

ISSN 0044—4618

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

ЖУРНАЛ ПРИКЛАДНОЙ ХИМИИ

ТОМ 97

ВЫПУСК 5

МАЙ

2024



НАУКА

— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

Прикладная электрохимия и защита металлов от коррозии

<i>Писарева Т. А., Ризванова А. М., Решетников С. М.</i> Получение электродного материала с развитой поверхностью и выраженной электроактивностью путем карбонизации скорлупы ореха <i>Juglans Régia</i>	362
<i>Жилин И. А., Чаусов Ф. Ф., Ломова Н. В., Казанцева И. С., Исупов Н. Ю., Воробьев В. Л., Аверкиев И. К.</i> Влияние медно-цинковых хелатных комплексов нитрило-трис-метилефосфоновой кислоты на коррозионно-электрохимическое поведение стали в водной среде	367
<i>Литвиненко Е. В., Лесневская Н. Б., Людикайнен А. А., Маталин В. А., Печилин В. А., Лебедев Н. В., Осетрова Л. В., Пеганова Н. В.</i> Электрохимическое фторирование N-замещенных солей пиридина и морфолина	382

Композиционные материалы

<i>Шмыков А. Ю., Мякин С. В., Кузнецов Л. М., Бубис Н. А., Курочкин В. Е.</i> Разработка композиционных материалов тонкопленочных функциональных слоев для электромиграционных методов анализа	389
<i>Григорьева Т. Ф., Ковалёва С. А., Девяткина Е. Т., Восмерилов С. В., Жорник В. И.</i> Консолидация механохимически полученного композита HfC/Fe	395

Высокомолекулярные соединения и материалы на их основе

<i>Белых А. Г., Друзь Ю. И., Михайлов В. И., Ситников П. А., Торлопов М. А., Шевченко О. Г.</i> Флуоресцентные наноматериалы из нанокристаллической целлюлозы	401
--	-----

Катализ

<i>Фокин В. Н., Фурсиков П. В., Фокина Э. Э., Лотоцкий М. В., Тарасов Б. П.</i> Гидрирование TiFe в присутствии интерметаллида CeCo ₃ как активирующей добавки	410
--	-----

Физико-химические исследования систем и процессов

<i>Кольцов Н. И.</i> Динамика химической реакции с кинетикой Марселина–Де Донде в закрытом реакторе	417
<i>Каблов В. Ф., Новопольцева О. М., Крюкова Д. А., Кочетков В. Г., Мальнева А. Д.</i> Влияние режима обработки микроволокон низкотемпературной плазмой в установке MD-20ST на свойства эластомерных огнетеплозащитных материалов	424
Опечатки и исправления в Журнале прикладной химии, № 4 2024 год	436

ПОЛУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОДНОГО МАТЕРИАЛА С РАЗВИТОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ И ВЫРАЖЕННОЙ ЭЛЕКТРОАКТИВНОСТЬЮ ПУТЕМ КАРБОНИЗАЦИИ СКОРЛУПЫ ОРЕХА *JUGLANS RÉGIA*

© Т. А. Писарева, А. М. Ризванова, С. М. Решетников

Удмуртский государственный университет,
426034, г. Ижевск, ул. Университетская, д. 1
E-mail: tatianaapisareva@gmail.com

Поступила в Редакцию 15 марта 2024 г.
После доработки 4 октября 2024 г.
Принята к публикации 4 октября 2024 г.

*В работе исследован высокодисперсный углеродный материал, полученный карбонизацией скорлупы грецкого ореха *Juglans Régia* с последующей парогазовой активацией. Показано, что с увеличением температуры карбонизации размер частиц порошка уменьшается, частицы порошка приобретают хлопьевидную развитую пористую структуру со средним размером частиц 20 мкм. Порошки содержат 77–87% углерода, около 9–15% кислорода и небольшое количество включений Al, Ca, и K (до 5%). Максимальная емкость электродов суперконденсаторов из полученного материала составила $21.82 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$, что позволяет исследовать их в качестве основы суперконденсаторов с использованием органических электролитов.*

Ключевые слова: суперконденсатор; двойной электрический слой; высокодисперсный углеродный материал; карбонизация

DOI: 10.31857/S0044461824050013; EDN: DRMONG

Одним из современных направлений в области разработки перезаряжаемых химических источников электроэнергии являются исследования по созданию суперконденсаторов (СК), использующих процессы перезарядки двойного электрического слоя (ДЭС) на поляризуемых электродах с высокой удельной поверхностью [1]. СК используются в электронике, пусковых конденсаторных системах зажигания и пуска двигателей внутреннего сгорания, а также как импульсные накопители в электромобилях. К достоинствам СК можно отнести: высокую обратимость зарядно-разрядных процессов (порядка сотен тысяч циклов), способность отдавать высокие мощности порядка $1\text{--}10 \text{ кВт} \cdot \text{кг}^{-1}$ в течение коротких промежутков времени в очень широком интервале температур ($-50\text{--}+60^\circ\text{C}$), герметичность и др.

Основной электродный материалом для СК — углерод в его различных полиморфных модификациях. Работы [2–4] направлены на изучение углерода, однако электрохимическое поведение и природа реакций на высокодисперсных углеродных материалах (ВУМ) остаются недостаточно исследованными.

