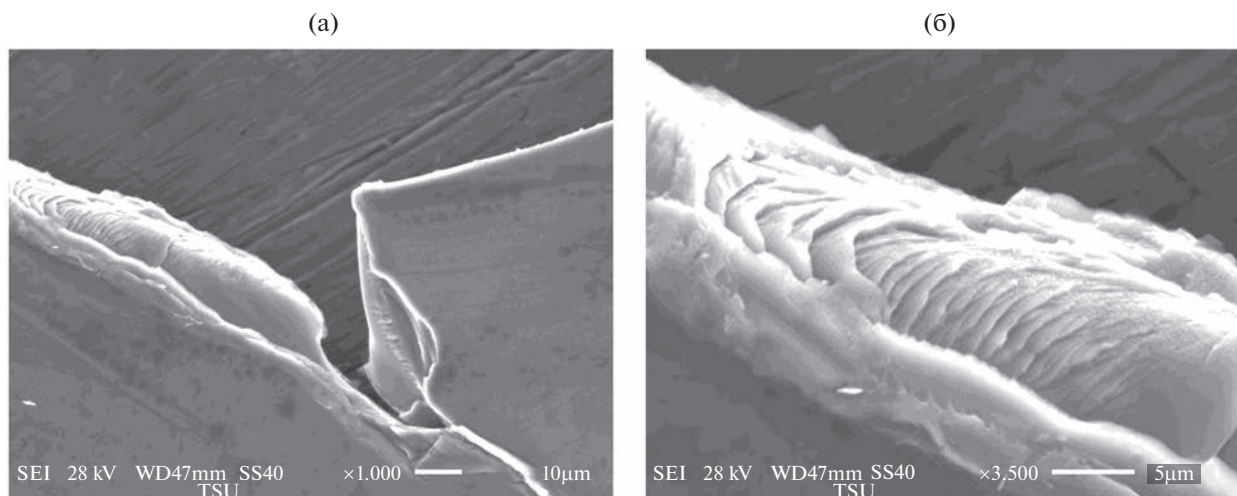


Рис. 5. Разрушение аморфного сплава АМАГ-200 после деформации и выдержки в растворе 0.5 М КОН + 10 мМ KSCN: (а) образование ответвляющихся трещин; (б) чешуйчатые структуры на поверхности излома.

цию и дальнейшую твердофазную диффузию адсорбированного атомарного водорода (H^s). Введение в фоновые растворы роданида калия концентрацией 5 мМ приводит не только к изменению энергии активных центров, но и, по-видимому, к смещению равновесия форм адсорбированного атомарного водорода в сторону подповерхностного водорода H^s , за счет определенного соотношения поверхностно активных частиц в системе. Такое влияние приводит к увеличению скорости процесса наводороживания аморфного сплава, в следствие чего, заполняется свободный объем аморфного сплава, в котором водород молизуется и вызывает охрупчивание

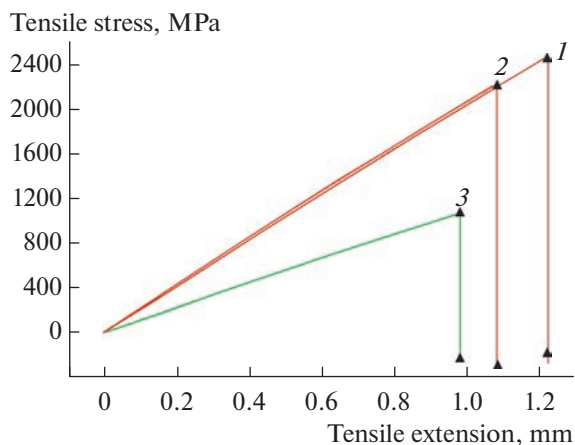


Рис. 6. Диаграмма нагружения для сплава АМАГ-200: 1 – без воздействия растворов; 2 – после выдержки в растворе 0.5 М КОН + 10 мМ KSCN; 3 – после выдержки в растворе 0.5 М КОН + 5 мМ KSCN.

материала, что подтверждается экспериментальными результатами.

Исследование микротвердости (рис. 7) показало, что при выдержке в указанных растворах значение твердости существенно возрастает. Это объясняется тем, что при увеличении концентрации добавки KSCN, наблюдается более заметное его влияние на поверхностный слой материала. При увеличении добавки до 5 и 10 мМ роданида калия происходит образование соединений железа на поверхности материала, которые увеличивают значение микротвердости по сравнению с исходной структурой.

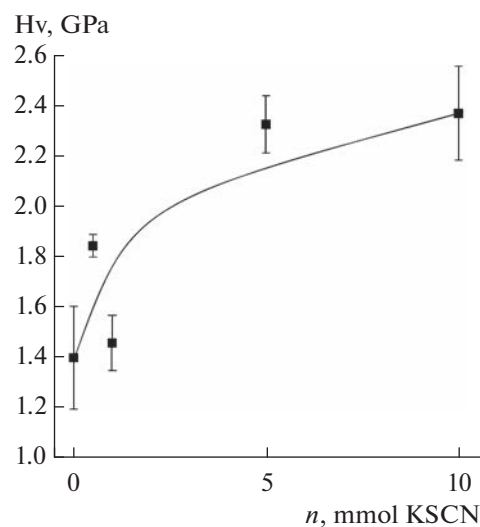


Рис. 7. Зависимость микротвердости от концентрации роданида калия в растворе 0.5 М КОН + у мМ KSCN для сплава АМАГ-200.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Введение роданида калия (0.5; 1.0 и 10.0 мМ) в фоновый раствор приводит к существенному увеличению скоростей электродных процессов, следовательно, в указанных концентрациях добавка оказывает стимулирующее действие на процесс коррозии сплава АМАГ-200 в щелочной среде.

2. 5 мМ роданида калия в фоновом растворе является пороговой концентрацией, т.к. приводит к уменьшению скоростей электродных процессов и уменьшению тока пассивации, что может быть объяснено как с точки зрения смены механизма процесса анодного растворения, так и с точки зрения особенностей аморфного строения материала электрода.

3. После воздействия щелочной среды состава 0.5 М КОН + у мМ KSCN, где у = 0.5; 1.0; 5.0, 10.0 на поверхность аморфного сплава АМАГ-200 наблюдается изменение шероховатости поверхности с 4 нм в исходном состоянии до 40 нм после воздействия раствора. Наблюдается смена механизма разрушения от хрупкого скола без воздействия сред до ветвления трещин и образования складчатых структур после воздействия растворов.

4. Предел прочности и модуль Юнга при воздействии раствора 0.5 М КОН + 5 мМ KSCN понижается практически в два раза, что может быть связано с процессами твердофазной диффузии водорода в материал. При увеличении концентрации KSCN значения микротвердости увеличиваются за счет образования на поверхности АМС пленки из труднорастворимых соединений (оксиды, гидроксиды железа).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 22-22-00226, результаты частично получены с использованием оснащения Центра коллективного пользования научным оборудованием ТГУ имени Г.Р. Державина.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Souza C., Ribeiro D.V., Kiminami C.S. // J. Non-Crystalline Solids. 2016. V. 442. P. 56.
2. Belkhaouda M., Bazzia L., Benlhamach A., Salghic R., Hammoutid B., Kertite S. // J. Appl. Surf. Sci. 2006. V. 252. P. 7921.
3. Chatteraj I., Baunack S., Stoica M., Gebert A. // Mater. Corros. 2004. V. 55. P. 36.
4. Вьюгов П.Н., Дмитренко О.Е. // Вопросы атомной науки и техники. 2004. № 6. С. 185.
5. Zohdi H., Shahverdi H.R., Hadavi S.M.M. // Electrochem. Commun. 2011. V. 13. P. 840.
6. Souza C.A.C., May J.E., Oliveira M.F., Kuri S.E., Kiminami C.S., Carlos I.A. // J. Non-Cryst. Solids. 2002. V. 304. P. 210.
7. Zhai F., Pineda E., Duarte M.J., Crespo D. // J. Alloys Compd. 2014. V. 604. P. 157.
8. Botta W.J., Berger J.E., Kiminami C.S., Roche V., Nogueir R.P., Bolfarini C. // Journal of Alloys and Compounds. 2014. V. 586. P. S105.
9. Pang S.J., Zhang T., Asami K., Inoue A. // Mater. Trans. JIM. 2001. V. 42. P. 376.
10. Gostin P.F., Gebert A., Schultz L. // Corros. Sci. 2010. V. 52. P. 273.
11. Kuznetsov V.V., Filatova E.A., Telezhkina A.V., Kruglikov S.S. // J. Solid State Electrochemistry. 2018. V. 22. P. 2267.
12. Liqun M., Inoue A. // Mater. Lett. 1999. V. 38. P. 58.
13. Inoue A., Takeuchi A. // Intermetallics. 2010. V. 18. P. 1779.
14. Lu Z.P., Liu C.T., Porter W.D. // Appl. Phys. Lett. 2003. V. 83. P. 2581.
15. Gostin P.F., Oswald S., Schultz L., Geber A. // Corros. Sci. 2012. V. 62. P. 112.
16. Guo R.Q., Zhang C., Yang Y., Peng Y., Liu L. // Intermetallic. 2012. V. 30. P. 94.
17. Lopez M.F., Escudero M.L., Vida E. // Electrochim. Acta. 1997. V. 42. P. 659.
18. Movahedi B., Enayati M., Wong C. // J. Therm. Spray Technol. 2010. V. 19. P. 1093.
19. Souza C.A.C., Bolfarini C., Botta F.W.J., Andrade L.M.R.P., Oliveira M.F., Kiminami C.S. // Mater. Res. 2013. V. 16. P. 1.
20. Wang S.L., Li H.X., Zhang X.F., Yi S. // Mater. Chem. Phys. 2009. V. 113. P. 878.
21. Zhang Z.C., CLong Z.L., Peng J., Wei H.Q., Tang P., Li X.G. // Rare Metal Mater. Eng. 2010. V. 39. P. 162.
22. Кабанов Б.Н., Лейкус Д.И. // Доклады АН СССР. 1947. V. 58. № 8. P. 1685.
23. Кабанов Б.Н., Буриштейн Р.Х., Фрумкин А.К. // Dis. Faraday Soc. 1947. V. 1. P. 259.
24. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. М.: Химия, КолосС, 2006. С. 496.
25. Розенфельд И.Л. Ингибиторы коррозии. М.: Химия, 1977. С. 252.
26. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е. Кинетика и механизм электродных реакций в процессах коррозии металлов. Тамбов: Издательство Першина Р.В., 2010. С. 50.
27. Цыганкова Л.Е., Вигдорович В.И. Ингибиторы коррозии металлов. Тамбов: Издательство Першина Р.В., 2010. С. 136.
28. Рябов А.В., Окишев К.Ю. Новые металлические материалы и способы их производства. Издательство ЮУрГУ, Челябинск, 2007. С. 11.
29. Гохштейн А.Я. // Электрохимия. 1970. Т. 6. № 7. С. 979.
30. Хориути Д., Тоя Т. Хемособция водорода. Поверхностные свойства твердых тел / Под. ред. Грина М. М.: Мир, 1972. С. 1.
31. Тоя Т., Ито Т., Ишии Ш. // Электрохимия. 1978. Т. 14. № 5. С. 703.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ЗАЩИТЫ МАТЕРИАЛОВ

УДК 620.193.82

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ БИОКОРРОЗИИ МЕДИ И ИЗДЕЛИЙ НА ЕЕ ОСНОВЕ МИКРОСКОПИЧЕСКИМИ ГРИБАМИ

© 2023 г. Д. В. Белов¹*, С. Н. Беляев¹, П. А. Юнин²

¹Федеральное государственное бюджетное научное учреждение “Федеральный исследовательский центр
Институт прикладной физики Российской академии наук”,
ул. Ульянова, 46, Нижний Новгород, 603950 Россия

²Институт физики микроструктур РАН, ГСП-105, Нижний Новгород, 603950 Россия

*e-mail: belov.denbel2013@yandex.ru

Поступила в редакцию 05.12.2022 г.

После доработки 16.12.2022 г.

Принята к публикации 23.12.2022 г.

Коррозионная стойкость конструкционных материалов стала одним из важнейших вопросов в электронной промышленности. В частности, биоповреждения и биокоррозия приводят к отказам при эксплуатации и большим экономическим потерям. В настоящей работе изучена биокоррозия меди и базовых материалов, применяющихся для производства печатных плат. Необратимое изменение свойств и разрушение текстолита и стеклотекстолита, используемых в составе электрорадиоизделий и контактирующих с медью, часто обуславливает нарушения работоспособности приборов и оборудования. В работе сделана попытка объяснить роль биопленок микроскопических грибов как основного фактора микологической коррозии меди в составе некоторых изделий электронной промышленности.

Ключевые слова: биокоррозия меди, микромицетная коррозия, микологическая коррозия, биопленка микроскопических грибов, микромицетная биопленка, адгезия микроорганизмов, биоповреждение, текстолит, стеклотекстолит

DOI: 10.31857/S0044185623700250, **EDN:** SZLGVC

ВВЕДЕНИЕ

Обрастание днищ судов, оснований нефтяных платформ, металлических конструкций морских буровых и нефтедобывающих платформ различными живыми организмами (бактерии, микроскопические грибы, водоросли, моллюски, беспозвоночные), а также воздействие продуктов их жизнедеятельности на конструкционные материалы объектов морской инфраструктуры снижает их эксплуатационные характеристики, а зачастую причиняет разрушительный ущерб.

В “Век паруса” одним из самых распространенных способов защиты днищ деревянных кораблей стала обшивка медью. Впервые такой подход применили на Королевском флоте Великобритании и эту практику продолжали во всем мире вплоть до начала XX века. Он состоял в обивке подводной части корпуса судна листами из меди, а позже из мунц-металла (латуни). В современном мире для борьбы с обрастанием поверхности морских объектов их покрывают специальными средствами, в состав которых входят вещества, губительно влияющие на живые организмы. Однако это сопряжено с экологическими трудностями. Из всех применяемых биоцидов

наиболее безопасными являются соединения меди. В частности, Исполнительным регламентом Комиссии Европейского союза 2016/1089 от 5 июля 2016 г., оксид меди утвержден в качестве активного вещества для использования в биоцидных продуктах для покрытий против обрастания [1].

Коррозионная стойкость меди и ее сплавов становится одним из важнейших вопросов в электронной промышленности. Биокоррозия медных покрытий и изделий приводит к отказам при эксплуатации и существенным экономическим потерям. Так в электронике постоянно растут требования в отношении надежности и срока службы печатных плат. Коррозионные повреждения поверхности печатных плат часто являются главной причиной снижения надежности и сокращения срока службы готовых изделий. Для радиоэлектроники примером может являться ситуация, когда на печатном узле происходит рост и развитие мицелия микроскопических грибов, который в условиях конденсации влаги может оказываться между двумя проводниками. В этом случае возможны временные и постоянные короткие замыкания. Временные короткие замыкания могут

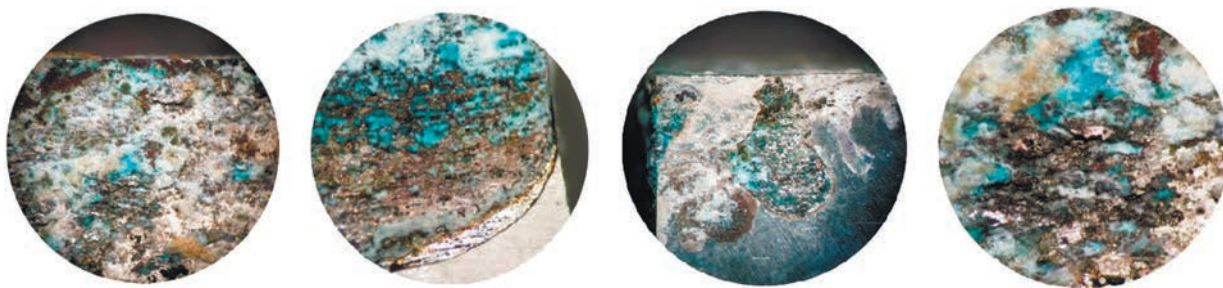


Рис. 1. Продукты коррозии меди на поверхности сплава Д16Т.

приводить к отказу электронных устройств, вызывая сбои в их работе, а постоянные могут вызывать локальный перегрев печатного узла, приводящий к выгоранию компонентов или участка печатной платы. Эти процессы уменьшают надежность и срок службы электронных изделий и являются причиной отказов, связанных с работой в агрессивных условиях окружающей среды.

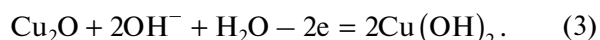
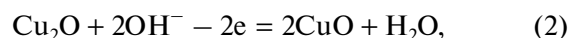
Целью настоящей статьи в рамках данных исследований является микробиологическая диагностика биоповреждений конструкционных материалов электронной промышленности на основе меди (образцы печатных плат с покрытием на основе меди), экспонируемых в модельных условиях. Для сравнения в работе были исследованы биоповреждения текстолита и стеклотекстолита, широко применяющихся для производства печатных плат. Диагностика основывалась на сравнительной оценке биоповреждений материалов в исходном состоянии и после воздействия на них микробных консорциумов. Проведено исследование аэробной биокоррозии меди, опосредованной метаболической активностью биопленок ассоциации микроскопических грибов.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

В своих ранних экспериментальных работах по изучению биокоррозии сплавов алюминия Д16Т и АМг6 нами было замечено образование продуктов коррозии меди [2, 3]. На рис. 1 приведены фотографии поверхности сплава Д16Т с участками, на которых четко видны продукты коррозии меди.

Наличие в составе продуктов биокоррозии сплава Д16Т соединений меди мы объяснили компонентно-избирательной коррозией сплава и селективным вытравливанием из его структуры алюминия. В поверхностных слоях Д16Т происходит более интенсивное разрушение алюминия. Кроме того, термодинамически возможно взаимодействие меди с активными формами кислорода (АФК) при $pH > 7$, которые инициируют биокоррозию сплава. Это было подтверждено EDX-анализом продуктов коррозии, находящихся на поверхности образца [3].

Мы предположили, что окисление меди в щелочной среде реализуется с образованием кислородных соединений меди по схемам (1)–(3):



В составе продуктов коррозии сплава Д16Т нами обнаружены микроразмерные агломераты меди и ее кислородсодержащие соединения (рис. 2).

На рис. 3 представлены данные EDX-анализа продуктов коррозии Д16Т на поверхности образца, в которых найдены агломераты и кластеры меди и ее кислородсодержащих соединений (рис. 2, 3). Образование продуктов коррозии меди можно объяснить разрушением реакционноспособных поверхностных кластеров меди, являющихся продуктом избирательного растворения интерметаллидов сплава Д16Т.

Адгезия клеток микроорганизмов как первичная стадия биокоррозии металлов. Способность микроорганизмов адсорбироваться из внешней среды на материалах зависит от адгезивных свойств микробных клеток. Адгезивные свойства характерны для многих бактериальных ассоциаций и мицелий-образующей микрофлоры, способных к росту при нормальных условиях. Очень часто для микроорганизмов свойство адгезии служит первой системой в образовании биопленок. На первых этапах эти конгломераты микроорганизмов дислоцируются на поверхности материала, плотно прикрепляясь друг к другу. В процессе метаболизма они продуцируют внеклеточные биополимерные вещества и погружаются в их матрикс. В работе [4] изучена биокоррозия меди. Авторы отмечают, что накопление внеклеточного полимерного вещества на поверхности меди и образование биопленки, приводит к питтинговой коррозии ее поверхности. С явлением биокоррозии медных труб авторы статьи [5] определяющую роль отводят бактериальным биопленкам.

В работе [6] изучена коррозионная стойкость и смачиваемость супергидрофобной поверхности медной подложки в условиях воздействия бакте-

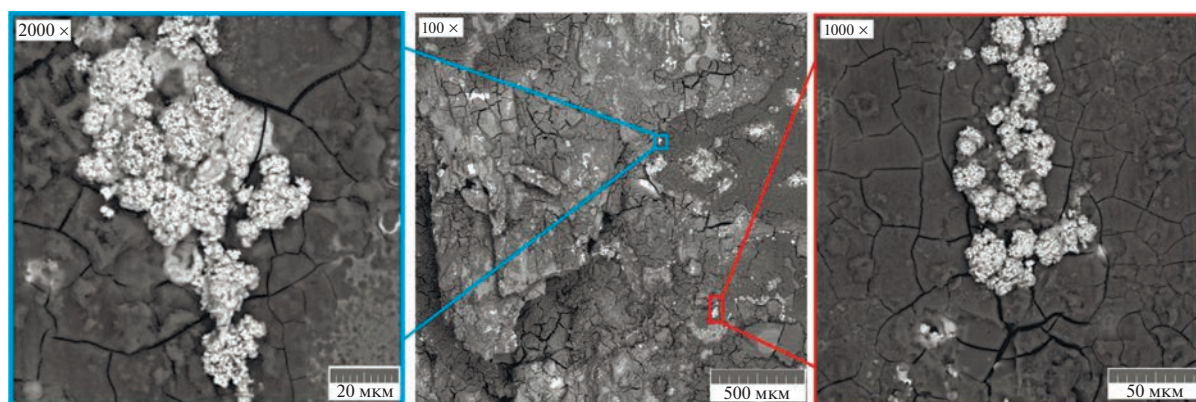
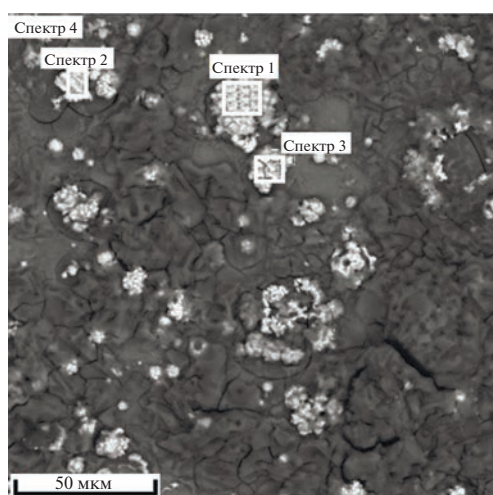


Рис. 2. Наноразмерные частицы меди и ее соединений в продуктах коррозии Д16Т.