Процесс получения активированных углей (АУ) состоит обычно из карбонизации и последующей активации целого ряда природных и синтетических углеродсодержащих материалов. Растительным и животным сырьем для изготовления активированных углей служат: древесина, сахар, кокос, скорлупа орехов, фруктовые косточки, кофе, кости и др. [5]. Материалом для АУ может быть и минеральное сырье: торф, угли, пек, смола, кокс, а также синтетические смолы и полимеры. В процессе карбониза-

ции происходит разложение прекурсоров и удаление примесей. Для получения АУ обычно поводят газовую активацию водяным паром, диоксидом углерода или кислородом при температурах 500–900°C. В ходе этого процесса происходит выгорание части несвязанного углерода и формирование пористой структуры.

Авторы работы [6] в качестве прекурсора для получения активированного углерода использовали обрезки миндального дерева. В работах [7–9] авторы рассматривали в качестве перспективного материала для создания электродов растительное сырье — скорлупу грецкого ореха. Технологический процесс во всех работах примерно одинаков: очистка, промывка, сушка и карбонизация при различных температурах (от 250 до 800°C). В работе [8] для полученной после карбонизации скорлупы грецкого ореха проводили активацию водяным паром при температуре от 400 до 700°C в течение 30 мин.

Актуальность создания и модернизации современных накопителей энергии требует глубокого и всестороннего изучения электрохимических и физико-химических свойств ВУМ, среди которых наиболее важными являются механизмы процессов заряжения и кинетические характеристики, ограничивающие скорость накопления энергии.

Цель данной работы — изготовить электродные материалы из растительного сырья (скорлупы грецкого ореха *Juglans Régia*) для исследования электрохимических параметров суперконденсаторов на их основе с использованием органических электролитов. Отметим, что скорлупа грецких орехов даже одного сорта может различаться по составу в зависимости от природно-климатических условий, по сорту и спелости в период формирования плодов (орехов). В связи с этим каждая новая партия скорлупы грецких орехов исследуется в лабораторных условиях для определения характеристик полученных наноуглеродных продуктов в виде действующей модели СК.

Экспериментальная часть

Поскольку активированный уголь является перспективным материалом для создания высокопористых электродов СК, определенный интерес представляло изучение сырьевой базы для получения древесного активированного угля и повышение его физико-технической характеристики. В данной работе в качестве исходного сырья была отобрана партия скорлупы спелого грецкого ореха *Juglans Régia*; территория произрастания — Ростовская область, Аксайский район, СТ Ростсельмашевец.

Основные этапы получения активированного угля из скорлупы грецкого ореха:

а) подготовка скорлупы, включающая многократную промывку в воде для удаления примесей и пыли, сушка при комнатной температуре в течение 24 ч и дробление до фракции 3–5 мм;

б) обработка в воде (85–95°C) для удаления фенольных, карбоксильных и карбонильных веществ.

Высокотемпературную обработку (карбонизацию) в среде аргона осуществляли без доступа воздуха при 800–900°C в камерной высокотемпературной электропечи ПТ 0.7 5/12.5 (ЗАО «Накал») в течение 20–30 мин. Полученный после отжига материал измельчали и просеивали через сито с размером ячейки 50 мкм.

Физическую активацию выполняли в печи с емкостью для выработки пара. Температура активации 500–700°C, время активации 15–30 мин.

На основе полученного материала в виде порошка были сформированы образцы электродов СК по планарной технологии с добавлением высокодисперсного порошка фторопласта 5 мас% (Sigma-Aldrich). Полученные электроды представляли собой пластины размером 1 см² толщиной примерно 0.1 мм. Все электроды взвешивали на электронных аналитических весах Vibra (ShinkoDenshi) AF-R220 CE с точностью ±0.1 мг.

Суммарная удельная емкость электродов измерена методом снятия циклической вольт-амперной характеристики (ВАХ) при различных скоростях развертки потенциала с использованием потенциостата EcoLAB 2A-100 (ООО «Эковектор»). Для измерения характеристик электродов и приближения к условиям работы суперконденсатора была изготовлена специальная электрохимическая ячейка с небольшой рабочей площадью. Схема подключения и электрохимическая ячейка описаны в работе [10]. В целях обеспечения одинаковой емкости использовали идентичные рабочий электрод (РЭ) и противоэлектрод (ПЭ) с видимой площадью 1 см², что позволило не применять электрод сравнения. В качестве электролита использовали одномолярный раствор тетрафторобораттетраэтиламмония в ацетонитриле (1 М C₄H₉·4NBF₄/ACN, Sigma-Aldrich), который чаще всего применяется при производстве промышленных суперконденсаторов. В качестве сепаратора служила ионопроницаемая мембрана на основе целлюлозы.

Для измерения сопротивления материала изготовлена ячейка с плоскопараллельными медными контактами, между которыми помещали образец. Измерение происходило четырехконтактным методом на потенциостате EcoLAB 2A-100.

Электронно-микроскопические исследования морфологических и размерных параметров частиц порошков и поверхности электродов получены на сканирующем электронном микроскопе в широком интервале увеличений при ускоряющем напряжении 15 кВ. Микроанализ химического состава проводили с помощью энергодисперсионного микроанализатора для определения элементного состава поверхности.

Пористость и удельную площадь поверхности сухих порошковых материалов измеряли методом адсорбции смеси газов в монослой пористого вещества при низких температурах на приборе SORBI-МС. В качестве газа-адсорбата использовали особо чистый азот чистотой 99.9%, в качестве носителя — гелий высокой чистоты марки 6.0 чистотой не менее 99.99%. Подготовка образцов включала в себя отжиг в атмосфере газа-носителя в течение 99 мин

при температуре 200°C для удаления водяных паров. Величину поверхности рассчитывали в приближении Брунауэра–Эммета–Теллера.

Обсуждение результатов

Из СЭМ-изображений видно, что частицы порошка имеют хлопьевидную развитую пористую структуру со средним размером частиц 20 мкм (рис. 1, а). Увеличение температуры карбонизации порошкового материала приводит к уменьшению размера частиц (рис. 1, б), т. е. крупные агломераты разрушаются.

Порошок характеризуется низким содержанием минеральных компонентов, о чем свидетельствует спектр характеристического рентгеновского излучения углеродного материала (рис. 2). Содержание углерода возрастает с повышением температуры карбонизации, в результате количество углерода составляет

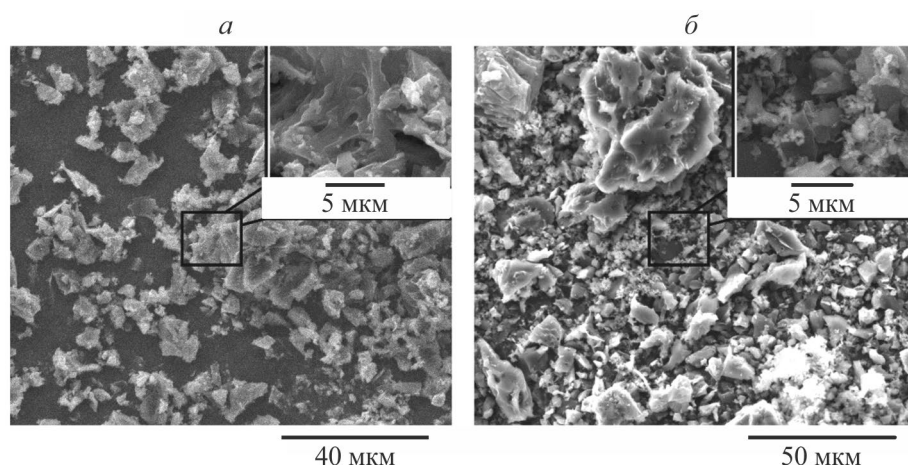


Рис. 1. СЭМ-изображение углеродсодержащих порошковых материалов, полученных методами карбонизации и парогазовой активации в течение 15 мин.

а — карбонизация при 900°C и парогазовая активация при 500°C, б — карбонизация при 800°C и парогазовая активация при 700°C.

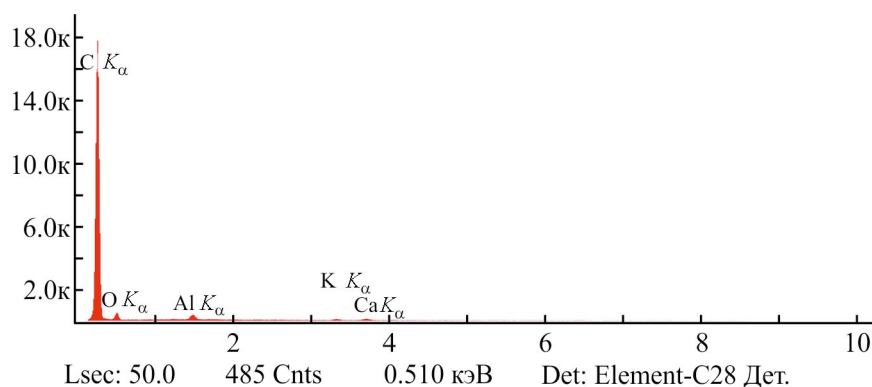


Рис. 2. Спектр характеристического рентгеновского излучения углеродного материала, полученного из грецкого ореха *Juglans Régia* методами карбонизации при температуре 900°C и парогазовой активации в течение 15 мин при температуре 500°C.

примерно 77–87% от общего количества элементов. Вторым по процентному содержанию после углерода является кислород, его содержание оценивается примерно в 9–15%.

Кислородсодержащие функциональные группы (ФГ) образуются при обычной активации и независимо получают на поверхности при окислении углерода кислородом. Необходимо отметить, что внедрение кислорода нежелательно для углеродных материалов, используемых в неводных растворах электролитов. Это связано с тем, что кислородные соединения оказывают неблагоприятное воздействие на надежность конденсаторов в отношении стабильности напряжения, саморазряда, тока утечки и др. Таким образом, чем больше содержание кислорода в материале электрода, тем меньше результирующая емкость в СК. Например, для образца с содержанием кислорода в количестве 8.66% удельная емкость составила $16.92 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$, в то время как для образца с содержанием кислорода 10.62% значение удельной емкости уменьшилось до $4.04 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$. Это подтверждает вывод о неблагоприятном влиянии кислорода на результирующую емкость СК.

Элементный анализ порошковых материалов показал, что на поверхности активированного угля имеются небольшие включения, состоящие из соединений Al, Ca и K, их процентное содержание составляет всего 0.30–4.80% от общего количества, поэтому влияние данных элементов на электрохимические характеристики СК установить не удалось.

Форма ВАХ полученных электродов отличается от прямоугольной и свидетельствует об отсутствии заметных фарадеевских окислительно-восстановительных реакций, приводящих к развитию псевдоемкости. Однако существующий наклон кривых свидетельствует о наличии токов утечки (рис. 3). Как видно из рис. 3, характерная прямоугольная форма циклической ВАХ для электродов заметно искажается с ростом скорости развертки потенциала. Такое явление свидетельствует о снижении эффективности СК при высоких скоростях развертки. Это объясняется тем, что при низких скоростях сканирования ионы адсорбируются на всей поверхности пористых электродов, в то время как часть внутренней поверхности микропор при высоких скоростях сканирования становится недоступной вследствие диффузионных затруднений.