Элемент	Номер спектра			
	Спектр 1	Спектр 2	Спектр 3	Спектр 4
Al	2.982	3.77	2.07	41.77
Cu	75.83	79.81	88.21	14.85
Mg	1.36	1.16	0.58	3.69
O	18.55	14.67	8.55	38.67
Прочие	1.34	0.58	0.59	1.03
Сумма, %	100.00	100.00	100.00	100.00

Рис. 3. Образование кислородсодержащих соединений меди в продуктах коррозии дюралюминия. Показаны зоны с повышенной концентрацией меди.

рии *Escherichia coli*. Регулируя смачиваемость поверхности возможно сохранять бактерицидный эффект медных поверхностей, одновременно контролируя биокоррозию.

В статье [7] приведены данные по исследованию биокоррозионного воздействия микромицета *A. niger* на металлическую медь. Металлическая медь проявила незначительную токсичность, и изучаемые микромицеты оказались способны колонизировать поверхность и развиваться при прямом контакте с медью. Особую роль авторы статьи отводят щавелевой кислоте, как одному из коррозионно-активных метаболитов микромицета.

В исследовании [8] представлен экологически безопасный способ получения противомикробных анодных покрытий на алюминиевом сплаве 5052, легированных ионами меди. Покрытия продемонстрировали высокую антимикробную активность в отношении бактерий *S. aureus* и *E. coli*.

В работе [9] сообщается, что микромицеты *Aspergillus niger* и *Penicillium chrysogenum* способны расти на среде Чапека–Докса с добавлением повышенных концентраций фунгицида оксихлорида меди. О солибилизации фунгицида в питательной среде свидетельствовало появление прозрачной зоны (гало) вокруг растущих колоний. Как показали результаты исследований, грибы обладают различными механизмами устойчивости к фунгициду, в том числе за счет комплексообразования и осаждения меди. Это еще раз подчеркивает важность грибов в преобразовании нерастворимых неорганических металлосодержащих соединений, которые потенциально могут участвовать в биогеохимическом круговороте металлов.

Биопленки микромицетов. Рост и развитие микромицетов на поверхности металлов оказывает большое влияние на их структурную целостность. Коррозионное разрушение металлических поверхностей определяется продуцируемыми ими метаболитами, которые позволяют им быстро

адаптироваться к новым условиям окружающей среды и питания. Большинство микроскопических грибов, развивающихся на металлических поверхностях, способны вовлекать металлы в процессы функционального роста и метаболизма. Существуют различные точки зрения на механизмы микромицетной коррозии: образование биопленок, образование коррозионно-активной среды в результате протекания различных метаболитических процессов, протекание электрохимических процессов, вызванных ростом и развитием клеток микромицетов на металлических поверхностях, образование коррозионных ячеек дифференциальной аэрации [10, 11].

Мицелиальные грибы способны организовывать многоклеточные консорциумы, которые создают устойчивые сообщества на различных биотических и абиотических поверхностях. В модели образования биопленок микроскопическими грибами можно выделить несколько стадий [12]:

- фрагментация мицелия – это наиболее простой и распространенный способ вегетативного размножения микроскопических грибов. Он заключается в отделении от мицелия неспециализированных частей (пропагулы, диаспоры), способных дать начало новому мицелию;

- прикрепление (адгезия) клеток микроорганизмов к поверхности, позволяющее им колонизировать свои среды обитания. Адгезия опосредована большим количеством дифференциально регулируемых адгезинов, связанных с клеточной стенкой;

- образование и развитие микроколоний микроскопических грибов;

- созревание или репродуктивное развитие;

- дисперсионная или планктонная фаза.

Первым важнейшим этапом адгезии считается неспецифическое взаимодействие поверхностей клетки и субстрата, когда наибольшую роль играют электростатические и гидрофобные взаимодействия. Это адгезионное взаимодействие усиливается за счет образования химических связей, взаимодействия рецепторов и изменения конформации клеток. Специфичность клеточной адгезии определяется наличием на ее поверхности определенных структур – адгезинов. Адгезины – это участки поверхности грибов (белки, углеводные части маннопротеинов клеточной стенки и др.), обеспечивающие прикрепление микроорганизма к твердому субстрату. Адгезины микромицетов различаются по специфичности и дают им возможность фиксироваться на разных лигандах и сайтах связывания.

В настоящее время под термином адгезия понимают не только прикрепление клеток к твердой поверхности, но и их прорастание в структуру субстрата. При благоприятных условиях (температура, влажность, pH и др.) процессы адгезии сменяются процессом проникновения микроорганизмов в микротрещины, где они накапливают

свою биомассу, в результате чего происходит расширение и разветвление трещин, и как следствие, механическое разрушение материалов. Действие микроорганизмов на полимерные образцы вызывает их биodeградацию в разной степени. Это обусловлено как составом полимерных материалов, так и различной активностью разных видов микроорганизмов с высокоактивными внеклеточными гидролазами, фосфатазами и другими ферментами. Прежде всего, это микромицеты из родов *Aspergillus*, *Penicillium*, *Trichoderma*, *Cladosporium*, *Fusarium* и др.

Внеклеточный матрикс. Производство внеклеточного матрикса является одной из отличительных характеристик как эукариотических, так и прокариотических биопленок [13]. Внеклеточный матрикс имеет большое значение для образования биопленки, обеспечивая каркас для поверхностной адгезии и клеточной агрегации для поддержания архитектуры биопленки. У некоторых организмов матрикс помогает удерживать воду и поглощать питательные вещества. Кроме того, материал может разлагаться в условиях ограничения питательных веществ ферментами, вырабатываемыми микроорганизмами [14]. Одним из наиболее важных свойств внеклеточного матрикса является его способность обеспечивать защиту от воздействий окружающей среды. В работе [15] показано, что биопленки непосредственно вызывают коррозию металлов. За счет увеличения массопереноса реагентов и продуктов коррозии изменяется кинетика процесса коррозии.

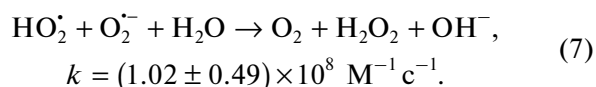
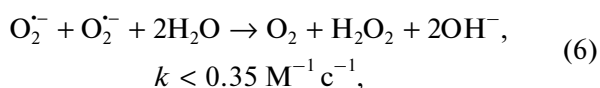
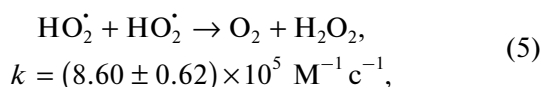
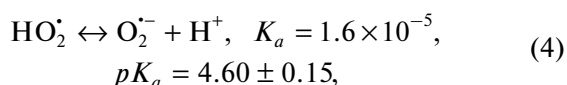
Биопленки микромицетов являются одним из наиболее важных факторов биокоррозии металлов. Биопленки могут изолировать часть колонизированной поверхности металла от окружающей среды, создавая локальные пограничные зоны, бескислородные или высоко щелочные микрзоны. Биопленки микромицетов содержат вещества, обладающие сильными и специфически хелатирующими ионы металлов свойствами. Поэтому они способны к сорбции катионов, анионов и органических веществ в зависимости от природы производимых биопленкой внеклеточных полимеров.

Процессы, происходящие с участием микромицетов, образующих сообщества, прежде всего, зависят от субстрата и типа оксида металла, образующего поверхностные защитные пленки на металле. Инициирование окислительных реакций может происходить после диффузии кислорода в толщу микробного сообщества. В свою очередь, серия восстановительных реакций может происходить в зависимости от того, какие акцепторы электронов доступны в окружающей среде и на поверхности оксида металла.

Следует отметить, что двойной слой, представляющий интерес для моделирования границ раздела оксид металла и водный раствор, имеет порядок 3–5 Å, а область вышележащего растворенного

теля может простираться до 20–30 Å, в то время как размер клеток мицелия микромицетов составляет десятки микрометров (сотни тысяч Å), что во много раз толще. Поэтому биопленка микромицетов становится почти бесконечным расстоянием до поверхности металла. В связи с этим, биопленки представляют несомненный интерес с точки зрения физикохимии межфазных границ и поверхностей. Дальнейшее усложнение строения биопленок определяется регуляцией их метаболизма в сообществе биопленок.

О роли супероксидного анион-радикала в иницировании биокоррозии металлов. В своих предыдущих работах [16, 17] мы показали, что супероксидный анион-радикал $O_2^{\cdot -}$, образующийся в процессе жизнедеятельности микроскопических грибов, может переходить в околочлеточную среду и выполнять роль инициатора физико-химических процессов, ведущих к глубокой деструкции металлов. Известно, что $O_2^{\cdot -}$ в водном растворе существует в виде равновесной смеси основания и сопряженной кислоты — гидропероксидного радикала ($HO_2^{\cdot}$). При $pH > 7$ равновесие сдвинуто в сторону $O_2^{\cdot -}$, радикалы равновесной смеси в водных растворах быстро превращаются в устойчивые продукты в результате протекания параллельных реакций [18, 19] в соответствии со схемами реакций (4)–(7):



В результате протекания каскада этих реакций в среде накапливаются основные коррозионно-активные агенты — OH^- -ионы и H_2O_2 , инициирующие коррозию металла.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Микробиологические эксперименты. В экспериментах использовали консорциум природных штаммов микроскопических грибов, споры которых были выделены из воздуха производственных помещений и из смывов с рабочих поверхностей оборудования. Поверхность плотной питательной среды Чапека–Докса с сахарозой инокулировали спорами микромицетов (смывы с поверхностей оборудования в виде суспензии спор в физиологическом растворе), после чего помещали в

термостат для развития газона микромицетов. Далее на газон консорциума микромицетов помещали подготовленные металлические образцы. Опыт длился не менее 10 мес. при температуре $27 \pm 2^\circ\text{C}$ в биологическом термостате. Сравнение проводили с контрольными образцами, помещенными на стерильные питательные среды. Методика эксперимента подробно описана в работах [16, 17, 20].

Идентификацию микромицетов с поверхности металлических образцов проводили на основании их морфолого-культуральных особенностей, используя определители [21, 22].

Подготовка образцов и оценка биокоррозионных повреждений. Для исследований применяли следующие материалы: образцы электротехнической меди марки М1Е (ГОСТ 495-92) в виде пластин $20 \times 20 \times 5$ мм. Заготовки шлифовали до получения гладкой поверхности и полировали до зеркального блеска. Затем их промывали водой, обезжиривали поверхность гексаном, этиловым спиртом и высушивали.

В работе применяли образцы ($20 \times 20 \times 5$ мм), изготовленные из двухсторонних печатных плат на диэлектрическом основании из стеклотекстолита (FR4) с толстым слоем меди (> 105 мкм). Для сравнительной оценки также применяли стеклотекстолит марки СТЭФ (ГОСТ 12652-74), текстолит электротехнический марки А (ГОСТ 2910-74) и стеклотекстолит фольгированный марки СФ-1–35Г (ГОСТ 10316-78) в виде образцов 20×20 мм, толщиной 3 мм.

Обоснование выбора материалов. Текстолит марки А применяется как изоляционный материал, а также для изготовления печатных плат. Стекло-текстолит СТЭФ — электротехнический слоистый композиционный материал, предназначенный для работы в условиях нормальной и повышенной влажности. Стеклотекстолит СФ представляет собой композитный пластик, который изготавливается из стеклоткани, пропитанной эпоксидной смолой. Материал облицован с одной стороны медной электролитической гальваностойкой фольгой толщиной 35 мкм. Он применяется для изготовления печатных плат в радиоэлектронике, приборостроении и других отраслях промышленности.

Приборы и методы. Для выявления микроструктуры наиболее сильных биоповреждений образцы анализировали с помощью оптического микроскопа ZEISS Axio Imager Vario. Применяли соответствующие методы исследования в отраженном свете: светлое поле, темное поле, поляризационный контраст, дифференциально-интерференционный контраст (ДИК Номарского), круговой дифференциально-интерференционный контраст (C-DIC).

Анализ тонкой структуры прокорродировавших образцов анализировали на сканирующем электронном микроскопе VEGA 3 XMN производства компании TESCAN с катодом из гексабо-

рида лантана LaB_6 . Качественный и полуколичественный анализ химических элементов, присутствующих в составе продуктов коррозии после экспозиции образцов на газоне консорциума микромицетов проводили методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX-метод). Оборудованием для проведения EDX-анализа выступал энергодисперсионный спектрометр на основе полупроводникового кремний-дрейфового детектора с безазотным охлаждением, установленный на колонну растрового электронного микроскопа с диапазоном детектируемых элементов от $\text{Be}(4)$ до $\text{Pu}(94)$.

Рентгенофазовый анализ продуктов биокоррозии образцов выполняли стандартным методом на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Discover (CuK_α -излучение) в симметричной геометрии Брэгга–Брентано. Съемка дифрактограмм осуществлялась $\theta/2\theta$ -сканированием в угловом диапазоне от 10° до 80° по углу 2θ . Шаг по углу составлял 0.05° . Использовался линейный позиционно-чувствительный детектор LynxEYE со 192 независимыми каналами и угловой апертурой 2° по углу 2θ . Время накопления в точке составляло 2 с. Идентификацию кристаллических фаз осуществляли путем сопоставления полученных экспериментальных значений межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей с эталонными.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействия в системе “металл–микромицеты” на стадии инициирования биокоррозии следует рассматривать как совокупность физико-химических, химических и биохимических процессов, протекающих на границах раздела поверхностных кислородных соединений меди, образующих его защитную пассивную пленку, и клеток микроскопических грибов, с участием компонентов окружающей среды – кислорода и воды.

В данных экспериментах мы моделировали условия, близкие к реальным условиям эксплуатации металлов и сплавов, используя для культивирования микромицетов искусственные питательные среды.

Результаты исследований по идентификации микромицетов показали, что микобиота меди представлена в основном следующими родами микромицетов: *Alternaria*, *Aspergillus*, *Penicillium*. В качестве доминирующих определены *Alternaria alternata*, *Aspergillus flavus*, *Aspergillus niger*, *Penicillium ochrochloron* и *Penicillium chrysogenum*.

Первым этапом работы было установление (видимых невооруженным глазом) признаков, характеризующих развитие биомассы микроскопических грибов. Основным фактором контаминирования материалов, находящихся в открытой системе, являются микроорганизмы, оседающие

на поверхность изделий и материалов из атмосферного воздуха. На изучаемых материалах мы фиксировали образование мицелия микроскопических грибов в виде налета или тонкой пленки (отложений), войлочного сетчатопереплетенного роста. В табл. 1 приведена сравнительная оценка биоповреждений образцов меди М1Е, текстолита А, стеклотекстолита СТЭФ и фольгированного стеклотекстолита СФ-1–35Г.

В табл. 2 приведена сравнительная оценка биоповреждений образцов двухсторонних печатных плат на диэлектрическом основании из стеклотекстолита (FR4) с толстым слоем меди (>105 мкм).

Во всех наблюдаемых нами случаях (табл. 1, 2) мицелий плесневых грибов отчетливо виден невооруженным глазом и покрывает более 25% испытываемых поверхностей.

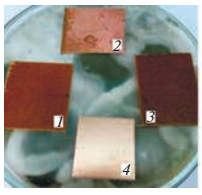
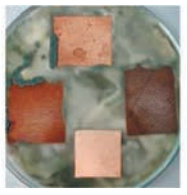
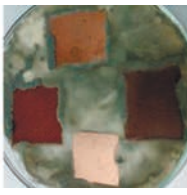
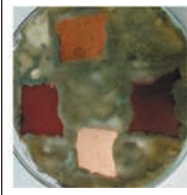
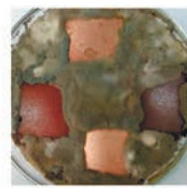
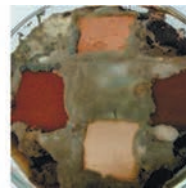
Начальный этап микологической коррозии металла характеризуется развитием колоний микромицетов. В течение некоторого периода времени (3–5 сут) происходит их адаптация, рост и развитие, затем появляются и локально накапливаются экзометаболиты, иницирующие первичные процессы разрушения поверхности металла. При локальном концентрировании экзометаболитов происходит их взаимодействие с компонентами пассивной защитной пленки металла. Это возможно только при участии воды, пленка которой может возникать на поверхности металла вследствие капиллярной конденсации. Этому способствует закрепившийся на поверхности металла мицелий микроскопических грибов. Ввиду энергетической неоднородности поверхности металла различные ее участки будут взаимодействовать с живыми клетками и электролитами с разной интенсивностью. Это приводит к неравномерному формированию коррозионных очагов. Далее в общий механизм включаются электрохимические процессы на поверхности металла, возникает катодная и анодная деполяризация. При разрыхлении поверхностных структур, защищающих основной металл, происходит внедрение гиф и конидий микроскопических грибов вглубь металла и его взаимодействие с компонентами коррозионно-активной среды.

Один из самых доступных и простых методов, характеризующих микробную адгезию и взаимодействие микроорганизмов с металлической поверхностью – это микроскопия.

Изучение морфологии поверхности образцов меди на начальной стадии биокоррозии показало, что мицелий микромицетов способен закрепляться на поверхности образцов (рис. 4) и далее проникать сквозь защитную пленку вглубь металла (рис. 5).

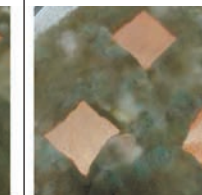
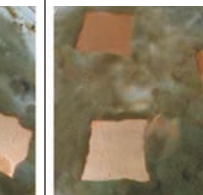
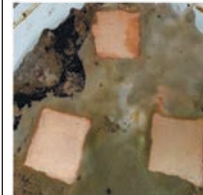
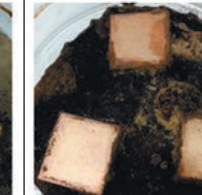
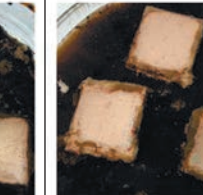
Изучение морфологических коррозионных разрушений на металлических поверхностях после воздействия ассоциации микромицетов в течение 100 сут (табл. 2) показало наличие заметных пятен на поверхности образцов. Большее количе-

Таблица 1. Сравнительная оценка биоповреждений образцов меди, текстолита, стеклотекстолита и фольгированного стеклотекстолита

Начало эксперимента	5 сутки	10 сутки	20 сутки	35 сутки	45 сутки
					

Примечание. В табл. 1 приняты следующие обозначения: 1 – стеклотекстолит СТЭФ; 2 – медь М1Е; 3 – текстолит А; 4 – стеклотекстолит СФ-1–35Г.

Таблица 2. Сравнительная оценка биоповреждений образцов печатных плат на диэлектрическом основании из стеклотекстолита FR4

10 сутки	20 сутки	30 сутки	40 сутки	50 сутки
				
60 сутки	70 сутки	80 сутки	90 сутки	100 сутки
				

ство коррозионных дефектов сосредоточено на краях образцов.

Анализ изображений, полученных с помощью электронного микроскопа, позволил идентифицировать на поверхности меди как единичные, так и сгруппированные споры микроскопических грибов, а также остатки мицелия (рис. 6). Споры распределены по всей поверхности образца. После промывания поверхности изучаемых образцов дистиллированной водой количество спор несколько уменьшилось (рис. 6б, 6г) по сравнению с исходной поверхностью (рис. 6а, 6в). Это свидетельствует об эффективной адгезии спор и мицелия микромицетов к поверхности меди.

На рис. 7 представлены топографические исследования поверхности меди и наноморфологический вид поверхности образцов спустя 30 сут экспозиции на газоне консорциума микромицетов. На всех изучаемых образцах можно видеть значительные изменения поверхности после дли-

тельного контакта с микромицетами. Уже на начальных этапах экспозиции наблюдалось потускнение поверхности и ухудшение ее шероховатости.