Максимальная удельная емкость $21.82 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$ была получена для электродов СК, активация которых проходила в течение 15 мин; в то время как электроды, активация которых проходила 30 мин, значительно уступают по значению емкости $6.23 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$. Это можно объяснить тем, что для парогоазовой ак-

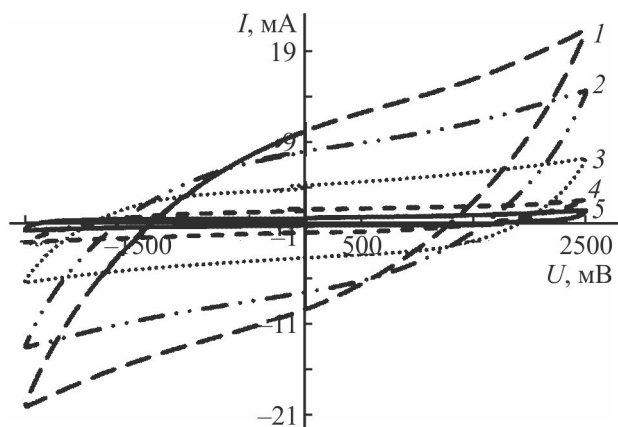


Рис. 3. Циклические вольт-амперные характеристики (ВАХ) электродов из скорлупы грецкого ореха, карбонизированных при 900°C в течение 30 мин с активацией при 500°C в течение 15 мин.

Скорость развертки потенциала ($\text{мВ} \cdot \text{с}^{-1}$): 1 — 400, 2 — 240, 3 — 80, 4 — 20, 5 — 5.

тивации исследуемых порошков достаточно 15 мин, при дальнейшей активации часть порошка просто выгорает.

При карбонизации электродов при температуре 800°C емкость СК заметно снижается (рис. 4). С увеличением скорости развертки и времени парогоазовой активации результирующая емкость резко падает. Исходя из полученных результатов, можно отметить, что температура карбонизации электродов и время газопаровой активации значительно влияют на электрохимические характеристики СК. Также опытным путем установлено, что увеличение времени активации приводит к ухудшению электрохимических свойств СК — с увеличением времени активации значительно возрастает сопротивление материала, в связи с этим резко снижается значение результирующей емкости. Удельное сопротивление электродов СК составило $350 \text{ Ом} \cdot \text{м}$.

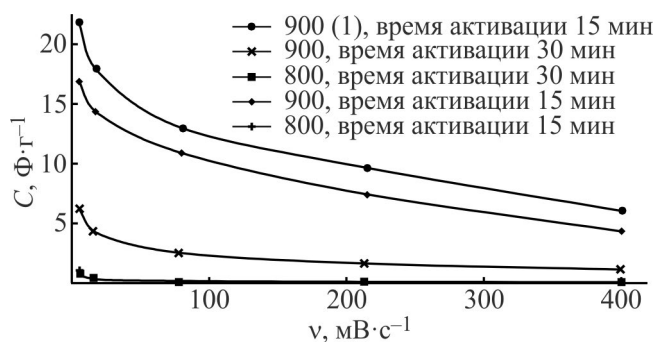


Рис. 4. Зависимость удельной емкости электродов от скорости развертки потенциала для электродов, карбонизированных при 800 и 900°C с активацией при температуре 500°C .

Измерения методом БЭТ удельной поверхности полученных углеродсодержащих порошковых материалов показывают естественную зависимость удельной поверхности готового порошка от содержания углерода в материале. С увеличением процентного содержания углерода в материале возрастает значение удельной поверхности электродов. Максимальное значение удельной поверхности, полученное методом БЭТ, составило $237 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ для электрода, карбонизация которого проходила при 900°C с активацией при 500°C , что делает данный материал перспективным в использовании при изготовлении электродов СК.

Выводы

Высокодисперсный углеродный материал, полученный карбонизацией скорлупы грецкого ореха с последующей парогазовой активацией, имеет хлопьевидную развитую пористую структуру со средним размером частиц 20 мкм, удельной поверхностью $237 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ и характеризуется низким содержанием минеральных компонентов. Максимальная емкость электродов суперконденсаторов $21.82 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$ получена для карбонизированных углеродных материалов при 900°C в течение 30 мин с 15-минутной активацией при температуре 500°C . Увеличение времени активации и уменьшение температуры карбонизации приводит к снижению емкости электродов суперконденсаторов, росту сопротивления материала, что ведет к резкому снижению значения результирующей емкости.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Писарева Татьяна Александровна, к.т.н., доцент
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8381-2674>

Ризванова Алсу Маратовна
ORCID: <https://orcid.org/0009-0003-2107-130X>

Решетников Сергей Максимович, д.х.н., проф.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3072-2341>

Список литературы

[1] Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Цирлина Г. А. Электрохимия. 2-е изд., испр. и перераб. М.: Химия, КолосС, 2006. С. 298–410.

- [2] Тарасевич М. Р. Электрохимия углеродных материалов. М.: Наука, 1984. С. 18–67.
- [3] Вольфович Ю. М., Сердюк Т. М. Электрохимические конденсаторы // Электрохимия. 2002. Т. 38. № 9. С. 1043–1068. <https://www.elibrary.ru/misstp> [Vol'fkovich Yu. M., Serdyuk T. M. Electrochemical capacitors // Russ. J. Electrochem. 2006. V. 38. N 9. P. 935–958. <http://doi.org/10.1023/A:1020220425954> <https://www.elibrary.ru/lhhpyr>].
- [4] Филалов А. С. Углерод в химических источниках тока // Электрохимия. 2000. Т. 36. № 4. С. 389–414. <https://www.elibrary.ru/kcziwu>
- [5] Атаманюк И. Н., Вервикишко Д. Е., Саметов А. А., Тарасенко А. Б., Школьников Е. И., Янилкин И. В. Исследование перспективных электродных материалов суперконденсаторов для применения в энергетических установках на основе возобновляемых источников энергии // Альтернативная энергетика и экология. 2013. Т. 11. № 133. С. 92–98. <https://www.elibrary.ru/rqdhzb>
- [6] Şentorun-Shalaby C. D., Uçak-Astarlıoğlu M. G., Artoğ L., Sarıcı Ç. Preparation and characterization of activated carbons by one-step steam pyrolysis/activation from apricot stones // Micropor. Mesopor. Mater. 2006. V. 88. N 1–3. P. 126–134. <http://doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.09.003>
- [7] Токторбаева Г. П. Процессы пиролиза скорлупы *Juglans Regia* L. в интервале температур $250\text{--}550^\circ\text{C}$ с получением древесного угля // Бюллетень науки и практики. 2019. Т. 5. № 7. С. 135–140. <http://doi.org/10.33619/2414-2948/44/17>
- [8] Куасси Б. Г. Обоснование технологии и технических средств получения активированных углей из отходов ореха анакард для очистки вод: Автореф. канд. дис. Ростов-на-Дону, 2019. 20 с.
- [9] Темирганов Б. А., Султыгова З. Х., Арчакова Р. Д., Медова З. С.-А. Синтез высокоэффективных сорбентов из скорлупы грецкого ореха // Сорбцион. и хроматограф. процессы. 2012. Т. 12. № 6. С. 1025–1032. <https://www.elibrary.ru/pjoqov>
- [10] Писарева Т. А., Харанжевский Е. В., Решетников С. М. Синтез нанокристаллического графита для электродов суперконденсаторов методом короткоимпульсной лазерной обработки полиимидной пленки // ЖПХ. 2016. Т. 89. № 6. С. 736–743 [Pisareva T. A., Kharanzhevskii E. V., Reshetnikov S. M. Synthesis of nanocrystalline graphite for supercapacitor electrodes by short-pulse laser processing of a polyimide film // Russ. J. Appl. Chem. 2016. V. 89. N 6. P. 897–903. <https://doi.org/10.1134/S1070427216060082>].

Журнал прикладной химии. 2024. Т. 97. Вып. 5

УДК 620.197.3+546.56+546.47:543.552+543.428.3

ВЛИЯНИЕ МЕДНО-ЦИНКОВЫХ ХЕЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ НИТРИЛО-трис-МЕТИЛЕНФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ НА КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СТАЛИ В ВОДНОЙ СРЕДЕ

© И. А. Жилин^{1,2}, Ф. Ф. Чаусов^{2,*}, Н. В. Ломова², И. С. Казанцева²,
Н. Ю. Исупов², В. Л. Воробьев², И. К. Аверкиев²

¹ АО «Ижевский электромеханический завод «КУПОЛ»,
426033, г. Ижевск, ул. Песочная, д. 3

² Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения РАН,
426068, г. Ижевск, ул. Татьяны Барамзиной, д. 34

* E-mail: chaus@udman.ru

Поступила в Редакцию 17 июля 2024 г.

После доработки 16 октября 2024 г.

Принята к публикации 16 октября 2024 г.

Влияние комплексных соединений $\text{Na}_4[(\text{Cu,Zn})\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ с хелатной структурой на коррозионно-электрохимическое поведение стали 20 в среде боратного буферного раствора при pH 7.4 и естественной аэрации изучено потенциодинамическим методом, методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии поверхности с микроанализом. Установлено, что ингибитор исследованного типа обладает наилучшими защитными свойствами при соотношении $\text{Cu}:\text{Zn} = 1:3$. Оптимальная концентрация ингибиторов исследованного типа составляет 1 ммоль·дм⁻³. Обсужден механизм ингибирующего действия гетерометаллических ингибиторов рассмотренного типа. Синергический эффект действия ионов $[\text{CuN}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3]^{4-}$ и $[\text{ZnN}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3]^{4-}$ проявляется в области потенциалов $-0.8 \div -0.1$ В (х.с.э.). На поверхности стали образуются наночастицы металлической меди, стимулирующие процесс выделения в приповерхностный слой коррозионной среды ионов Fe^{2+} . Взаимодействие ионов Fe^{2+} с ионами ингибитора $[\text{ZnN}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3]^{4-}$ приводит к формированию на поверхности стали слоя труднорастворимого комплекса $[\text{Zn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{O})_3\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3]_n$.

Ключевые слова: цинк(II); медь(II); нитрило-трис-метиленфосфоновая кислота; ингибиторы коррозии; сталь; коррозионно-электрохимическое поведение; нейтральные среды

DOI: 10.31857/S0044461824050025; EDN: GLCIMT

Хелатный цинковый комплекс нитрило-трис-метиленфосфоновой кислоты $\text{Na}_4[\text{ZnN}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ — эффективный ингибитор коррозии стали в водных средах, и, как таковой, он получил широкое распространение в промышленности [1]. Близкий по структуре хелатный медный комплекс нитрило-трис-метиленфосфоновой кислоты $\text{Na}_4[\text{CuN}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ также является эффективным ингибитором коррозии стали в водных средах [2], однако противокоррозионная эффективность этого комплекса ниже, чем у $\text{Na}_4[\text{ZnN}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$, а интервал концентраций, в котором проявляется противокоррозионная

активность, у медного комплекса более узкий, чем у цинкового. Представляет интерес создание смесей, сочетающих эксплуатационные качества двух указанных соединений или даже проявляющих синергизм — явление, при котором полезный эффект смеси двух средств оказывается выше, чем сумма эффектов каждого из компонентов смеси.