После адсорбции и закрепления гиф микромицетов на определенных энергетически выгодных участках поверхности металла, гифы и конидии микромицетов внедряются в рыхлые и дефектные места поверхностных слоев металла. В этих местах впоследствии обнаруживаются питтинги и язвы (рис. 7).

Биокоррозионные разрушения металлов носят характер автокаталитических процессов. Как известно, коррозионная стойкость металлических изделий и конструкций определяется структурой их поверхности. Увеличение скорости коррозии металлов в присутствии микроскопических грибов происходит вследствие депассивирования и разрушения защитных и пассивных пленок на поверхности металлов. В свою очередь, увеличение шероховатости поверхности и рост пористо-

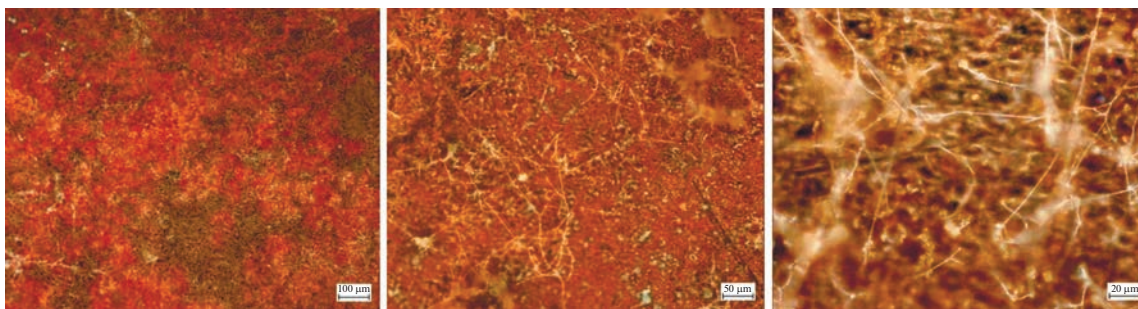


Рис. 4. Адгезия мицелия ассоциации микроскопических грибов на поверхности меди.

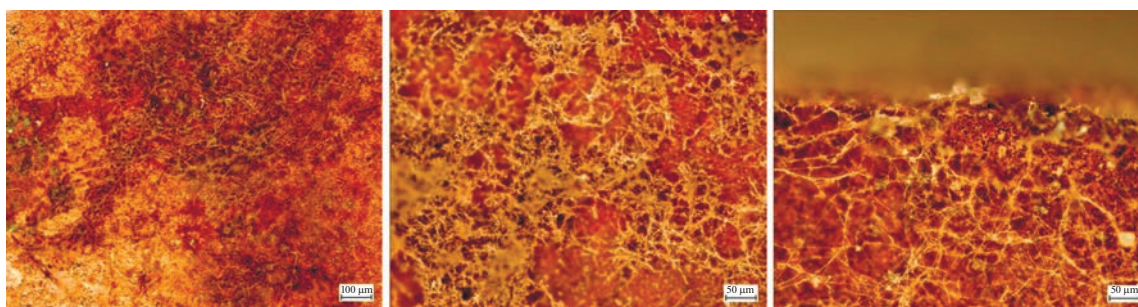


Рис. 5. Внедрение мицелия вглубь металла и его закрепление на энергетически выгодных участках поверхности.

сти поверхностных защитных слоев за счет их разрыхления мицелием, создают более благоприятные условия для роста и развития микроскопических грибов. Дальнейшее внедрение грибов гриба в доступные участки поверхности металла и действие их продуктов метаболизма на металл, ускоряет коррозию.

Мы предполагаем, что в случае биокоррозии меди на начальных этапах воздействия микроскопических грибов основными коррозионно-активными агентами являются, прежде всего, OH^- и H_2O_2 , источником которых является супероксидный анион-радикал, образующийся клетками микромицетов. Альтернативным источником OH^- -ионов может служить каскад восстановительных реакций с участием молекул воды, протекающих по электрохимическому механизму на микрокатодных участках поверхности корродирующего металла, в то время как на микроанодных участках происходит его окислительное растворение.

На начальной стадии биокоррозии можно наблюдать потускнение поверхности металла. Это можно объяснить хемосорбцией АФК и атмосферного кислорода поверхностью металла. За счет химической реакции окисления между поверхностью металла и поглощенным кислородом образуется тонкий слой оксида. Электроны и катионы металла обычно мигрируют к наружной поверхности металла (реже кислород диффундирует внутрь слоя металла), где в конечном итоге

формируются различные оксиды и растет их пористость (рис. 4, 5). Уже на этом этапе работоспособность платы может нарушаться.

Оценка коррозионных повреждений. Коррозионные разрушения развиваются по механизму питтинговой коррозии, переходящей в язвенную, и локализуются в местах контакта металла с мицелием микромицетов (рис. 8).

После 10 мес. экспозиции 80% поверхности образцов, находящаяся в контакте с мицелием консорциума микроскопических грибов, была подвергнута коррозионным поражениям. Характерными признаками финальной стадии биокоррозии меди являются глубокие язвы (до 2–3 мм) и каверны различной формы, заполненные продуктами коррозии (рис. 9).

Наряду с продуктами коррозии желтого, черного и коричнево-красного цвета в виде скоплений неправильной формы, мы наблюдали незначительное количество продуктов коррозии светло-голубого оттенка, характерных для соединений меди (рис. 10).

EDX-анализ подтвердил присутствие в продуктах коррозии кислородсодержащих соединений меди. На рис. 11 приведены результаты EDX-анализа продуктов коррозии меди, находящихся на разных участках поверхности образца. Помимо кислорода среди неметаллов были зафиксированы фосфор, сера и азот. На наш взгляд, источниками этих неметаллов являются

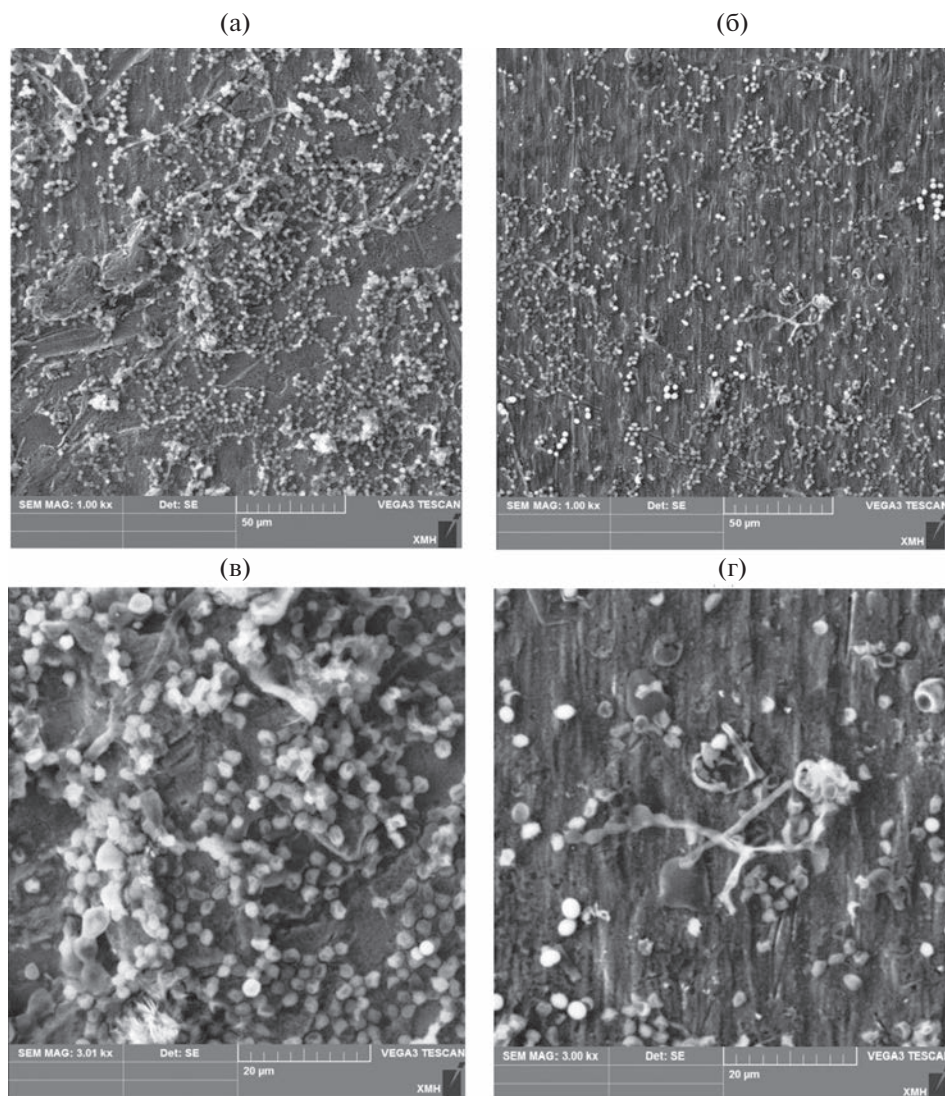


Рис. 6. Адгезия остатков мицелия и спор микроскопических грибов на поверхности меди: (а), (в) до промывания водой; (б), (г) после промывания водой.

остатки клеток микроскопических грибов и элементы питательной среды.

Важным аспектом применения метода рентгеновской дифракции служит исследование продуктов коррозии. Рентгенофазовый анализ позволяет определять качественный и количественный фазовый состав продуктов коррозии вне зависимости от типа коррозионного процесса, механизма коррозии, вида коррозионной среды и характера разрушения поверхности металла. Это делает его основным и единственным методом определения фазового состава продуктов коррозии, обладающих кристаллической структурой.

На рис. 12 представлены дифрактограммы и результаты рентгенофазового анализа образца стеклотекстолита с покрытием меди, который экспонировался на газоне консорциума микроорганизмов в течение 30 сут.

Из рис. 12 следует, что в исходном образце видны фазы поликристаллов меди и незначительное количество куприта Cu_2O (<1 вес. %), составляющего поверхностные тонкие слои. После экспозиции в условиях воздействия микроорганизмов доля куприта возрастает до 5 вес. %. Оценка размеров кристаллитов по формуле Шеррера дает значение 30 нм для фазы меди в исходном образце. В образце после биокоррозии размер кристаллитов фазы меди не меняется, для фазы куприта он составляет 25 нм.

Механизм биокоррозии меди. Медь имеет сильную тенденцию реагировать с растворенным кислородом. Основываясь на термодинамических расчетах и кинетических исследованиях [23–26] предполагают, что куприт (Cu_2O) является основным продуктом коррозии, образующимся на корродирующей поверхности меди. Защитная пас-

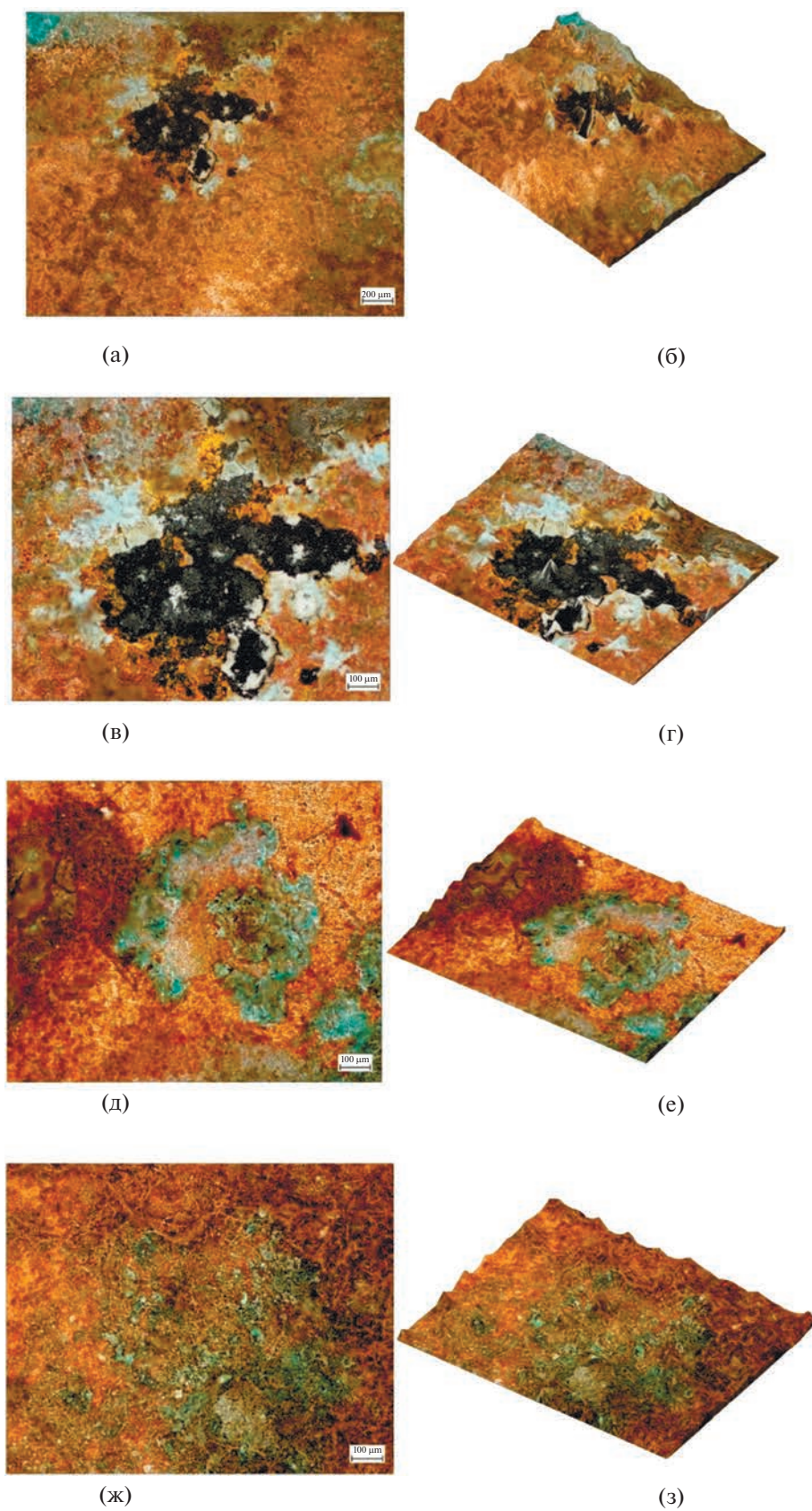


Рис. 7. Структура поверхности меди после воздействия микроскопических грибов (а, в, д, ж). Топография поверхности изучаемых образцов (б, г, е, з).

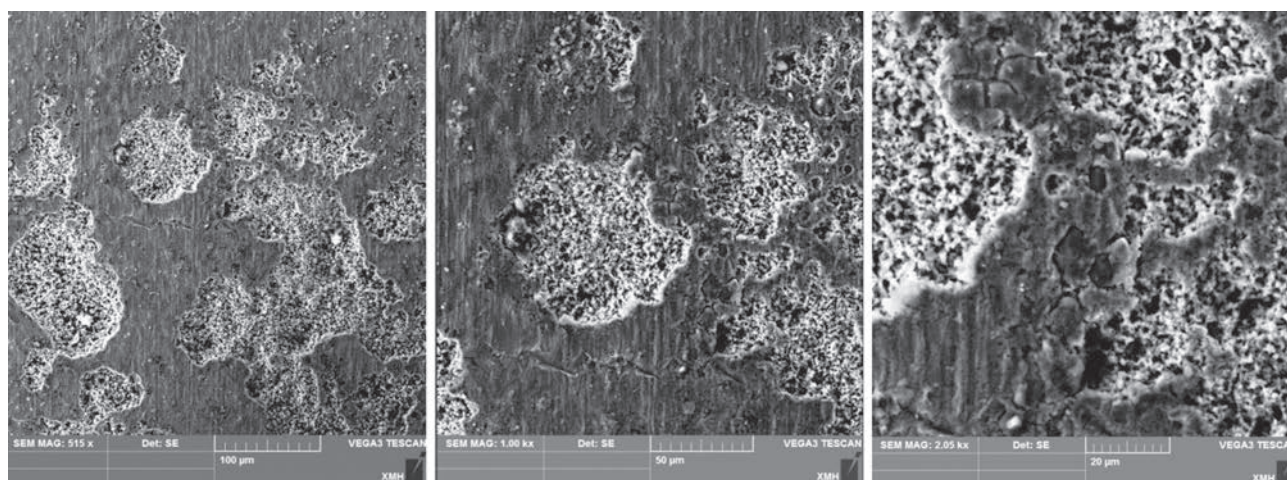


Рис. 8. Структура рыхлых поверхностных очагов коррозии меди.

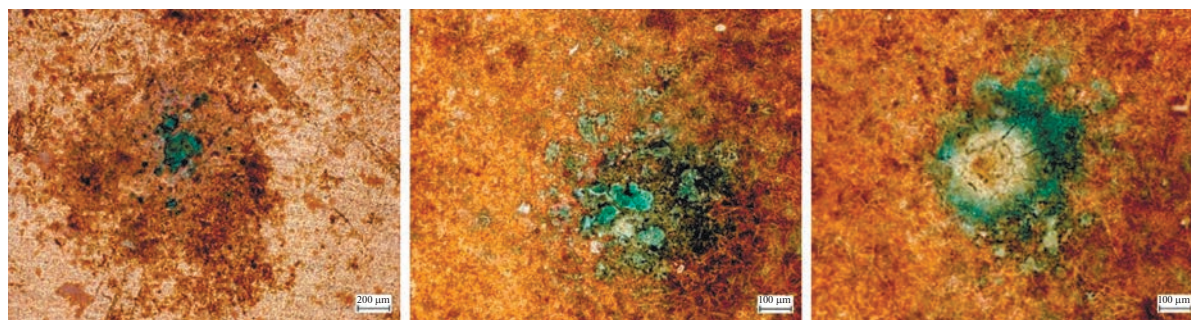


Рис. 9. Очаги коррозии на поверхности меди с продуктами коррозии.

сивная пленка на поверхности меди образована двухслойной купритной пленкой. Эта концепция получила название “модель дуплексной пленки”. Первый плотный слой, прилегающий к поверхности металла, имеет толщину ~ 2 мкм. Второй слой куприта имеет высокую пористость. Из-за этих структурных различий на границе между компактной и пористой пленками куприта силь-

но возрастает электрическое сопротивление, что приводит к дальнейшему окислению пористой пленки куприта.

Как известно, оксид меди (I) (Cu_2O) и оксид меди (II) (CuO) являются полупроводниками p -типа: с шириной запрещенной зоны для Cu_2O 2.0–2.2 эВ. В условиях коррозии меди (в присутствии ионов

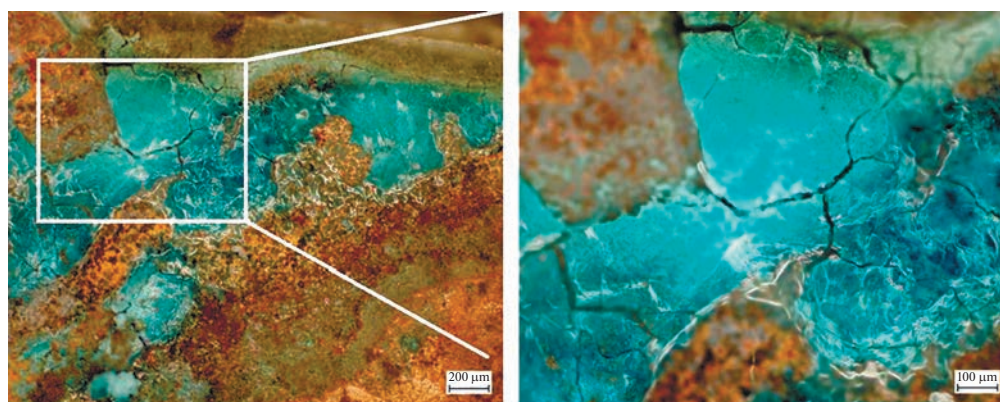


Рис. 10. Характерный внешний вид продуктов коррозии меди.