Механизм противокоррозионного действия комплекса $\text{Na}_4[\text{CuN}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ существенно отличается от механизма действия $\text{Na}_4[\text{ZnN}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \times 13\text{H}_2\text{O}$. Ингибитор $\text{Na}_4[\text{ZnN}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ при взаимодействии с ионами Fe^{2+} , высвобождающимися

при анодном растворении железа, образует прочный, труднорастворимый гетерометаллический полиядерный комплекс $[\text{Zn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{O})_3\text{NH}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_3]_n$, формирующий защитный слой на поверхности стали [3]. Комплекс $\text{Na}_4[\text{CuN}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ в интервале потенциалов -0.66 ± 0.05 В (х.с.э.) образует на поверхности стали слой наноразмерных частиц металлической меди, стимулирует переход в раствор ионов Fe^{2+} и формирование защитного слоя комплекса $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3\text{NH}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_3]_n$. В интервале потенциалов $0.05-0.13$ В (х.с.э.) металлическая медь окисляется, а при $+0.82$ В (х.с.э.) на поверхности стали формируется слой смешанных оксидов железа и меди и комплекса $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3\text{NH}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_3]_n$ [3]. В этом комплексе атомы Fe находятся в высокоспиновом состоянии. Хотя этот комплекс малорастворим в воде, все же его растворимость существенно выше, а стойкость образующегося защитного слоя ниже, чем у комплекса $[\text{Zn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{O})_3\text{NH}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_3]_n$.

Поскольку механизмы защитного действия комплексов $\text{Na}_4[\text{ZnN}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_4[\text{CuN}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ различны и никак не конкурируют друг с другом, можно ожидать, что при совместном введении этих соединений в коррозионную среду стимулирование выделения ионов Fe^{2+} медным комплексом приведет к ускоренному формированию защитного слоя цинксодержащего комплекса $[\text{Zn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{O})_3\text{NH}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_3]_n$ с высокими защитными свойствами. В результате от совместного применения можно ожидать более высокий защитный эффект, чем эффект каждого из комплексов $\text{Na}_4[\text{ZnN}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_4[\text{CuN}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ в отдельности.

Цель работы — исследование влияния хелатных комплексов $\text{Na}_4[(\text{Cu,Zn})\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ с различным соотношением Cu:Zn на коррозионно-электрохимическое поведение стали 20 в среде боратного буферного раствора при pH 7.4 и естественной аэрации, а также состав и строение поверхностных слоев стали этих условиях.

Экспериментальная часть

Использовали образцы стали 20 (плавка № 316266, ПАО «Магнитогорский металлургический комбинат»), идентичные использованным в работе [2]; образцы были отшлифованы до шероховатости $R_a = 0.6-1$ мкм, промыты этанолом («Экстра», ООО Спиртзавод «Балезинский»), подвергнуты травлению в 15% HCl (х.ч., АО «Вектон») для удаления деформированного при шлифовании слоя, затем промыты

дистиллированной водой (дистиллятор ДЭ-25М, ЗАО «Электромедеоборудование»).

Комплекс $\text{Na}_4[\text{CuN}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ синтезировали и выделяли по ранее описанной методике [2], используя нитрило-трис-метиленфосфоновую кислоту, предварительно дважды перекристаллизованную (ч., Wuhan Mulei New Material Co., Ltd, содержание PO_4^{3-} не более 0.3%); $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ (ч.д.а., АО «Вектон»), NaOH (х.ч., АО «Башкирская содовая компания»), диметилсульфоксид (х.ч., АО «Купавнареактив») использовали без дополнительной очистки. В качестве комплекса $\text{Na}_4[\text{ZnN}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ использовали ингибитор коррозии «ЭФИКС» (97% основного вещества, АО «Ижевский электромеханический завод «КУПОЛ»). Комплексы $\text{Na}_4[(\text{Cu,Zn})\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \times 13\text{H}_2\text{O}$ готовили, смешивая друг с другом комплексы меди и цинка в нужной пропорции и выдерживая 72 ч.

Электрохимические коррозионные испытания проводили по методике, полностью идентичной использованной в работе [2]. Выбор среды был сделан на основании тезисов исследования [2]; описанные в настоящей работе исследования выполнены в среде боратного буферного раствора с pH 7.4, приготовленного по методике [4] с использованием $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (х.ч., АО «Вектон») и H_3BO_3 (х.ч., АО «Вектон»). Использовали автоматизированный потенциостат с трехэлектродной электрохимической ячейкой. В качестве электрода сравнения использовали Ag, AgCl|KCl-электрод ЭСр-10101, в качестве вспомогательного — платиновый электрод ЭПВ-1. Все измеренные потенциалы в настоящей работе приведены относительно Ag, AgCl|KCl-электрода (х.с.э.). Перед началом измерений образец выдерживали в рабочей среде при потенциале -0.8 В (х.с.э.) в течение 10 мин для разрушения оксидно-гидроксидного слоя на поверхности металла. Поляризационные кривые регистрировали в интервале потенциалов от -1.0 до $+1.5$ В (х.с.э.) при скорости развертки потенциала $1 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ в условиях естественной аэрации реакционной среды.

Для проведения исследований поверхности методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии после предварительной выдержки в рабочей среде при потенциале -0.8 В (х.с.э.) в течение 10 мин образец выдерживали при заданном потенциале в течение 10 мин. Затем образец извлекали из электрохимической ячейки и помещали в среду бутилацетата (х.ч., АО «Невинномысский Азот»), исключаяющего контакт с атмосферным воздухом.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры получали на автоматизированном рентгеновском электронном спектрометре ЭМС-3 (ФГБУН «Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения РАН») с использованием AlK_{α} -излучения ($h\nu = 1486.6$ эВ) при остаточном давлении в рабочей камере спектрометра не более 10^{-5} Па. Шкалу энергии связи калибровали по максимуму интенсивности спектра $C1s$, принимая $E_B(C1s) = 285$ эВ. Регистрировали спектры остовных уровней $Cu2p$, $CuL_3M_{45}M_{45}$, $Zn2p$, $Fe2p$, $P2p$, $O1s$ и $N1s$.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры с послойным травлением образца ионами Ar^+ получали на автоматизированном рентгеновском электронном спектрометре ЭС-2401 (Экспериментальный завод Академии наук) с использованием MgK_{α} -излучения ($h\nu = 1253.6$ эВ) при остаточном давлении в рабочей камере спектрометра не более 10^{-7} Па. Шкалу энергии связи калибровали по максимуму интенсивности спектра $C1s$, принимая $E_B(C1s) = 285$ эВ. Травление поверхности образца проводили при кинетической энергии ионов Ar^+ , равной 1 кэВ. Линейная скорость травления составила $1 \text{ нм} \cdot \text{мин}^{-1}$. Регистрировали спектры остовных уровней $Cu2p$, $Zn2p$, $Fe2p$, $P2p$, $O1s$ и $N1s$.

Статистическую обработку полученных экспериментальных данных, включая определение погрешности измерений, вычитание фона неупруго рассеянных электронов по Ширли и определение интегральной интенсивности отдельных составляющих спектра, проводили с использованием программы Fityk 0.9.8.

Микрофотографии поверхности образцов получали при помощи сканирующего электронного микроскопа Thermo Fisher Scientific Quattro S с электронной пушкой с полевой эмиссией при использовании детектора вторичных электронов Эверхарта–Торнли (ETD). Микроанализ поверхности образца проводили при помощи системы энергодисперсионного микроанализа на основе спектрометра EDAX Octane Elect Plus EDS System.

Обсуждение результатов

Для всех изученных значений соотношения $Cu:Zn$ введение комплексов в коррозионную среду в концентрации c_{inh} от 0.1 до $1.0 \text{ ммоль} \cdot \text{дм}^{-3}$ снижает критическую плотность тока i_C , отвечающую началу пассивации металла, что свидетельствует об облегчении начала формирования пассивной пленки, а также повышается потенциал разомкнутой цепи (рис. 1). Снижение критической плотности тока наиболее выражено при соотношении $Cu:Zn = 1:3$. В ин-

тервале $E = -0.5 \div -0.15$ В (х.с.э.) наблюдается также изменение направления тока электрода с анодного на катодное, описанное в литературе как катодная петля пассивации.* Этот феномен свидетельствует о том, что в этом интервале потенциалов крутизна вольт-амперной характеристики для катодного процесса выше, чем для анодного, что может вести к самопроизвольной пассивации поверхности стали. Для значений концентрации c_{inh} $0.5 \text{ ммоль} \cdot \text{дм}^{-3}$ и более при $E = -0.15 \div -0.05$ В (х.с.э.) наблюдается пик плотности тока анодного растворения металла, а при более высоких потенциалах (в условно пассивной области) наблюдается повышение плотности тока анодного растворения металла.

Можно сделать вывод, что при концентрациях комплексов $Na_4[(Cu,Zn)N(CH_2PO_3)_3] \cdot 13H_2O$ $0.5\text{--}1.0 \text{ ммоль} \cdot \text{дм}^{-3}$ на поверхности металла протекают процессы, облегчающие и интенсифицирующие формирование пассивной пленки, но, вместе с тем, повышающие ее проницаемость. При более высокой концентрации комплексов процессы пассивации затрудняются, а структура пассивной пленки разрушается.

Процессы формирования пассивной пленки наиболее интенсивно протекают при соотношении $Cu:Zn = 1:3$ (рис. 2). При этом составе гетерометаллического комплекса наблюдается наименьший рост плотности анодного тока на участке активного растворения металла, минимальное значение критической плотности тока, отвечающей началу пассивации, наибольший потенциал разомкнутой цепи и наиболее глубокая катодная петля пассивации.

Критерием эффективности защиты металла от коррозии служит условная эффективность ингибирования анодного растворения металла $Z^* = [(i_{C0} - i_C)/i_{C0}] \cdot 100\%$, где i_{C0} — критический ток коррозии в отсутствие ингибитора ($A \cdot m^{-2}$), i_C — критический ток коррозии в присутствии ингибитора ($A \cdot m^{-2}$). Максимум величины Z^* достигается (рис. 3) при соотношении $Cu:Zn = 1:3$. При этом эффективность ингибирования анодного растворения стали гетерометаллическими комплексами $Na_4[(Cu,Zn)N(CH_2PO_3)_3] \cdot 13H_2O$ существенно выше, чем ранее исследованными комплексами $Na_4[ZnN(CH_2PO_3)_3] \cdot 13H_2O$ и $Na_4[CuN(CH_2PO_3)_3] \cdot 13H_2O$. Таким образом, при совместном присутствии в составе гетерометаллического комплекса структурных фрагментов $[ZnN(CH_2PO_3)_3]^{4-}$ и $[CuN(CH_2PO_3)_3]^{4-}$ наблюдается синергический эффект повышения эффективности ингибирования.