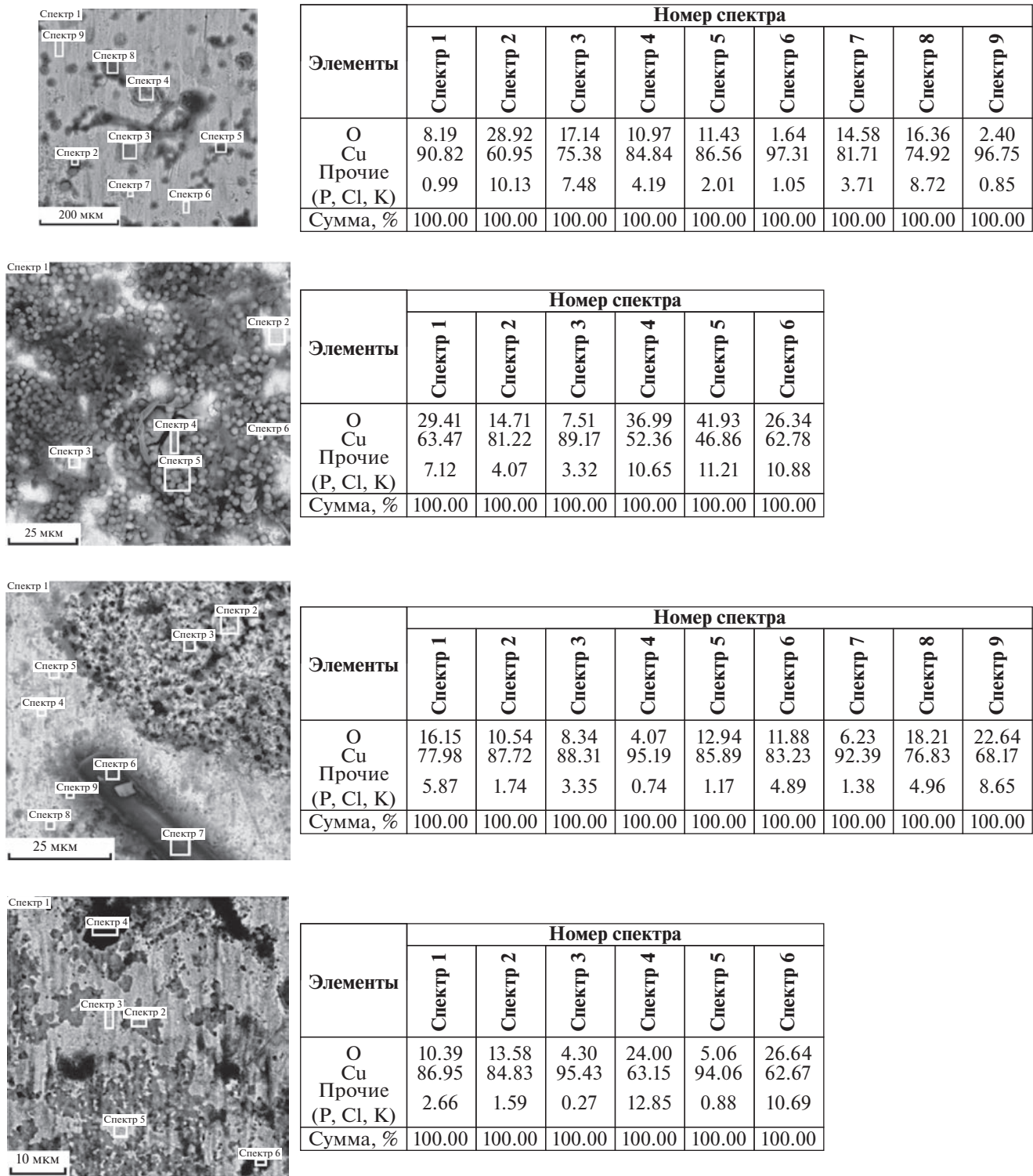


Рис. 11. Данные EDX-анализа продуктов коррозии меди.

Cu²⁺) можно получить пленки оксида Cu₂O с *n*-типом проводимости [27, 28]. Ширина запрещенной зоны оксида составляла около 1.9–2.1 эВ. Установлено соответствие между типом проводимости оксидной пленки на меди и pH раствора:

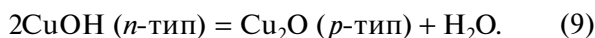
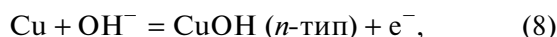
при pH 4–6 обычно образуется оксид *n*-типа, а при pH > 6 становится возможным формирование оксидов *p*-типа.

В водной среде медь склонна к коррозионному окислению даже следами растворенного кисло-

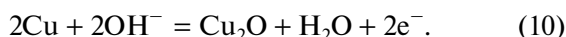
рода с образованием оксида Cu_2O , причем формирование даже очень тонкого подслоя оксида меди (I) затрудняет ее дальнейшее окисление. Известно, что анодное окисление меди в щелочных средах, как правило, приводит к формированию оксида меди (I) с p -типом проводимости. Получающиеся оксидные пленки Cu_2O очень тонкие [29–31]. Ширина запрещенной зоны в оксиде Cu_2O составляет 2.3–2.9 эВ, но с ростом толщины пленки значения ширины запрещенной зоны снижаются до 2.0–2.4 эВ соответственно.

Полупроводниковый оксид CuO может характеризоваться как p - [32], так и n -типом проводимости [33]. Однако анодное формирование обычно приводит к образованию CuO с p -типом проводимости с шириной запрещенной зоны ~0.6 эВ [34]. Оксиды меди склонны к химическому растворению в щелочной среде [35]. В щелочной среде CuO может окисляться до Cu(III) : $\text{CuO} + \text{OH}^- = \text{CuOOH} + e^-$.

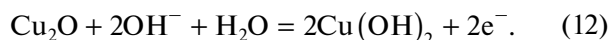
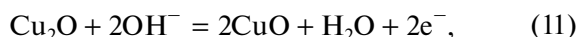
В условиях окисления меди в щелочной среде может образовываться нестехиометрический оксид Cu_2O с преобладанием донорных дефектов структуры, прежде всего, катионов меди. В таких условиях вполне вероятным является образование гидроксида меди (I) CuOH с n -типом проводимости, который в ходе дегидратации превращается в оксид Cu_2O с p -типом электронной проводимости, схемы (8)–(9):



Данные по кинетике и маршруту формирования пассивирующего слоя на меди в водной щелочной среде неоднозначны. Следует полагать, что Cu_2O формируется по брутто-реакции (10):



Этот процесс идет через следующие стадии: адсорбция OH^- -ионов, образование адсорбционно-поверхностного интермедиата $\text{CuOH}_{\text{ads}}^-$ и формирование фазы гидроксида меди (I) CuOH , являющейся исходной для перестройки в оксид Cu_2O . Далее следует более глубокое окисление с образованием оксида CuO и растворимых продуктов в виде гидрокомплексов в соответствии с термодинамически возможными реакциями (11), (12):



Существование на поверхности меди оксида Cu_2O , покрытого слоем CuO или Cu(OH)_2 , подтверждено методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и вторичной ионной масс-спектропии [36, 37]. В работе [38] методом спектроскопии комбинационного рассеяния

Интенсивность, отн. ед.

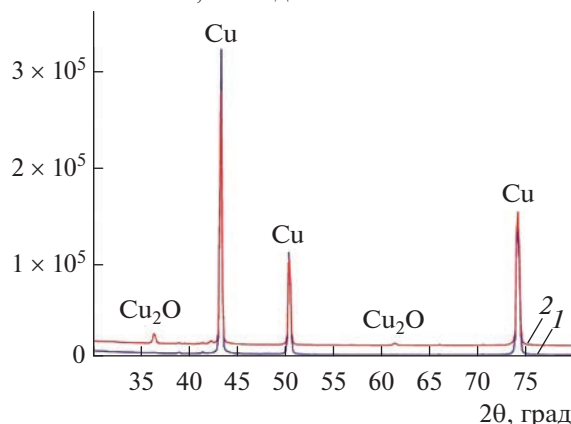


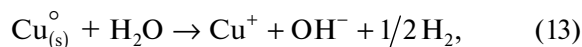
Рис. 12. Дифрактограммы образцов стеклотекстолита с медным покрытием: 1 — исходный; 2 — после экспозиции на газоне микромицетов.

света установлено, что внутренний слой анодной пленки состоит из оксида Cu_2O , а внешний — из оксида CuO . По данным гальваностатических исследований процесса окисления меди в щелочной среде, вторая ступень стадийного окисления меди связана с образованием гидроксида меди (II). Тем не менее, с течением времени соединение Cu(OH)_2 переходит в CuO , являющийся конечным, устойчивым продуктом второй ступени окисления меди [39]. На рис. 13 предложена схема процесса биокоррозии меди.

Об иницировании аэробной биокоррозии меди АФК, образующимися в процессе жизнедеятельности микромицетов. В своих работах мы постулируем образование микромицетами и выделение во внешнюю среду АФК (O_2^- , $\text{HO}^\bullet$, H_2O_2 и др.). О роли супероксидного анион-радикала в иницировании биокоррозии нами сообщалось в предыдущих работах [2, 3, 40]. Кроме этого, мы полагаем, что в биокоррозии металлов принимает непосредственное участие пероксид водорода, который образуется микромицетами или в результате восстановительной активации молекулярного кислорода на поверхности частиц наноразмерной нульвалентной меди (nanoscale zero valent copper, $n\text{ZVC}$) [41].

Подобно коррозии нульвалентного железа [42] и алюминия [43], высвобождение катионов меди Cu^+ во время коррозии наночастиц меди $n\text{ZVC}$ (Cu_s°) может происходить тремя возможными путями [44]:

— не прямое высвобождение Cu^+ за счет реакции с водой по схеме (13):



— прямое высвобождение Cu^+ за счет реакции с H_2O_2 по схеме (14):

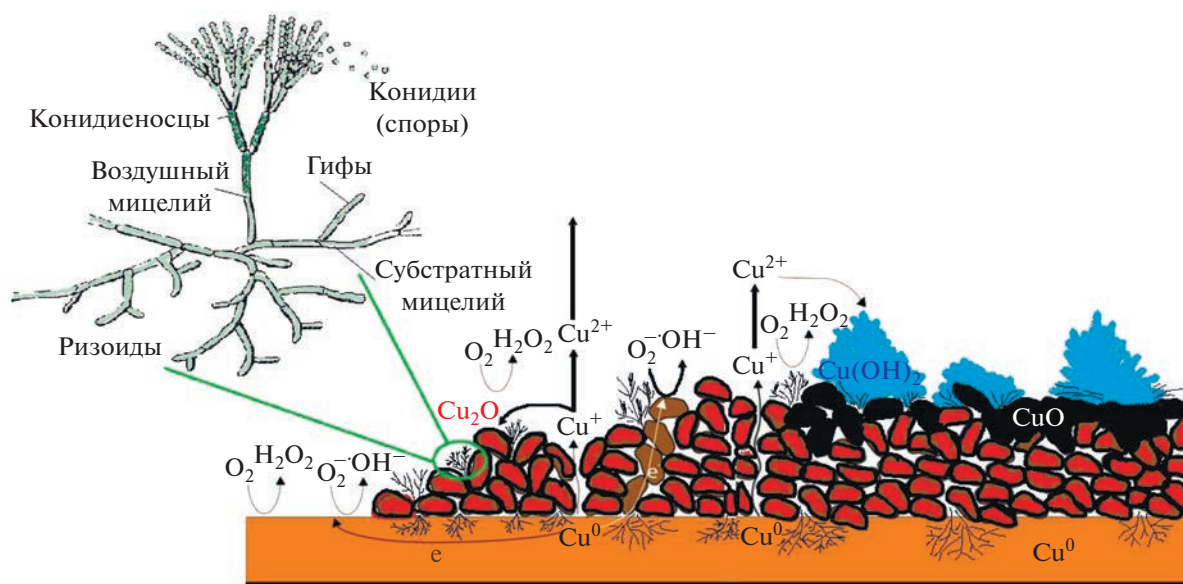
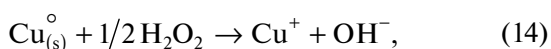
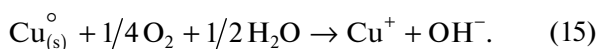


Рис. 13. Схема биокоррозии меди микроскопическими грибами.

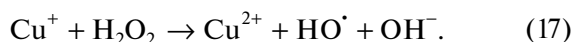
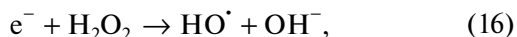


– не прямое высвобождение Cu^+ за счет взаимодействия с кислородом и водой (аэробная коррозия) по схеме (15):



В этом случае перексид водорода H_2O_2 и ионы Cu^+ , высвобождаемые в результате поверхностной коррозии наночастиц меди, образуют новую систему $n\text{ZVC}/\text{H}_2\text{O}_2$, подобную Фентоновской, в которой непрерывно образуются АФК.

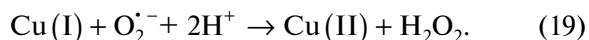
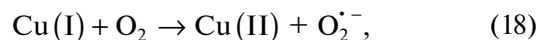
Механизм работы системы $n\text{ZVC}/\text{H}_2\text{O}_2$. В системе $n\text{ZVC}/\text{H}_2\text{O}_2$ катионы Cu^+ , высвобождаемые во время коррозии меди, являются основными эффективными частицами для активации H_2O_2 с образованием гидроксильных радикалов $\text{HO}^\bullet$ [45]. Причем, поверхность корродирующего металла можно рассматривать в качестве эффективного источника (донора) электронов (схемы (16), (17)):



Очевидно, что большинство микромицетов, активно развивающихся на металлических поверхностях и инициирующих их коррозию, способны воздействовать на них, вовлекая ту или иную форму металла в свой метаболизм, используя при этом электроны металла для физиологически важных процессов.

В системе “нульвалентная медь–кислород” ($n\text{ZVC}-\text{O}_2$) возможна генерация H_2O_2 подобно тому, как образуется H_2O_2 в системах ZVI и ZVAI

in situ [44]. Образованные частицы Cu^+ могут реагировать с кислородом с образованием H_2O_2 по уравнениям (18) и (19):



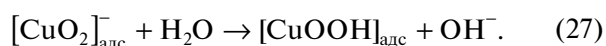
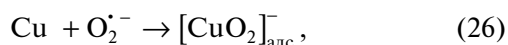
В свою очередь, побочным процессом будет взаимодействие ионов Cu^+ с гидроксильными ионами OH^- , в результате чего образуется гидроксид меди (I), который в водной среде подвергается самопроизвольному разложению с образованием Cu_2O и H_2O по схемам (20), (21):



На наш взгляд не следует исключать на участках активного растворения меди адсорбционное взаимодействие меди с гидроксильными ионами с образованием поверхностного адсорбционного комплекса $[\text{CuOH}]_{\text{адс}}$, который в щелочной среде окисляется и превращается в $\text{Cu}(\text{OH})_2$ в соответствии со схемами (22)–(24). Дальнейшее окисление может приводить к образованию промежуточных высокореакционных частиц Cu(III) по уравнению (25):



В разрушении участков поверхности, непосредственно контактирующих с клетками микроскопических грибов, может принимать участие супероксидный анион-радикал. Альтернативным путем образования Cu(III) (схемы (26), (27)) может выступить пул реакций меди с $\text{O}_2^{\cdot -}$. В литературе широко обсуждается роль частиц CuOON в процессах биологического окисления [46–50].



Таким образом, биокоррозию меди в условиях взаимодействия с микроскопическими грибами необходимо рассматривать как автокаталитический процесс, в котором продукты реакции катализируют промежуточные реакции. В частности, продукты коррозии меди могут катализировать наработку коррозионно-активных агентов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Микробиологическими исследованиями установлена контаминация опытных образцов текстолита и стеклотекстолита микроорганизмами различных таксономических принадлежностей. Как показали результаты, все образцы оказались неустойчивыми в условиях экспериментов. По окончании экспозиции все образцы были существенно поражены плесневыми грибами, основные контаминанты которых представлены родами *Aspergillus* и *Penicillium*.

В процессе жизнедеятельности ассоциации микроскопических грибов образуются активные формы кислорода, инициирующие биокоррозию меди. Начальная стадия биокоррозии обусловлена нарушением сплошности защитной пассивной пленки меди за счет проникновения мицелия микроскопических грибов в структуру материала. На стадии интенсивной биокоррозии образуются кислородсодержащие соединения меди. Конидии и гифы микроскопических грибов адгезируются, механически закрепляются на поверхности металла и проникают в поверхностные слои и далее вглубь металла, вызывая его коррозионные разрушения в виде питтингов, язв и каверн. Иницирование биокоррозии металлов является следствием гиперпродукции клетками микромицетов активных форм кислорода в результате окислительного стресса. Это может являться их защитной стратегией, направленной на разрушение ксенобиотического материала.

Зарождение и развитие питтинга на поверхности меди протекает в дефектах пассивной оксидной пленки вследствие вытеснения кислородсодержащих поверхностных соединений меди и их взаимодействия с коррозионно-активными анионами OH^- и АФК. Пероксид водорода, как промежуточный продукт метаболизма микромицетов, на поверхности меди может участвовать в

фентоновском процессе или гетерогенно разлагаться, также провоцируя параллельный путь развития биокоррозии.

Конечной целью исследований микробной коррозии металлов является разработка молекулярных инструментов, направленных на диагностику возникновения, изучения механизмов и скорости биокоррозии металлов. Это позволит реализовать наиболее эффективные стратегии защиты от биоразрушений материалов. Необходим системный биологический подход, включающий инновационные методы выделения и характеристики коррозионно-активных штаммов микроскопических грибов; проведение функциональных геномных исследований; изучение особенностей функционирования микробных сообществ и динамично развивающихся взаимоотношений с занимаемыми ими средами обитания; уникальных метаболитов, являющихся конечными точками специфических клеточных процессов. Для определения диагностических признаков биокоррозионных процессов металлов необходимо осуществлять систематическое изучение уникальных химических и биохимических процессов, протекающих в живых клетках, в том числе, изучение их низкомолекулярных метаболитических профилей.

Изучение механизмов коррозии металлов с участием микробных сообществ приведет к новым стратегиям защиты от биокоррозии. Наши успехи в понимании механизмов коррозии металлов в условиях воздействия различных микробиомов явно находятся в зачаточном состоянии, но междисциплинарные электрохимические, микробиологические и молекулярные инструменты поспособствуют развитию быстрого прогресса в этой области.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. http://data.europa.eu/eli/reg_impl/2016/1089/oj.
2. Белов Д.В., Беляев С.Н., Геворгян Г.А., Максимов М.В. // Журн. физической химии. 2022. Т. 96. № 8. С. 1075. <https://doi.org/10.31857/S0044453722080052>
Belov D.V., Belyaev S.N., Gevorgyan G.A., Maksimov M.V. // Russian J. Physical Chemistry A. 2022. V. 96. № 8. P. 1599. <https://doi.org/10.31857/S0044453722080052>
3. Белов Д.В., Беляев С.Н. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2022. Т. 24. № 2. С. 155. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9256>
Belov D.V., Belyaev S.N. // Inorganic Materials: Applied Research. 2022. V. 13. № 6. P. 1640. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9256>
4. Li X.L., Narenkumar J., Rajasekar A., Ting Y.-P. // 3 Biotech. 2018. V. 8. № 3. P. 178. <https://doi.org/10.1007/s13205-018-1196-0>
5. Vargas I., Fischer D., Alsina M., Pavissich J., Pastén P., Pizarro G. // Materials. 2017. V. 10. № 9. P. 1036. <https://doi.org/10.3390/ma10091036>
6. Emelyanenko A.M., Pytskii I.S., Kaminsky V.V., Chulkova E.V. et al. // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces.

2019. 110622.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2019.110622>
7. Zhao J., Csetenyi L., Gadd G. // International Biodeterioration & Biodegradation. 2020. V. 154. 105081.
<https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2020.105081>
8. Santos J.S., Marquez V., Buijsters J.G., Praserthdam S., Praserthdam P. // Applied Surface Science. 2023. V. 607. 155072.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.155072>
9. Gharieb M.I., Ali M.I., El-Shoura A.A. // Biodegradation. 2004. V. 15. № 1. P. 49.
<https://doi.org/10.1023/B:BIOD.0000009962.48723.df>
10. Okorie I.E., Chukwudi N.R. // Zastita Materijala. 2021. V. 62. № 4. P. 333.
<https://doi.org/10.5937/zasmat2104333O>
11. Picoreanu C., Loosdrecht M.V. // J. Electrochemical Society. 2002. V. 149. № 6. B211–B223.
<https://doi.org/10.1149/1.1470657>
12. Siqueira V.M., Lima N. // J. Mycology. 2013. 152941.
<https://doi.org/10.1155/2013/152941>
13. Rather M.A., Gupta K., Mandal M. // Brazilian J. Microbiology. 2021. V. 52. № 12. P. 1.
<https://doi.org/10.1007/s42770-021-00624-x>
14. Flemming H.-C., Wingender J. // Nature Reviews. Microbiology. 2010. V. 8. № 9. P. 623.
<https://doi.org/10.1038/nrmicro2415>
15. Lewandowski Z., Beyenal H. Mechanisms of Microbially Influenced Corrosion. Springer Series on Biofilms / Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 2008. P. 35–64.
https://doi.org/10.1007/978-3-540-69796-1_3
16. Белов Д.В., Челнокова М.В., Калинина А.А., Соколова Т.Н., Смирнов В.Ф., Карташов В.Р. // Коррозия: материалы, защита. 2011. № 3. С. 19.
17. Белов Д.В., Челнокова М.В., Соколова Т.Н., Смирнов В.Ф., Калинина А.А., Карташов В.Р. // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2011. Т. 54. № 10. С. 133.
18. Aubrey D.N.J. de Grey // DNA and Cell Biology. 2002. V. 21. № 4. P. 251.
<https://doi.org/10.1089/104454902753759672>
19. Bielski B.H.J., Allen A.O. // J. Physical Chemistry. 1977. V. 81. № 11. P. 1048.
<https://doi.org/10.1021/j100526a005>
20. Белов Д.В., Челнокова М.В., Соколова Т.Н., Смирнов В.Ф., Карташов В.Р. // Коррозия: материалы, защита. 2009. № 11. С. 43.
21. Коваль Э.З., Сидоренко Л.П. Микодеструкторы промышленных материалов. Киев: Наукова думка, 1989. 192 с.
22. Ринальди М., Саттон Д., Фотергилл А. Определятель патогенных и условно патогенных грибов. М.: Мир. 2001. 486 с.
23. Aruchamy A., Fujishima A. // J. Electroanal. Chem. 1989. V. 272. № 1–2. P. 125.
24. Di Quarto F., Piazza S., Sunseri C. // Electrochim. Acta. 1985. V. 30. № 3. P. 315.
25. Strehlow H.-H., Maurice V., Marcus P. // Electrochim. Acta. 2001. V. 46. P. 3755.
26. Modestov A.D., Zhou G.-D., Ge H.-H., Loo B.H. // J. Electroanal. Chem. 1995. V. 380. № 1–2. P. 63.
27. Bogdanowicz R., Ryl J., Darowicki K., Kosmowski B.B. // J. Solid State Electrochem. 2009.
<https://doi.org/10.1007/s10008-008-0650-z>
28. Wilhelm S.M., Tanizawa Y., Chang-Yi Liu, Hackerman N. // Corr. Sci. 1982. V. 22. № 8. P. 791.
29. Chaudhary Y.S., Argaval A., Shrivastav R., Satsangi V.R., Dass S. // Int. J. Hydrogen Energy. 2004. № 29. P. 131.
30. Kublanovsky V.S., Kolbasov G.Ya., Belinskii V.N. // J. Electroanal. Chem. 1996. V. 415. P. 161.
31. Kautek W., Gordon J.G. // J. Electrochem. Soc. 1990. V. 137. № 9. P. 2672.
32. Shoesmith D.W., Rummery T.E., Owen D., Lee W. // J. Electrochem. Soc. 1976. V. 123. № 6. P. 790.
33. Burke L.D., Ahern M.J.G., Ryan T.G. // J. Electrochem. Soc. 1990. V. 137. № 2. P. 553.
34. Abd El Halem S.M., Ateya B.G. // J. Electroanal. Chem. 1981. V. 117. № 2. P. 309.
35. Ambrose J., Barradas R.G., Shoesmith D.W. // J. Electroanal. Chem. 1973. V. 47. № 1. P. 65.
36. Ives D.J.G., Rawson A.E. // J. Electrochemical Society. 1962. V. 109. № 6. P. 447.
<https://doi.org/10.1149/1.2425445>
37. Ives D.J.G., Rawson A.E. // J. Electrochemical Society. 1962. V. 109. № 6. P. 452.
<https://doi.org/10.1149/1.2425446>
38. Ives D.J.G., Rawson A.E. // J. Electrochemical Society. 1962. V. 109. № 6. P. 458.
<https://doi.org/10.1149/1.2425447>
39. Ives D.J.G., Rawson A.E. // J. Electrochemical Society. 1962. V. 109. № 6. P. 462.
<https://doi.org/10.1149/1.2425448>
40. Белов Д.В., Беляев С.Н., Максимов М.В., Геворгян Г.А. // Вопросы материаловедения. 2021. Т. 3. № 107. С. 163.
<https://doi.org/10.22349/1994-6716-2021-107-3-163-183>
41. Ni Y.J., Cheng Y.Q., Xu M.Y., Qiu C.G. et al. // Huan jing ke xue= Huanjing kexue. 2019. V. 40. № 1. P. 293.
<https://doi.org/10.13227/j.hjlx.201803215>
42. Liu A., Liu J., Han J., Zhang W. // Journal of Hazardous Materials. 2017. V. 322. P. 129.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.12.070>
43. Ribeiro J.P., Nunes M.I. // Environmental Research. 2021. V. 197. 110957.
<https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.110957>
44. Zhou P., Zhang J., Zhang Y., Liang J., Liu Y., Liu B., Zhang W. // J. Molecular Catalysis A: Chemical. 2016. V. 424. P. 115.
<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2016.08.022>
45. Cheng M., Zeng G., Huang D., Lai C., Xu P., Zhang C., Liu Y. // Chemical Engineering Journal. 2016. V. 284. P. 582.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.09.001>
46. Li B., Fan Y., Li C., Zhao X., Liu K., Lin Y. // Electroanalysis. 2018. V. 30. P. 1.
<https://doi.org/10.1002/elan.201700574>
47. Ensafi A.A., Abarghoui M.M., Rezaei B. // Electrochimica Acta. 2014. V. 123. P. 219.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.01.031>
48. Elwell C.E., Gagnon N.L., Neisen B.D., Dhar D., Spaeth A.D., Yee G.M., Tolman W.B. // Chemical Reviews. 2017. V. 117. № 3. P. 2059.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00636>
49. Itoh S. // Accounts of Chemical Research. 2015. V. 48. № 7. P. 2066.
<https://doi.org/10.1021/acs.accounts.5b00140>
50. Bailey W.D., Dhar D., Cramblitt A.C., Tolman W.B. // J. American Chemical Society. 2019. V. 141. № 13. P. 5470.
<https://doi.org/10.1021/jacs.9b00466>

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ЗАЩИТЫ МАТЕРИАЛОВ

УДК 620.197:544.653

ЦИКЛОАЛИФАТИЧЕСКАЯ ЭПОКСИДНАЯ МАТРИЦА В РАЗРАБОТКЕ АНТИКОРРОЗИОННЫХ ПОКРЫТИЙ, СОДЕРЖАЩИХ РАЗЛИЧНЫЕ МОДИФИЦИРУЮЩИЕ ДОБАВКИ

© 2023 г. Н. К. Голубева^{1, 2}, Ю. А. Кондратенко^{1, *}, А. Г. Иванова¹,
В. Л. Уголков¹, О. А. Загребельный¹, Т. А. Кочина¹

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

²Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Московский пр., 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия

*e-mail: kondratenko.iulia@yandex.ru

Поступила в редакцию 24.05.2022 г.

После доработки 25.09.2022 г.

Принята к публикации 10.10.2022 г.

Изучено влияние условий отверждения, природы наполнителя и органического модификатора на физико-механические свойства покрытий на основе циклоалифатической эпоксидной матрицы, наполненной слюдой-мусковитом и TiO_2 . Представлена зависимость значений твердости и угла смачивания от количества отвердителя полиэфирамина (20–50 мас. %). Изучено влияние природы отвердителя и добавок измельченного гранита и микросфер SiO_2 на значения твердости, адгезии, прочности при ударе и изгибе эпоксидного покрытия. Определены четыре оптимальных состава эпоксидных покрытий для изучения термической устойчивости и антикоррозионных свойств. Показано, что покрытия, содержащие олигоэтоксисилоксаны в качестве органического модификатора, характеризуются низкой степенью защиты от коррозии.

Ключевые слова: циклоалифатическая эпоксидная смола, антикоррозионные покрытия, SiO_2 микросферы, гранит, эпоксидный каучук, олигоэтоксисилоксаны, гидрофильные покрытия

DOI: 10.31857/S0044185623700262, **EDN:** SZMAIW

1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время использование защитных покрытий является основным и наиболее эффективным методом борьбы с такой масштабной проблемой, как коррозия [1, 2]. Для защиты материалов от коррозии наиболее часто применяют антикоррозионные полимерные покрытия, среди которых эпоксидные покрытия наиболее распространены. Однако основным недостатком эпоксидных покрытий является образование микропор и дефектов, которые формируются в процессе отверждения покрытий и приводят к ухудшению их устойчивости к коррозии. Одним из наиболее эффективных подходов к повышению защитных свойств эпоксидных покрытий является введение в их состав различных добавок – наполнителей и пигментов. Пигменты действуют как ингибиторы, повышая стойкость металлических поверхностей к коррозии [3]. Некоторые пигменты действуют путем улучшения барьерных свойств покрытий. Другие пигменты проявляют химическую активность – снижают активность как анодных, так и

катодных процессов путем высвобождения пассивирующих ионов или вступают в реакцию со смолой, образуя соединения, уменьшающие коррозию металла [4, 5]. Диоксид титана широко используется в качестве белого нерастворимого пигмента в лакокрасочной промышленности. Его широкое использование связано с тем, что TiO_2 эффективно рассеивает видимый свет, тем самым придает белизну, яркость, непрозрачность и улучшает светостойкость и грязеустойчивость покрытий [6]. Оксиды цинка, железа, алюминия и др. также используются в составах антикоррозионных покрытий [7–9]. Слоистые силикаты играют важную роль в разработке функциональных материалов [10]. Слюда мусковит ($\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$) является традиционным наполнителем органо-силикатных покрытий (ОСП). Благодаря слоистому строению силикатов и наличию в них силанольных групп в сочетании с полисилоксанами после отверждения формируется единая пространственно сшитая структура [11]. Образование

подобной структуры способствует улучшению целостности и долговечности ОСП.

Важную роль в разработке защитных антикоррозионных покрытий играют органические модификаторы, которые вводят в состав покрытия как для улучшения физико-механических свойств, так и для повышения защитных антикоррозионных свойств. Например, для получения гидрофобных покрытий (краевой угол смачивания $>90^\circ$) на основе эпоксидных олигомеров используют модификаторы с низкой поверхностной энергией, среди которых можно выделить фторсодержащие органосилоксаны [12, 13]. Для получения гидрофильных покрытий (краевой угол смачивания $<90^\circ$) часто используют подход, основанный на модификации полимерной матрицы или специальных добавок – наноразмерных частиц (например, SiO_2) различными полярными группами ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$ и др.) [14, 15]. В работах [16–18] показано, что введение кремнийорганических соединений (полиорганосилоксанов, полисилазанов и др.) в качестве модификаторов придает материалам гидрофильные свойства.

Цель настоящей работы заключалась в изучении влияния условий отверждения, природы наполнителя и органического модификатора на физико-механические свойства эпоксидных покрытий. Ранее нами был разработан состав, содержащий в качестве полимерной матрицы модифицированную эпоксидным каучуком циклоалифатическую эпоксидную смолу. Данный состав показал высокую устойчивость к атмосферной коррозии в условиях влажного тропического климата [19]. В связи с этим в данном исследовании в качестве полимерной матрицы была выбрана циклоалифатическая эпоксидная смола.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Покрытия составов **1–12**, представленные в табл. 1, были получены нанесением соответствующей предварительно полученной композиции с отвердителем: полиэфирамином Т-403 (ПЭА), смесью ПЭА с изофорондиамином (ИФДА) или с полиэтиленполиамином (ПЭПА), на подложки из стекла, алюминия или стали. Отверждение покрытий после нанесения соответствующего отвердителя достигалось “холодным” (сушка при комнатной температуре (КТ)) или “горячим” методом. В случае “горячего отверждения” покрытие после нанесения выдерживали 1 ч при комнатной температуре и далее помещали в печь, которую нагревали до 80°C со скоростью нагрева до $2\text{--}3^\circ\text{C}/\text{мин}$ и выдерживали в течение 3 ч.

Композиции – предшественники покрытий **1–12**, были получены внесением соответствующих компонентов: циклоалифатической смолы ST-3000 (“KUKDO Chemical Co., Ltd.”), эпоксидного каучука ЭКАН-3 (ООО НПК “СТЭП”) или смеси олигоэтоксисилоксанов (Этилсиликат-40 (ЭТС-40), АО “ЛенРеактив”), наполнителей, представленных в табл. 1, растворителя – толуола (ХЧ, АО “ЛенРеактив”) в шаровую фарфоровую мельницу объемом 0.5 л с фарфоровыми шарами (объемом 0.15–0.2 л) для получения однородной суспензии с массовой долей нелетучих компонентов равной 60%. После 48 ч вращения шаровой мельницы полученную композицию выгружали и определяли массовую долю нелетучих компонентов согласно ГОСТ 31939-2012 “Материалы лакокрасочные. Определение массовой доли нелетучих веществ”.

Краевой угол смачивания на поверхности покрытий был определен с использованием прибора гониометр ЛК-1. Твердость покрытий была определена на маятниковом приборе типа ТМЛ с маятником Персоза согласно ГОСТ Р 52166-2003 “Материалы лакокрасочные. Определение твердости покрытия по времени уменьшения амплитуды колебаний маятника”. Адгезия покрытия к металлу определялась методом решетчатых надрезов с помощью адгезиметра-решетка “Константа АР” согласно ГОСТ 31149-2014 “Материалы лакокрасочные. Определение адгезии методом решетчатого надреза”. Размер решетки составил 3×3 мм при толщине покрытий от 121 до 250 мкм. Прочность покрытия, нанесенного на алюминиевую пластину ($100 \times 100 \times 1.5$ мм) при ударе определяли с помощью прибора У-1А согласно ГОСТ 4765-73 “Материалы лакокрасочные. Метод определения прочности при ударе”. Эластичность покрытия, нанесенного на алюминиевую ленту размером $20 \times 150 \times 0.2$ мм, при изгибе вокруг цилиндрического стресса определена согласно ГОСТ 6806-73 “Материалы лакокрасочные. Метод определения эластичности пленки при изгибе”.

Электронная микрофотография частиц SiO_2 была получена с использованием сканирующего электронного микроскопа Phenom XLG2 (ThermoFisher Scientific).

Кривые термогравиметрического анализа (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) были сняты на установке синхронного термоанализатора Netzsch STA 429 CD в интервале температур $40\text{--}650^\circ\text{C}$. Квадрупольный масс-спектрометр QMS 403 C (Netzsch) был использован для анализа продуктов деструкции.

Для проверки коррозионной стойкости защитных покрытий **2, 5 и 10** (табл. 1) были проведены электрохимические испытания с использовани-

Таблица 1. Состав и условия отверждения покрытий 1–12

Состав	Полимерная матрица	Мас. % полимерной матрицы	Наполнители	Мас. % наполнителей	Отвердитель	Мас. % отвердителя	Условия отверждения*
1а	1) ST-3000 2) Экан-3	1) 55 2) 5	1) Мусковит 2) TiO ₂	1) 35 2) 5	ПЭА	20	КТ
1б						25	
1в						30	
1г						35	
1д						40	
1е						45	
1ж						50	
1з					1) ПЭА 2) ПЭПА	1) 35 2) 8	80°С
1и					ИФДА	28	
1к					1) ИФДА 2) ПЭА	1) 20 2) 20	
1л	1) ИФДА 2) ПЭА	1) 20 2) 20					
2	1) ST-3000 2) Экан-3	1) 55 2) 5	1) Мусковит 2) TiO ₂ 3) изм. гранит	1) 30 2) 5 3) 5	ПЭА	40	КТ
3	1) ST-3000 2) Экан-3	1) 55 2) 5	1) Мусковит 2) TiO ₂ 3) изм. гранит	1) 25 2) 5 3) 10			
4	1) ST-3000 2) Экан-3	1) 45.8 2) 4.2	1) Мусковит 2) TiO ₂ 3) SiO ₂	1) 35 2) 5 3) 10			
5	1) ST-3000 2) Экан-3	1) 55 2) 5	1) Мусковит 2) TiO ₂ 3) SiO ₂	1) 15 2) 5 3) 20			
6	1) ST-3000 2) Экан-3	1) 55 2) 5	1) Мусковит 2) TiO ₂ 3) SiO ₂	1) 25 2) 5 3) 10			
7	1) ST-3000 2) ЭС-40	1) 90 2) 10	—	—			
8	1) ST-3000 2) ЭТС-40	1) 80 2) 20	—	—			
9	1) ST-3000 2) ЭТС-40	1) 70 2) 30	—	—			
10	1) ST-3000 2) ЭТС-40	1) 58.5 2) 6.5	1) Мусковит 2) TiO ₂	1) 30 2) 5			
11	1) ST-3000 2) ЭТС-40	1) 52 2) 13	1) Мусковит 2) TiO ₂	1) 30 2) 5			
12	1) ST-3000 2) ЭТС-40	1) 45 2) 20	1) Мусковит 2) TiO ₂	1) 30 2) 5			

* КТ — комнатная температура.

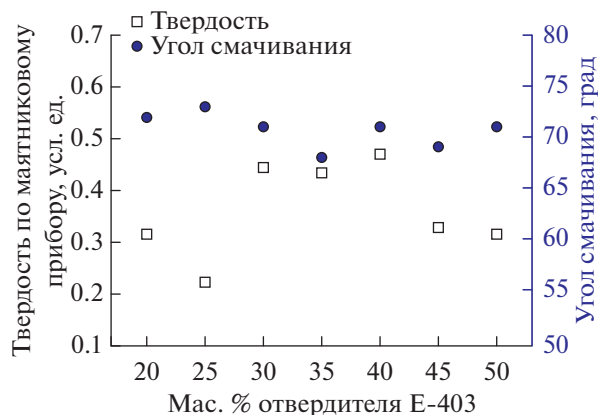


Рис. 1. Зависимость значений твердости (7 сут после нанесения) и краевого угла смачивания от количества ПЭА (мас. %) покрытий **1а–1ж**.

ем методов потенциодинамической поляризации и импедансной спектроскопии. Потенциодинамические поляризационные кривые и спектры импеданса регистрировали в трехэлектродной электрохимической ячейке, подключенной к потенциостату Р-8S (“Electrochemical Instruments”) или к импедансметру Z-1500J (“Electrochemical Instruments”). Электрохимическая ячейка представляла собой стеклянную трубку цилиндрической формы с внутренним диаметром 3 см, которая была наклеена торцевой стороной на поверхность покрытия, нанесенного на стальную пластину (сталь 08ПС, $50 \times 85 \times 2$ мм). Точно такая же стеклянная трубка была наклеена и на стальную пластину без покрытия. Образовавшееся при этом “дно” цилиндра, являлось рабочим электродом, площадь которого составляла 7.1 см^2 . Вспомогательный электрод — платиновая проволока и электрод сравнения — серебряная проволока, располагались в цилиндре, не соприкасаясь с его “дном”. В качестве электролита использовался 3% раствор NaCl.

Измерение электрохимических параметров при скорости развертки потенциала 10 мВ/с в диапазоне потенциалов $-1-0 \text{ В}$ проводили 1 раз в неделю в течение трех месяцев при постоянной выдержке поверхности покрытий в 3% растворе NaCl. Перед началом измерений в потенциодинамическом режиме проводили измерение потенциала рабочего электрода при разомкнутой электрической цепи в течение 200 с.

Для определения тока коррозии (I_k) и потенциала коррозии (E_k) экстраполировали линейные участки катодной и анодной поляризационных кривых до их пересечения. Поляризационные кривые были построены в полулогарифмических координатах ($\lg I-E$). Координаты точки пересе-

чения линейных участков поляризационных кривых соответствуют на оси абсцисс — потенциалу коррозии, а на оси ординат — плотности тока коррозии [20].

Эффективность ингибиторной защиты покрытий (θ) была рассчитана по формуле [21, 22]:

$$\theta = (I_0 - I/I_0) \times 100\%,$$

где I_0 — ток коррозии стальной пластины без покрытия, I — ток коррозии стальной пластины с покрытием (составы **2**, **5** и **10**).

Измерение импеданса стальных пластин с покрытием проводились в диапазоне частот от 0.01 Гц до 3 МГц при определенном значении потенциала коррозии. Расчет элементов эквивалентной схемы при аппроксимации экспериментальных импедансов покрытий **5** и **10** проводился в программе ZView.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе было изучено влияние количества добавленного отвердителя ПЭА на значения твердости и краевого угла смачивания состава **1** на основе циклоалифатической эпоксидной смолы, модифицированной эпоксидным каучуком с наполнителями (слюда-мусковит, TiO_2). Количество добавляемого отвердителя варьировалось в диапазоне от 20 до 50 мас. % (составы **1а–1ж**, табл. 1). Было обнаружено, что значения краевого угла смачивания слабо зависят от количества отвердителя и варьируются в узком диапазоне $68^\circ-73^\circ$ (рис. 1). Однако количество введенного отвердителя ПЭА оказывало существенное влияние на значения твердости покрытия. Наиболее высокие значения твердости покрытий (>0.4 усл. ед.) были достигнуты при введении 30–40 мас. % ПЭА. В остальных случаях наблюдался замедленный процесс отверждения, как в случае пониженного содержания отвердителя (≤ 30 мас. %), так и в его избытке (≥ 45 мас. %). Таким образом, в дальнейшем 40 мас. % отвердителя ПЭА было выбрано как наиболее оптимальное количество.

На втором этапе было исследовано влияние состава отвердителя и условий отверждения на физико-механические свойства покрытия **1**. В качестве отвердителей были использованы: ПЭА (состав **1д**), смесь ПЭА с ПЭПА (состав **1з**), ИФДА (состав **1и**), смесь ПЭА с ИФДА (составы **1к** и **1л**). Как можно заметить (табл. 2), природа отвердителя оказывает существенное влияние на физико-механические свойства покрытия **1**. Использование ИФДА в качестве отвердителя или соотвердителя приводило к незначительному увеличению краевого угла смачивания, улучшению прочности при ударе (составы **1и** и **1к**), но су-

Таблица 2. Некоторые физико-механические свойства разработанных составов на основе циклоалифатической эпоксидной матрицы

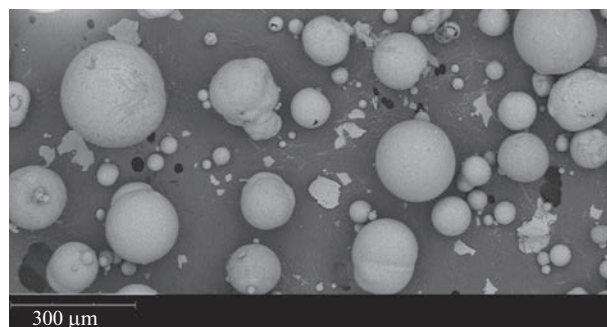
Состав	Твердость по маятниковому прибору, усл. ед.	Угол смачивания, °	Адгезия, (решетчатый надрез), балл	Прочность при ударе, см	Прочность при изгибе, мм
1д	0.62	71	1	35	<1
1з	0.55	59	0	50	10
1и	0.76	74	1	40	>20
1к	0.60	76	1	40	>20
1л	0.62	74	1	25	20
2	0.60	65	0	50	5
3	0.61	76	2	50	3
4	0.45	70	1	25	20
5	0.40	81	1	50	1
6	0.62	67	1	35	<1
10	0.47	72	1	40	>20
11	0.29	70	1	30	>20
12	0.21	66	1	40	1

существенному ухудшению прочности при изгибе. Максимальную прочность при изгибе (<1 мм) удалось достигнуть только с использованием в качестве отвердителя ПЭА. Было обнаружено, что краевой угол смачивания слабо зависит от условий отверждения за исключением состава **1з** (59°), в котором в качестве соотвердителя использовался ПЭПА.

Далее нами было изучено влияние добавок, таких как измельченный гранит (гранитная пыль) (составы **2** и **3**) и микросферы SiO_2 (составы **4–6**) на физико-механические свойства покрытий. Было обнаружено, что введение 5 и 10 мас. % измельченного гранита приводит к существенному увеличению прочности покрытия при ударе (50 см), однако наблюдалось небольшое ухудшение прочности при изгибе (с 1 до 5 мм). Введение SiO_2 микросфер со средним диаметром 150 мкм (рис. 2) в состав покрытия за счет снижения содержания полимерной матрицы (состав **4**) привело к уменьшению показателей твердости, прочности при ударе и изгибе. Введение 20 мас. % микросфер SiO_2 (состав **5**) за счет снижения содержания слюды-мусковита привело к существенному увеличению краевого угла смачивания (81°) и прочности при ударе (50 см). При этом значение прочности при изгибе практически не изменилось по сравнению с составом **1д**.

На следующем этапе в состав циклоалифатической эпоксидной матрицы в качестве органического модификатора были введены олигоэтоксисилоксаны (ЭТС-40) при мас. соотношении 90 : 10 (состав **7**); 80 : 20 (состав **8**) и 70 : 30 (состав **9**)

вместо эпоксидного каучука. Было обнаружено, что введение ЭТС-40 приводит к существенному изменению краевого угла смачивания и твердости покрытий (рис. 3). Минимальное значение краевого угла смачивания, равное 32°, удалось достигнуть при соотношении связующих 90 : 10 (состав **7**). С увеличением содержания ЭТС-40 наблюдалось возрастание краевого угла смачивания (рис. 3) и уменьшение значений твердости: 0.47 (состав **7**), 0.29 (состав **8**) и 0.16 (состав **9**). При введении в данные составы наполнителей (составы **10–12**) – слюды-мусковита (30 мас. %) и TiO_2 (5 мас. %) наблюдалось существенное возрастание краевого угла смачивания по сравнению с составами без наполнителей (табл. 2). При этом значения твердости покрытий практически не изменились (табл. 2). Покрытия с ЭТС-40 характе-

**Рис. 2.** Электронная микрофотография SiO_2 микросфер.

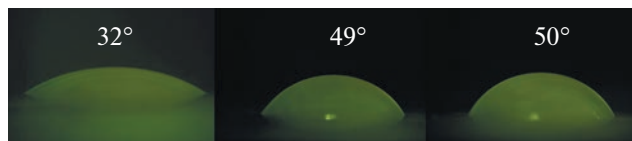


Рис. 3. Значения краевого угла смачивания на поверхности покрытий (а) 7; (б) 8; (в) 9.

ризируются средней прочностью к удару (30–40 см), но низкой прочностью при изгибе (>20 мм).

Таким образом, на основании полученных данных были выбраны составы **1д**, **2**, **5** и **10** для дальнейшего изучения их термической устойчивости и антикоррозионных свойств.

Термический анализ показал, что начало потери массы покрытий вне зависимости от состава наступает сразу после 200°C , что, вероятно, связано с деструкцией циклоалифатической эпоксидной матрицы. Характер термической деструкции составов **1д**, **2**, **5** и **10** схож друг с другом (рис. 4а). На ТГ кривых можно выделить три отдельные стадии потери массы в интервале температур 200–320, 320–430 и $430\text{--}600^{\circ}\text{C}$. ДСК кривые (рис. 4б) характеризуются заметными уширенными экзотермическими эффектами в интервале температур $189\text{--}293^{\circ}\text{C}$ и сильными экзотермическими эффектами с максимумами в области $448\text{--}463^{\circ}\text{C}$. Наиболее сильный экзотермический эффект был зафиксирован в случае состава **5**, где в качестве добавки были использованы SiO_2 микросферы. На последней стадии в интервале температур $430\text{--}600^{\circ}\text{C}$ с помощью масс-спектрометрического детектора было зафиксировано сильное выделение воды и углекислого газа в качестве основных продуктов деструкции.

Электрохимические коррозионные испытания стальных пластин с покрытиями **2**, **5** и **10** в 3%-ном растворе NaCl в течение 3 мес. показали наличие тока коррозии (рис. 5, табл. 3). Наименьший ток коррозии показала пластина с покрытием **2** (рис. 5). Важно отметить, что после 7 суток испытаний ток коррозии не удалось зафиксировать вследствие достаточно высокой антикоррозионной защиты покрытия **2**. После 3-х месяцев испытаний величина плотности тока коррозии не превышала 2×10^{-11} А/см². Вероятно, наличие в составе покрытия измельченного гранита в качестве наполнителя и эпоксикаучук-эпоксидной матрицы способствует образованию более плотной структуры и увеличению коррозионной устойчивости покрытия (рис. 6).

В случае пластины без покрытия и пластины с составом **10**, где в качестве органического модификатора использовалась смесь олигоэтоксисилоксанов, был зафиксирован наибольший ток коррозии (рис. 5в, табл. 3). При этом, после третьего месяца испытания пластины с составом **10** было зарегистрировано некоторое уменьшение величины плотности тока коррозии с 2×10^{-5} до 1×10^{-6} А/см². По-видимому, образование пленки из продукта коррозии — $\text{Fe}(\text{OH})_3$ под покрытием и на его поверхности временно снижает скорость коррозии (рис. 6) [23].

Введение в состав покрытия **5** SiO_2 микросфер в качестве наполнителя не способствует усилению антикоррозионной защиты. По силе антикоррозионной защиты покрытие **5** занимает промежуточное положение между покрытиями **2** и **10** (табл. 3, рис. 6).

Тип антикоррозионной защиты можно определить по значению потенциала коррозии (E_k).

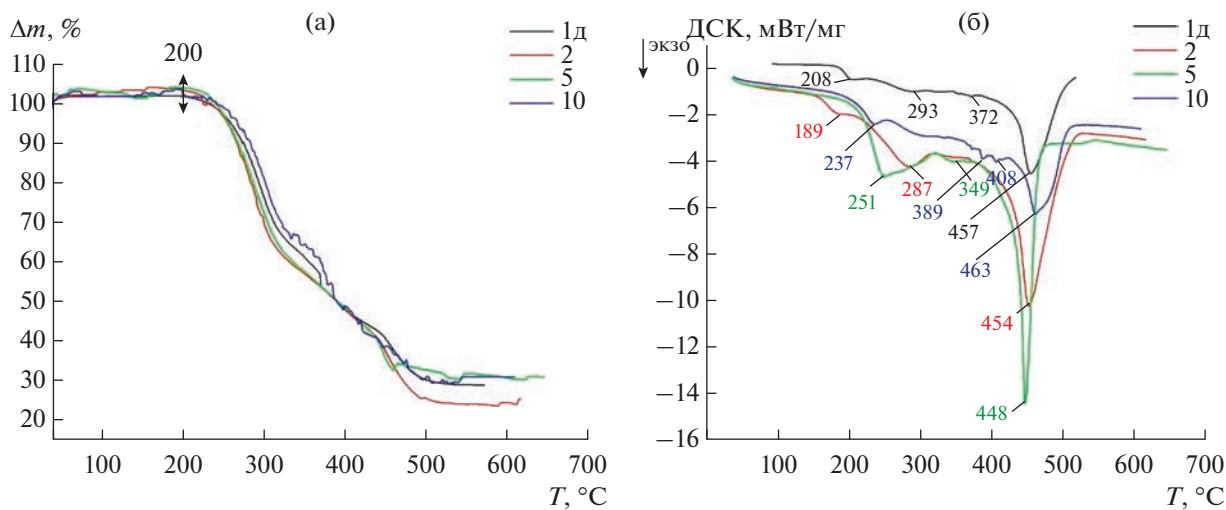


Рис. 4. ТГ (а) и ДСК (б) кривые покрытий **1д**, **2**, **5** и **10**.

Повышение потенциала коррозии стальных пластин с покрытиями **2** и **5** в течение 3 мес испытаний, в отличие от пластины без покрытия свидетельствует об анодной защите этих покрытий (табл. 3).

Образование гидроксидной пленки на поверхности покрытия **10** и под ним, определяет потенциал коррозии (-810 мВ), приближенный к потенциалу коррозии пластины без покрытия (-860 мВ).

Импеданс покрытия **2** не удалось зафиксировать в течение 3 мес. испытаний из-за достаточно высокого сопротивления покрытия, превышающего входное сопротивление регистрируемого прибора. Импеданс покрытий **5** и **10** представлен на рис. 8.

В случае, когда коррозионный раствор через дефекты проникает внутрь покрытия и образует границу раздела раствор-металл, для моделирования импеданса электролитической системы используется эквивалентная электрическая схема с двумя постоянными времени [24], представленная на рис. 7.

Элементы СРЕ с постоянной фазой, аппроксимирующие поведение емкости с распределенными параметрами, используются из-за неоднородности и пористости поверхности образцов. При замене емкости на элемент СРЕ центр полуокружности на годографе импеданса смещается ниже оси абсцисс. Элемент СРЕ характеризуется двумя параметрами: фактором пропорциональности СРЕ-Т и экспоненциальным показателем СРЕ-Р. При СРЕ-Р равном единице импеданс элемента с постоянной фазой эквивалентен импедансу конденсатора.

Сопротивление покрытия R_c и сопротивление переноса заряда R_{ct} снижаются с увеличением доступности металла для коррозионно-активных веществ. Увеличение доступности металла может быть обусловлено прохождением электролита внутрь матрицы покрытия [25], нарушением его целостности, а также повреждением адгезионных связей между покрытием и подложкой [24]. Более низкое значение R_c , R_{ct} свидетельствует о том, что коррозионно-активные ионы проходят через покрытие с меньшими препятствиями, обуславливая таким образом более высокую скорость коррозии [26].

Величина модуля импеданса на низких частотах, стремящаяся к сумме R_c и R_{ct} , используется для количественной оценки стойкости покрытия. R_c определяет ширину высокочастотной дуги годографа импеданса, R_{ct} — низкочастотной. Из полученных на основании импедансометрии результатов (табл. 4) можно сделать вывод, что за-

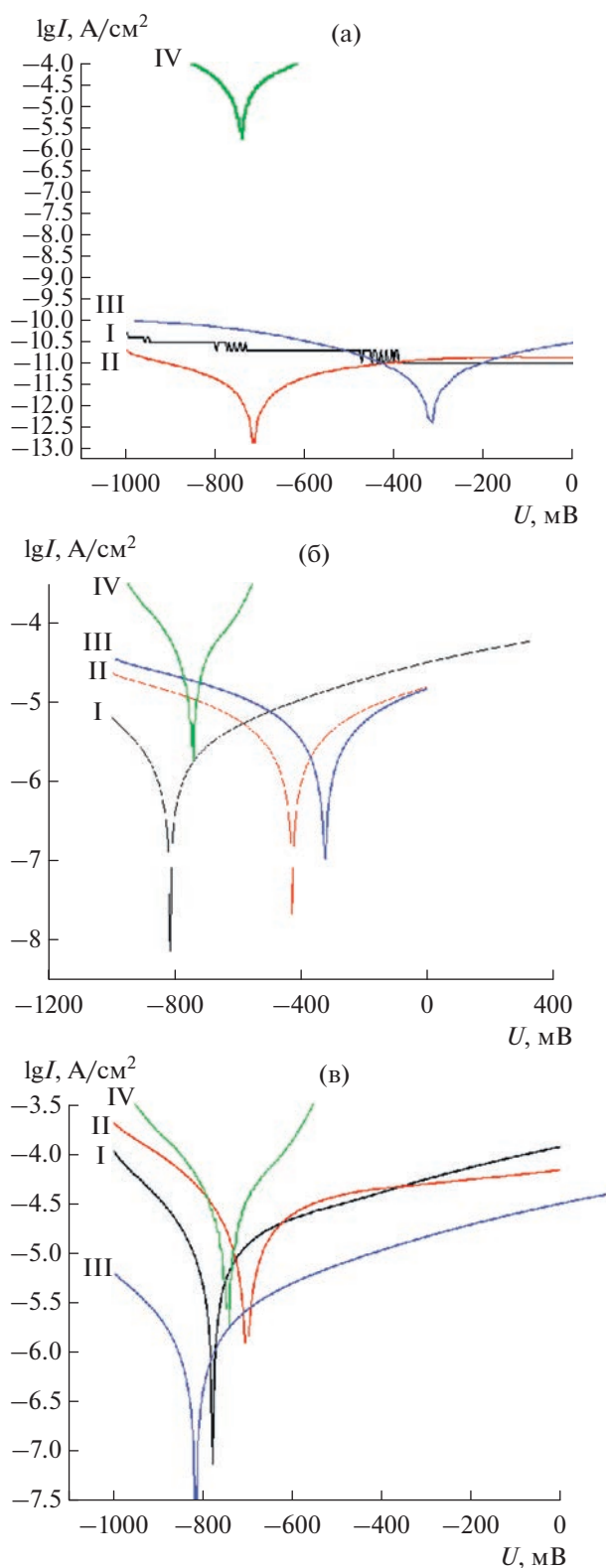


Рис. 5. Потенциодинамические поляризационные кривые стальных пластин с покрытием **2** (а) **5** (б) и **10** (в) после 7 (I), 60 (II) и 90 (III) суток выдержки в 3% растворе NaCl и стальной пластины без покрытия после выдержки в 3% растворе NaCl в течение суток (IV).

Таблица 3. Электрохимические параметры стальных пластин с покрытиями **2**, **5** и **10** после выдержки покрытий в 3% растворе NaCl в течение 7, 60 и 90 сут, и стальной пластины без покрытия после ее выдержки в 3%-ном растворе NaCl в течение суток

Покрытие	E_K , мВ			I_K , А/см ²			Эффективность ингибиторной защиты, %		
	Период воздействия, сутки								
	7	60	90	7	60	90	7	60	90
Пластина без покрытия*	−860	—	—	6.5×10^{-5}	—	—	—	—	—
2	—	−710	−510	—	1.8×10^{-12}	2×10^{-11}	—	99.99	99.99
5	−800	−400	−350	1×10^{-6}	2.5×10^{-6}	3×10^{-6}	98	96	95
10	−780	−700	−810	5×10^{-6}	2×10^{-5}	1×10^{-6}	92	69	98

* Измерение электрохимических параметров стальной пластины без покрытия проводилось после ее выдержки в 3% растворе NaCl в течение суток.

Таблица 4. Значения параметров элементов эквивалентной схемы с учетом аппроксимации экспериментальных импедансов для покрытий **5** и **10**

Состав	R_s , Ом	R_c , Ом	CPEc-T	CPEc-P	R_{ct} , Ом	CPEdl-T	CPEdl-P
5	67.66	2839	5.7437E–08	0.82687	1E20	0.0079322	0.46808
10	22.83	191.6	3.7376E–06	0.57791	325	0.0039799	0.5966

щитные свойства покрытия **5** значительно выше, чем покрытия **10**.

Таким образом, электрохимические испытания показали, что антикоррозионная защита разработанных покрытий **2**, **5** и **10** усиливается в ряду: **10** < **5** < **2**.

Полученные результаты хорошо согласуются с результатами натурных испытаний пластин на открытой площадке в условиях влажного тропического климата (СР Вьетнам, г. Ханой). Так, по-

крытие состава **1д** на основе циклоалифатической эпоксидной матрицы, модифицированной эпоксидным каучуком, с наполнителями (слюда-мусковит, TiO₂) показало высокую устойчивость к атмосферной коррозии. В течение более 6 месяцев экспозиции на поверхности покрытия **1д** следов коррозии не было зафиксировано за исключением небольших участков по краю пластин (краевой эффект). При этом в случае состава **10** коррозия развивалась значительно активнее. Так, после 4 мес. экспозиции по всей поверхности

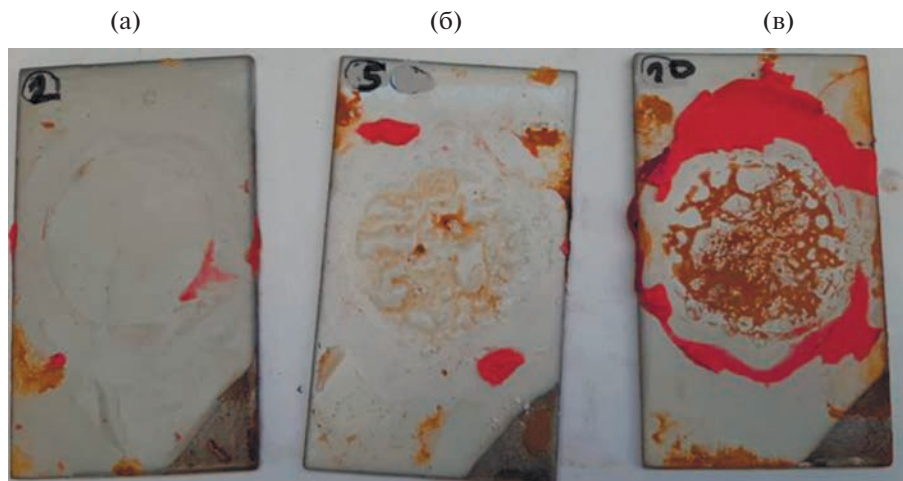


Рис. 6. Фотография стальных пластин с покрытиями **2** (а), **5** (б) и **10** (в) после электрохимических испытаний.

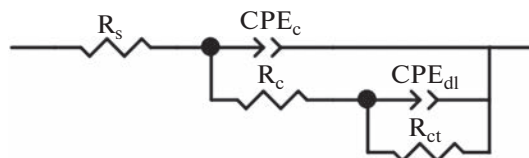


Рис. 7. Эквивалентная электрическая схема, где R_s — сопротивление электролита, R_c — сопротивление слоя, образуемого покрытием, R_{ct} — сопротивление переноса заряда в окислительно-восстановительных реакциях на границе металл-электролит, CPE_c — емкость покрытия и CPE_{dl} — емкость двойного слоя на границе металл-электролит.

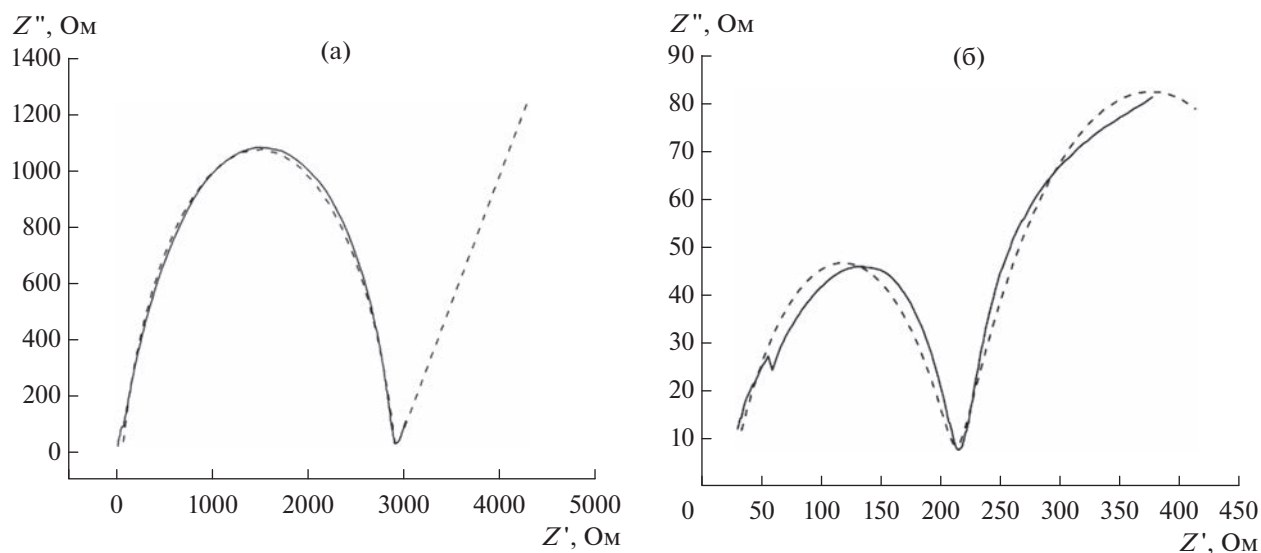


Рис. 8. Импеданс покрытия **5** (а) и **10** (б). Сплошная линия — экспериментальный импеданс. Пунктирная линия — аппроксимация импеданса в программе ZView.

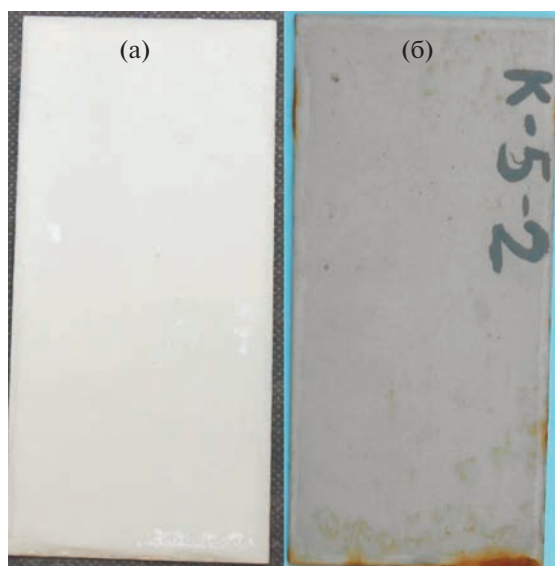


Рис. 9. Внешний вид покрытий **1д** (а) и **10** (б) после экспозиции в течение 6 (а) и 4 (б) месяцев на открытом испытательном стенде (Ханой, СР Вьетнам).

пластины с составом **10** наблюдалось образование точечной коррозии. Особенно сильно коррозия развивалась по краю пластины в результате частичного отслоения покрытия от подложки.

4. ВЫВОДЫ

Таким образом, изучено влияние природы отвердителя, условий отверждения, органических модификаторов (эпоксидный каучук, ЭТС-40), неорганических добавок (слюда-мусковит, TiO_2 , SiO_2 микросферы, измельченный гранит) на физико-механические свойства, термическую устойчивость и антикоррозионные свойства покрытий на основе циклоалифатической матрицы. Полиэфирамин (30–40 мас. %) является оптимальным отвердителем, который обеспечивает высокую твердость и прочность при изгибе покрытиям на основе циклоалифатической матрицы. Введение дополнительных наполнителей, таких как SiO_2 микросферы (20 мас. %) и измельченный гранит (5, 10 мас. %), приводило к

увеличению прочности при ударе (50 см), но небольшому ухудшению показателя прочности при изгибе. Кроме того, введение 20 мас. % SiO_2 микросфер способствовало повышению гидрофобных свойств поверхности.

Замена эпоксидного каучука на ЭТС-40 привела к существенному уменьшению краевого угла смачивания (до 32° , без наполнителей). Однако введение наполнителей (слюда-мусковит, TiO_2) привело к повышению гидрофобности (62° – 68°). По сравнению с составами, содержащими эпоксидный каучук, существенно уменьшилась твердость и прочность при изгибе.

Состав наполнителей и органических модификаторов не оказывает существенного влияния на характер термической деструкции, которая наступает около 200°C . Во всех случаях термическая деструкция сопровождается сильными экзотермическими эффектами в области температур 448–463 $^\circ\text{C}$.

Электрохимические и натурные испытания показали, что замена органического модификатора эпоксидного каучука на смесь олигоэтоксисилоксанов приводит к значительному ухудшению антикоррозионных свойств. Антикоррозионная защита разработанных покрытий **2**, **5** и **10** усиливается в ряду: **10** < **5** < **2**.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии силикатов РАН при поддержке Минобрнауки России (тема № 0081-2022-0005). Натурные испытания покрытий были выполнены в Совместном Российско-Вьетнамском Тропическом научно-исследовательском и технологическом центре (Тропический центр) в рамках проекта Эколан Т-1.14-2020.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Коллектив авторов выражает благодарность сотруднику ИХС РАН В.И. Алексееву за участие и помощь в проведении эксперимента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sorensen P.A., Kiil S., Dam-Johansen K. et al.* // J. Coat. Technol. Res. 2009. V. 6. P. 135–176.
2. *Кочина Т.А., Кондратенко Ю.А., Шилова О.А. и др.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2022. Т. 58. № 1. С. 86–112.
3. *Turner G.P.A.* Introduction to Paint Chemistry and Principles of Paint Technology. N.Y.: Chapman & Hall, 1988.
4. *Kalendova A.* // Anti-corros. Meth. Mater. 1998. V. 45. P. 344–349.
5. *Gimeno M.J., Chamorro S., March R. et al.* // Prog. Org. Coat. 2014. V. 77. P. 2024–2030.
6. *Ahmed N.M., Abdel-Fatah H.T.M.* Chapter 15. Study on the Anticorrosive Behavior of New Hygiene Structured Pigment Based on Waste Core and Nano Shell in Alkyd Paints / In: Developments in Corrosion Protection // IntechOpen, London, United Kingdom, 2014.
7. *Johnson J.A., Heidenreich J.J., Mantz R.A. et al.* // Prog. Org. Coat. 2003. V. 47. P. 432–442.
8. *Touazi Y., Abdi A., Leshaf A. et al.* // Prog. Org. Coat. 2020. V. 139. Article № 105458.
9. *Михайлов М.М., Соколовский А.Н.* // Изв. высш. уч. завед. Физика. 2007. Т. 50. № 7. С. 90–92.
10. *Gerasimova L.G., Maslova M.V., Shchukina E.S.* // Materials. 2021. V. 14. Article № 3369.
11. *Кочина Т.А., Буслаев Г.С., Кондратенко Ю.А.* // ФХС. 2020. Т. 46. № 1. С. 27–43.
12. *Солдатов М.А., Шереметьева Н.А., Калинина А.А. и др.* // Изв. АН. Сер. Хим. 2014. № 1 С. 267–272.
13. *Givenchy E., Amigoni S., Martin C. et al.* // Langmuir. 2009. V. 25. P. 6448–6453.
14. *Lin B., Zhou S.* // Prog. Org. Coat. 2017. V. 106. P. 145–154.
15. *Batane P.B., Jagtap R.N.* // Colloid Interface Sci. Commun. 2021. V. 43. Article № 100444.
16. *Васнев В.А., Измайлов Б.А., Баранов О.В. и др.* // Патент РФ 2531818. Заявл. 07.12.2011. Оpubл. 27.10.2014 Бюл. № 30.
17. *Дирдорф А., Либс Х., Вакер А. и др.* // Патент РФ 2006128576. Заявл. 16.12.2004. Оpubл. 21.07.2005.
18. *Chojnowski J., Slomkowski S., Fortuniak W. et al.* // J. Inorg. Organomet. Polym. 2020. V. 30. P. 56–68.
19. *Кондратенко Ю.А., Голубева Н.К., Иванова А.Г. и др.* // ЖПХ. 2021. Т. 94. № 10–11. С. 1309–1319.
20. *Mattsson E.* Basic Corrosion Technology for Scientists and Engineers. Ellis Horwood, 1989. 193 p.
21. *Маттссон Э.* Электрохимическая коррозия / пер. со швед. под ред. Колотыркина Я.М. М.: Металлургия, 1991. 158 с.
22. *Семенова И.В., Флорианович Г.М., Хорошилов А.В.* Коррозия и защита от коррозии / Под ред. Семеновой И.В. М.: Физматлит, 2002. 336 с.
23. *Tamura H.* // Corrosion Science. 2008. V. 50. P. 1872–1883.
24. *Bahreman F., Shahrabi T., Ramezanzadeh B.* // J. Hazard. Mater. 2021. V. 403. Article № 123722.
25. *Deyab M.A., El Bali B., Mohsen Q. et al.* // Sci. Rep. 2021. V. 11. Article № 8182.
26. *Chhetri S., Samanta P., Murmu N. et al.* // J. Compos. Sci. 2019. V. 3. Article № 11.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ЗАЩИТЫ МАТЕРИАЛОВ

УДК 541.124:542.952.6:547.313

АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫЕ И КОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ СПЛАВА ОЛОВО–НИКЕЛЬ

© 2023 г. А. В. Пянко^{1,*}, О. А. Алисиенок¹, А. В. Поспелов¹, Е. Ф. Чернявская¹, А. А. Черник¹

¹Белорусский государственный технологический университет,
ул. Свердлова, 13а, Минск, 220006 Беларусь

*e-mail: hanna.pianka@mail.ru

Поступила в редакцию 28.04.2022 г.

После доработки 11.05.2022 г.

Принята к публикации 25.05.2022 г.

Получены композиционные электрохимические покрытия на основе сплава олово–никель с композитом типа “ядро SiO_2 –оболочка TiO_2 ”. Изучены коррозионные свойства покрытий в 3% растворе хлорида натрия. Изучены антибактериальные свойства покрытий по отношению к штаммам *Escherichia coli* ATCC 8739 и *Staphylococcus aureus* ATCC 6538. Установлено, что для придания поверхности антибактериальных свойств минимальная концентрация композита в электролите должна составлять 4 г/дм³.

Ключевые слова: композиционные электрохимические покрытия, сплав олово–никель, композит “ядро SiO_2 –оболочка TiO_2 ”, антибактериальность

DOI: 10.31857/S0044185623700274, **EDN:** SZQBWJ

ВВЕДЕНИЕ

Диоксид титана и композиты на его основе обладают ярко выраженными фотокаталитическими свойствами [1, 2]. В ряде исследований [3–13] установлено, что введение TiO_2 в состав электрохимических покрытий, придает поверхности повышенную коррозионную стойкость, твердость и антибактериальность. В работах [3, 4] показано влияние диоксида титана на антибактериальные свойства, химический и фазовый состав электрохимического сплава медь–олово. Установлено, что введение TiO_2 в состав электролита до 4 г/дм³ позволяет получать покрытия Cu–Sn, обладающие биоцидными свойствами, особенно в присутствии УФ-излучения. В ряде работ показано, что увеличение содержания диоксида титана приводит к повышению микротвердости цинковых [5] и Zn–Ni [6, 7] покрытий, а также к росту гидрофобных свойств и износостойкости никелевых [8–11] покрытий.

Сплав олово–никель и композиционные покрытия на его основе обладают совокупностью важных физико-химических свойств [12–18], например: твердостью, износостойкостью, коррозионной стойкостью, декоративностью, что позволяет таким покрытиям найти широкое приме-

нение в машиностроении, приборостроении и в ряде других областях промышленности.

Электрохимическое формирование сплава олово–никель возможно из комплексных электролитов. Фторидно-хлоридный электролит позволяет получать покрытия сплавом с содержанием олова 55–65 мас. % и никеля – 45–35 мас. %. Введение TiO_2 в электролит осаждения сплава олово–никель позволяет получать покрытия с повышенными антибактериальными свойствами по отношению к бактериям *S. aureus* и *E. coli*, обладающие микротвердостью до 439 HV и адгезией 0.65 МПа см^{–2} [13].

Композит “ядро SiO_2 –оболочка TiO_2 ” обладает высокой удельной поверхностью и фотокаталитической активностью [19]. Использование его в качестве инертной фазы в составе композиционных электрохимических покрытий позволяет улучшить физико-химические характеристики. Наличие такого композита в электролите уменьшает поляризуемость и смещает область осаждения сплава олово–никель в электроположительную сторону [20].

В данной работе приводятся результаты исследований физико-химических и антибактериальных свойств таких покрытий.

Таблица 1. Характеристика микроорганизмов, используемых для оценки антимикробных свойств

Штамм микроорганизма	Характеристика	Источник
1	2	3
<i>Escherichia coli</i> (<i>E. coli</i> ATCC 8739)	Грамотрицательные прямые палочки. Факультативные анаэробы. Оптимальная температура 37°C	Коллекция кафедры биотехнологии БГТУ
<i>Staphylococcus aureus</i> (<i>St. aureus</i> ATCC 6538)	Грамположительные неподвижные сферические клетки. Неспорообразующие. Факультативные анаэробы. Оптимальная температура 37°C	Коллекция кафедры биотехнологии БГТУ

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Сплав олово–никель и композиционные электрохимические покрытия на его основе осаждали на поверхность медной фольги из фторидно-хлоридного электролита, согласно методике [20] при температуре 70°C и плотности тока 1 А/дм². Толщина покрытий составляла 10 мкм. Концентрация композита “ядро SiO₂–оболочка TiO₂” в электролите осаждения композиционного электрохимического покрытия составляла 2–6 г/дм³.

Композит “ядро SiO₂/оболочка TiO₂” синтезировали в соответствии с методикой [19].

Шероховатость покрытий определяли профилографом-профилометром “Абрис ПМ7” при отсечке 0.8 мм.

Элементный состав покрытий определяли методом энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (EDX) с использованием системы химического микрорентгеноспектрального анализа EDX JED-2201.

Фазовый состав покрытий определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Siemens D5000. Съемку рентгенограмм проводили в диапазоне углов 2 θ = 5°–90° со скоростью 0.07 град/мин. Положение максимумов анализируемых линий измеряли с точностью до $\pm 0.05^\circ$.

Все электрохимические исследования проводили в трехэлектродной ячейке с помощью потенциостата Autolab PGSTAT 302N. Вспомогательный электрод – платина, электрод сравнения – хлорид-серебряный. Коррозионной средой являлся 3%-ный раствор NaCl. Потенциодинамические поляризационные кривые снимали после выдержки образцов в среде хлорида натрия в течение 15 мин для установления стационарного потенциала.

Для оценки антимикробных свойств покрытий использовали тест-культуры санитарно-показательных бактерий *Escherichia coli* ATCC 8739 и

Staphylococcus aureus ATCC 6538, описанные в табл. 1.

Антибактериальные свойства композиционных электрохимических покрытий определяли в соответствии с ISO 27447:2009 со следующими изменениями:

- 1) в физиологический раствор для лучшего смыва добавлен детергент Твин 40 (~0.01%),
- 2) время облучения УФ-светом снижено до 30 мин.

Для исследований использовали 2 идентичных образца, предварительно обработанных в растворе этанола под действием УФ-излучения в течение 2 ч. Образцы накрывали стерильными пленками и помещали на каждый образец клеточную суспензию с тест-бактериями объемом 0.2 мл.

Один из образцов, засеянных тест-бактериями, помещали под УФ-лампу и облучали при комнатной температуре в течение 30 мин, интенсивность ультрафиолетового излучения ~0.01 мВт/см². Другой образец помещали в стерильную чашку Петри и выдерживали в темноте в закрытой чашке при тех же условиях. По истечении времени образцы переносили из чашек в стерильные полиэтиленовые пакетики, вносили по 10 см³ физиологического раствора с добавлением Твин 40 (концентрация 0.01%) и выдерживали в течение ~10 мин для смыва тест-бактерий. Затем отбирали 0.1 см³ полученной жидкости и высевали методом Коха на питательный агар. Все манипуляции проводили с соблюдением правил асептики.

Засеянные чашки помещали в термостат, для инкубирования в течение 24 ч при температуре 30°C. Производили подсчет количества образовавшихся колоний в чашках и определяли концентрацию живых бактерий в смывной жидкости.

Оценку бактерицидной активности композиционных покрытий (способность обуславливать гибель клеток) оценивали с помощью фактора редукции (FR), который определяли по формуле:

$$FR = \lg(K_1/K_2), \quad (1)$$

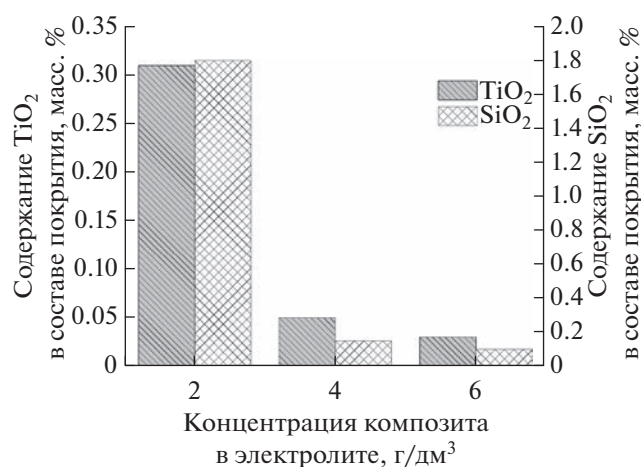


Рис. 1. Графическая зависимость содержания SiO₂ и TiO₂ в составе покрытий от концентрации композита “ядро SiO₂/оболочка TiO₂” в электролите, полученная по результатам энерго-дисперсионного анализа.

где K_1 — концентрация жизнеспособных клеток в питательной среде с исследуемым покрытием без УФ-излучения, КОЕ/см³; K_2 — концентрация жизнеспособных клеток в питательной среде с исследуемым покрытием с УФ-излучением, КОЕ/см³.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены результаты энерго-дисперсионного анализа по содержанию SiO₂ и TiO₂ в зависимости от концентрации композита в электролите. Как для SiO₂, так и для TiO₂ наблюдается экстремальная зависимость с максимумом при концентрации композита в электролите 2 г/дм³. При этом содержание SiO₂ и TiO₂ в покрытии составляло 1.8 и 0.31 мас. %, соответственно. Дальнейшее увеличение концентрации композита в электролите до 6 г/дм³ приводит к уменьшению количества SiO₂ и TiO₂ в покрытии до 0.1 и 0.03 мас. % соответственно.

Шероховатость покрытий является одним из основных параметров, определяющих внешний вид, а также другие физико-химические и механические свойства. Как следует из рис. 2 увеличение содержания композита в электролите приводит к получению покрытий с повышенной шероховатостью: показатель R_a увеличивается с 0.254 до 2.469 мкм при концентрации композита “ядро SiO₂—оболочка TiO₂” в электролите 6 г/дм³, а показатели R_z и R_{max} до 6.45 и 16.70 мкм соответственно. Такой рост показателей шероховатости обусловлен включением в состав покрытия частиц композита большего размера.

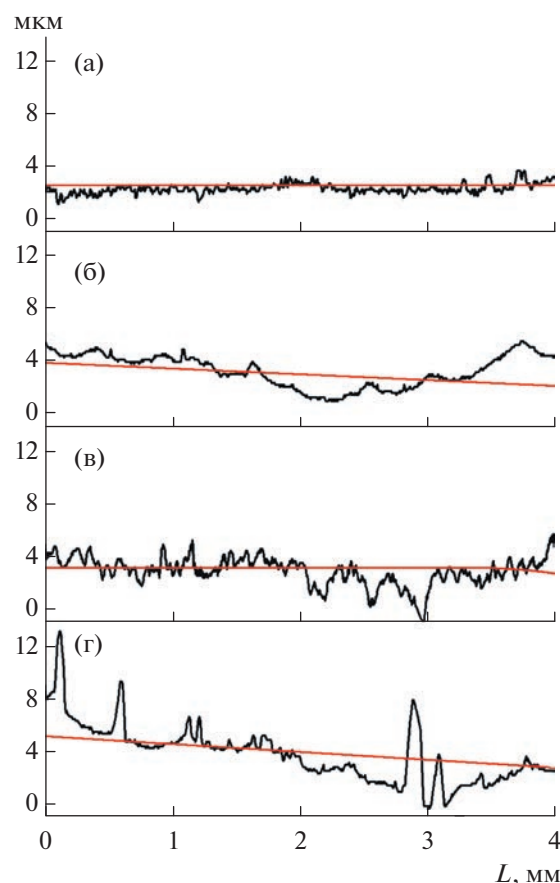


Рис. 2. Профилограммы поверхности покрытий Sn—Ni с различным содержанием композита “ядро SiO₂/оболочка TiO₂” в электролите (г/дм³): (а) 0; (б) 2; (в) 4; (г) 6.

На рис. 3 представлены поляризационные кривые катодного и анодного процесса коррозии композиционного покрытия на основе сплава олово—никель в 3% растворе NaCl. Сводные данные коррозионных параметров представлены в табл. 2. Потенциал начала коррозии в 3%-ном растворе NaCl для сплава олово—никель составил 0.09 В. Увеличение содержания композита в электролите до 6 г/дм³ приводит к сдвигу потенциала начала коррозии в электроотрицательную сторону до 0.02 В. Это указывает на депассивацию поверхности. Минимальный ток коррозии наблюдается для покрытия с содержанием композита в электролите “ядро SiO₂—оболочка TiO₂” в количестве 2 г/дм³ и составляет 6.94×10^{-9} А/см². Дальнейшее повышение концентрации композита в электролите до 6 г/дм³ приводит к увеличению значений токов коррозии до 1.93×10^{-8} А/см². Это, по всей видимости, связано с изменением фазового состава покрытий (рис. 4), повышенной напряженностью и растрескиванием покрытий [20].

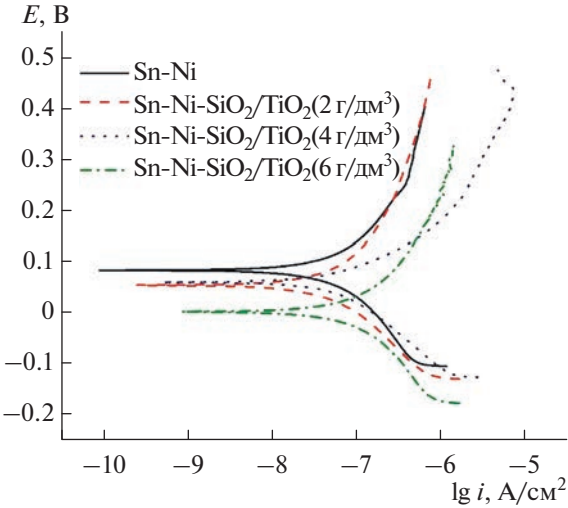


Рис. 3. Потенциодинамические поляризационные кривые катодного и анодного процесса коррозии на поверхности композиционных покрытий в 3% растворе NaCl. Скорость развертки потенциала 1 мВ/с.

При отсутствии композита “ядро SiO_2 /оболочка TiO_2 ” в электролите на рентгенограмме (рис. 4) присутствует интенсивный пик при $2\theta = 80^\circ$, который характерен для металлического олова. Для покрытий, содержащих в составе электролита осаждения композит, данный пик отсутствует. При увеличении содержания “ядро SiO_2 /оболочка TiO_2 ” в электролите происходит изменение интенсивности основного метастабильного пика NiSn. Предположительно, это связано с небольшим изменением содержания олова, связанного с изменением растворимости [12].

Первичные данные в виде диаграмм Боде, полученных при бестоковом потенциале рабочего электрода (рис. 5а, 5б), показывают, что присутствие композита “ядро SiO_2 —оболочка TiO_2 ” приводит к снижению модуля импеданса межфазной

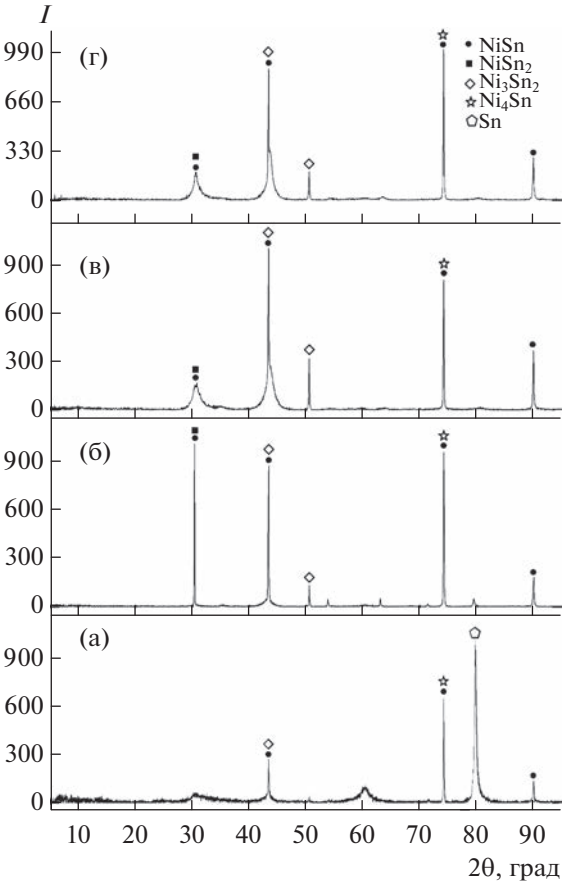


Рис. 4. Рентгенограммы электрохимических покрытий олово-никель с различным содержанием композита “ядро SiO_2 /оболочка TiO_2 ” в электролите (г/дм³): (а) 0; (б) 2; (в) 4; (г) 6.

границы во всем частотном диапазоне при увеличении концентрации композита в составе электролита. При этом наблюдается смещение в область низких частот участка импеданса, характеризующего электрохимическую реакцию на электроде.

Таблица 2. Характеристики коррозионного процесса композиционных покрытий на основе сплава Sn–Ni, полученные из анализа потенциодинамических поляризационных кривых

КЭП Sn–Ni. Концентрация композита “ядро SiO_2 /оболочка TiO_2 ” в электролите, г/дм³	b_a , В	a_a , В	$ b_k $, В	a_k , В	$i_{\text{кор}}$, А/см²	$E_{\text{кор}}$, В	$E_{\text{стац}}$, В
0	0.035	0.36	–0.028	–0.145	8.67×10^{-9}	0.09	0.105
2	0.030	0.29	–0.028	–0.179	6.94×10^{-9}	0.06	0.091
4	0.040	0.37	–0.027	–0.154	1.45×10^{-8}	0.06	0.075
6	0.041	0.32	–0.032	–0.248	1.93×10^{-8}	0.02	0.024

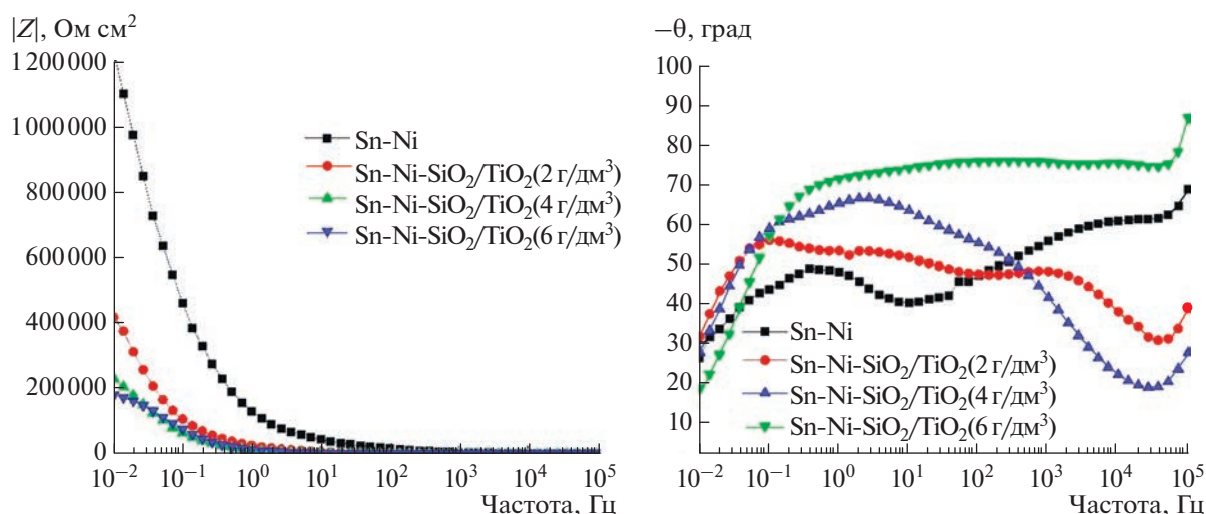


Рис. 5. Диаграммы Бode сплава Sn–Ni и КЭП Sn–Ni–“ядро SiO₂–оболочка TiO₂”, полученные в 3% растворе NaCl.

Анализ спектров импеданса (рис. 6) проведен при помощи эквивалентной схемы (рис. 7). Использование в эквивалентной схеме элемента постоянной фазы CPE позволяет моделировать различные типы процессов, протекающих в электрохимической системе, что является преимуществом при описании поведения межфазной границы в широком диапазоне параметров состояния.

Увеличение концентрации композита в электролите уменьшает показатели сопротивления переносу заряда на межфазной границе. Показатель степени n_1 элемента CPE_1 лежит в диапазоне 0.62–0.82, что указывает на емкостной характер этого элемента. При введении в электролит ком-

позита до 6 г/дм³ n_1 изменяется с 0.62 до 0.82 (табл. 3).

Результаты антибактериальной активности исследуемых покрытий по отношению к тест-культуре *E. coli* ATCC 8739 представлены в табл. 4. При повышении концентрации вводимого в электролит композита “ядро–оболочка” антибактериальная активность по отношению к тест-культуре *E. coli* ATCC 8739 возрастает в 15 раз при УФ-облучением и в 1.3 без УФ-облучения.

Факторы редукции образцов рассчитаны согласно формуле (1) и составляют: 1.81, 2.0, 3.0, 3.1 для образцов 1, 2, 3, 4 соответственно. Увеличение бактерицидной активности контрольного образца под действием УФ обусловлено воздействием излучения на суспензию микроорганизмов.

Антибактериальные свойства индуцированных и не индуцированных УФ-излучением композиционных покрытий по отношению к тест-культуре *St. aureus* ATCC 6538 представлены в табл. 5 и на рис. 8.

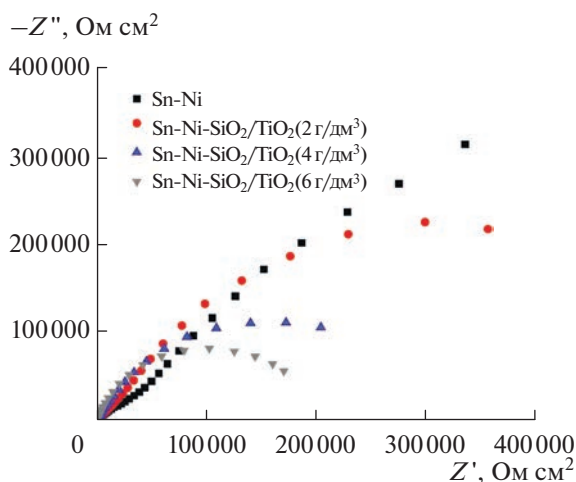


Рис. 6. Диаграммы Найквиста сплава Sn–Ni– и Sn–Ni–“ядро SiO₂–оболочка TiO₂”, полученные в 3% растворе NaCl.

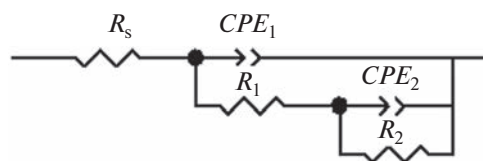


Рис. 7. Эквивалентная схема электрохимической ячейки для моделирования спектров импеданса. R_s – сопротивление раствора, CPE_1 – элемент постоянной фазы емкостного типа, R_1 – сопротивления переносу заряда на межфазной границе, CPE_2 – элемент постоянной фазы диффузионного типа, R_2 – сопротивление диффузии.

Таблица 3. Параметры эквивалентных схем спектров импеданса для композиционных покрытий покрытий Sn–Ni–“ядро SiO₂/оболочка TiO₂”, полученных в 3% NaCl

КЭП Sn–Ni. Концентрация композиата “ядро SiO ₂ /оболочка TiO ₂ ” в электролите, г/дм ³	R_s , Ом см ²	R_1 , Ом см ²	Y_1 , Ом ⁻¹ см ⁻² с ⁿ	n_1	R_2 , Ом см ²	Y_2 , Ом ⁻¹ см ⁻² с ⁿ	n_2
0	32.78	2.04×10^6	2.48×10^{-6}	0.62	1.57×10^4	6.69×10^{-7}	0.73
2	32.83	3.23×10^6	1.13×10^{-5}	0.59	2.37×10^4	5.28×10^{-5}	0.68
4	61.77	3.27×10^5	1.78×10^{-5}	0.77	1.85×10^4	1.15×10^{-4}	0.89
6	10.07	2.08×10^5	1.66×10^{-5}	0.82	1.41×10^4	1.1×10^{-6}	0.81

Таблица 4. Антибактериальная активность образцов по отношению к тест-культуре *E. coli* ATCC 8739

№ образца	КЭП Sn–Ni. Концентрация композиата “ядро SiO ₂ /оболочка TiO ₂ ” в электролите, г/дм ³	Концентрация бактериальных клеток С, КОЕ/мл	
		под УФ облучением	без УФ облучения
1	0	$4.6 \times 10^2 \pm 2.3 \times 10^1$	$5.3 \times 10^4 \pm 2.7 \times 10^3$
2	2	$3.5 \times 10^2 \pm 1.4 \times 10^1$	$4.1 \times 10^4 \pm 3.7 \times 10^3$
3	4	$7.6 \times 10^1 \pm 2.3$	$8.2 \times 10^4 \pm 3.3 \times 10^3$
4	6	$3.0 \times 10^1 \pm 1.5$	$3.9 \times 10^4 \pm 2.6 \times 10^3$

Таблица 5. Антибактериальная активность образцов по отношению к тест-бактериям *St. aureus* ATCC 6538

№ образца	КЭП Sn–Ni. Концентрация Композиата “ядро SiO ₂ /оболочка TiO ₂ ” в электролите, г/дм ³	Концентрация бактериальных клеток С, КОЕ/мл	
		под УФ облучением	без УФ облучения
1	0	$8.0 \times 10^3 \pm 4.0 \times 10^2$	$5.3 \times 10^5 \pm 2.7 \times 10^4$
2	2	$5.0 \times 10^1 \pm 3.0 \times 10^1$	$4.1 \times 10^5 \pm 1.7 \times 10^4$
3	4	$1.0 \times 10^3 \pm 3.0 \times 10^1$	$8.2 \times 10^5 \pm 4.5 \times 10^4$
4	6	$4.0 \times 10^1 \pm 2.4$	$5.9 \times 10^5 \pm 2.8 \times 10^4$

Таблица 6. Сравнение факторов редукции образцов с нанесенным композиционным покрытием по отношению к тест-бактериям *E. coli* ATCC 8739 и *St. aureus* ATCC 6538

№ образца	КЭП Sn–Ni. Концентрация композиата “ядро SiO ₂ /оболочка TiO ₂ ” в электролите, г/дм ³	Фактор редукции FR	
		<i>E. coli</i> ATCC 8739	<i>St. aureus</i> ATCC 6538
1	0	1.8	1.8
2	2	2.0	2.7
3	4	3.0	3.1
4	6	3.1	4.2

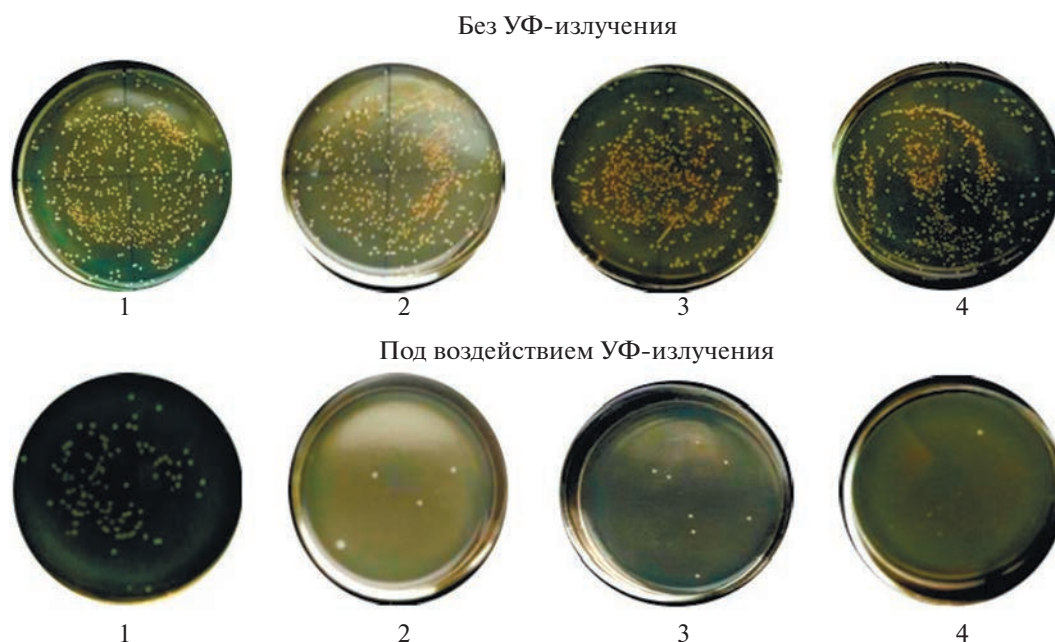


Рис. 8. Высевы с композиционных электрохимических покрытий по отношению к тест-бактериям *St. aureus* ATCC 6538.

В ходе исследования установлено, что все образцы композиционных электрохимических покрытий Sn–Ni–“ядро SiO_2 /оболочка TiO_2 ” оказывают сильное воздействие на тест-бактерии и проявляют бактерицидные свойства. Применение УФ-излучения для таких покрытий позволяет на 4 порядка снизить концентрацию микроорганизмов. Фактор редукции образцов Sn–Ni составляет 1,8, что обусловлено действием ультрафиолетового облучения. Факторы редукции для образцов Sn–Ni–“ SiO_2 – TiO_2 ” при концентрации композита в электролите 2, 4, 6 г/дм³ составляют: 2,7, 3,1, 4,2 соответственно (табл. 6).

Результаты показывают, что для формирования композиционных электрохимических покрытий на основе сплава олово–никель–“ядро SiO_2 –оболочка TiO_2 ” с высоким биоцидным эффектом ($FR > 2$) необходимо применять электролит с концентрацией композита 4 г/дм³ и выше.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, установлено, что введение композита “ядро SiO_2 –оболочка TiO_2 ” в электролит до 6 г/дм³ позволяет получать композиционные электрохимические покрытия с показателем шероховатости 2,47 мкм. Токи коррозии данного покрытия увеличиваются по сравнению с покрытием сплавом олово–никель, что обусловлено напряженностью и растрескиванием покры-

тия. Для композиционных электрохимических покрытий, осажденных из электролита с содержанием 2 г/дм³ композита “ядро SiO_2 –оболочка TiO_2 ”, наблюдается наименьшее значение тока коррозии, равное $6,94 \times 10^{-9}$ А/см².

Установлено, что все композиционные электрохимические покрытия обладают бактерицидными свойствами по отношению к *E. coli* ATCC 8739 и *St. aureus* ATCC 6538. С увеличением концентрации композита в электролите факторы редукции повышаются. Показано, что при воздействии УФ-излучения на композиционные электрохимические покрытия Sn–Ni–“ SiO_2 /TiO₂” их антибактериальные свойства повышаются на три–четыре порядка.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fujishima A., Rao T.N., Tryk D.A. // J. Photochem. Photobiol., C. 2000. V. 1. № 1. P. 1.
2. Moma J., Baloyi J. Photocatalysts – applications and attributes modified titanium dioxide for photocatalytic applications // London: IntechOpen, 2019. P. 156.
3. Kharitonov D.S., Kasach A.A., Sergievich D.S. et al. // Ultrason. Sonochem. 2021. V. 75. P. 105593.
4. Kasach A.A., Kharitonov D.S., Wrzesińska A. et al. // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2020. V. 56. P. 385.
5. Vlasa A., Varvara S., Pop A. et al. // J. Appl. Electrochem. 2010. V. 40. № 8. P. 1519.
6. Camargo M.K., Tudelab I., Schmidta U. et al. // Electrochim. Acta. 2016. V. 198. P. 287.

7. *Katamipour A., Farzam M., Danaee I. et al.* // Surf. Coat. Technol. 2014. V. 254. P. 358.
8. *Mozhgan S., Mahdi M., Seyed M.E.* // Colloids Surf. A. 2019. V. 573. P. 196.
9. *Abdel Hamid Z., Refai M., El-kilani R.M. et al.* // J. Mater. Sci. 2021. V. 56. № 25. P. 14096.
10. *Thiemig D., Bund A.* // Surf. Coat. Technol. 2008. V. 202. P. 2976.
11. *Huang S., Hu Y., Pan W.* // Surf. Coat. Technol. 2011. V. 205. P. 3872.
12. *Rosolymou E., Spanou S., Zanella C. et al.* // Coatings. 2020. V. 10. P. 775.
13. *Pyanko A.V., Sergievich D.S., Chernik A.A. et al.* // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2021. V. 57. № 1. P. 88.
14. *Kuznetsov B.V., Vorobyova T.N., Glibin V.P.* // Met. Finish. 2013. V. 111. P. 38.
15. *Vorobyova T.N., Kudaka A.A.* // Trans. Inst. Met. Finish. 2022. V. 100. № 1. P. 36.
16. *Шеханов Р.Ф.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2017. Т. 60. № 10. С. 75.
17. *Subramanian B., Mohan S., Jayakrishnan S.* // J. Appl. Electrochem. 2007. V. 37. P. 219.
18. *Jiménez H., Gil L., Staia M.H. et al.* // Surf. Coat. Technol. 2008. V. 202. P. 2072.
19. *Murashkevich A.N., Lavitskaya A.S., Alisienok O.A. et al.* // Inorg. Chem. 2009. V. 45. № 10. P. 1146.
20. *Пянко А.В., Алисиенок О.А., Кубрак П.Б. и др.* // Электрохимия. 2022. Т. 58. № 5. С. 234.