* Томашов Н. Д., Чернова Г. П. Пассивность и защита металлов от коррозии. М.: Наука, 1965. С. 61–63.

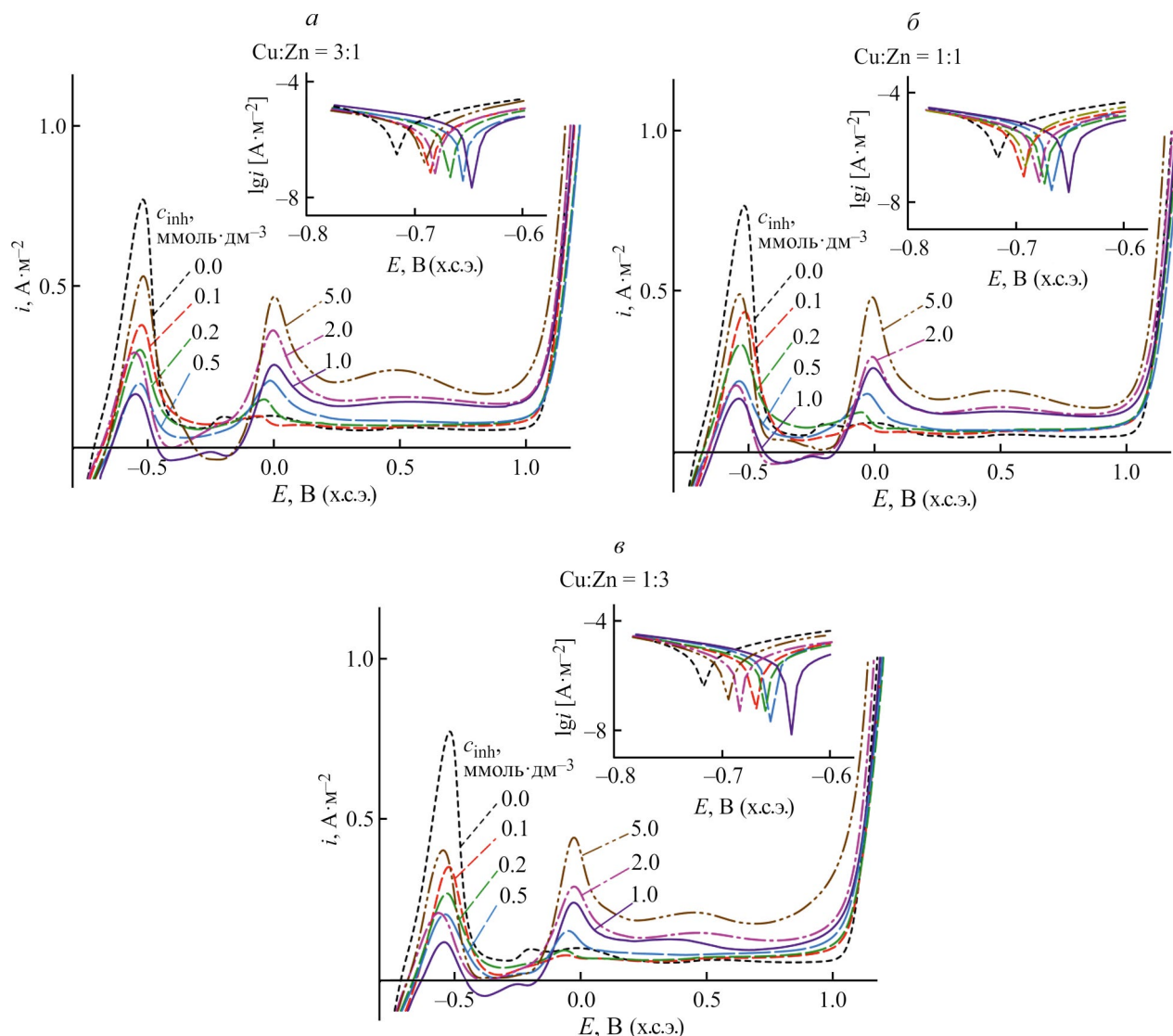


Рис. 1. Анодные ветви поляризационных кривых стали при pH 7.4 и температуре 25°C в присутствии комплексов $\text{Na}_4[(\text{Cu,Zn})\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ с соотношением Cu:Zn = 3:1 (а), 1:1 (б) и 1:3 (в).

Различные кривые соответствуют указанным значениям концентрации $\text{Na}_4[(\text{Cu,Zn})\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ в реакционной среде c_{inh} .

Поскольку синергизм действия ингибиторов коррозии стали имеет большое практическое значение, для установления механизма возникновения синергического эффекта были проведены детальные исследования поверхности металла с пассивными пленками, сформированными при различных потенциалах в коррозионной среде с добавкой 1.0 ммоль·дм⁻³ ингибитора $\text{Na}_4[(\text{Cu,Zn})\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ с соотношением Cu:Zn = 1:3.

При потенциале образца -0.8 В (х.с.э.), соответствующем катодной поляризации образца, на поверхности наблюдаются небольшие уплощенные мало-контрастные наросты (рис. 4, а), представляющие собой, по-видимому, участки катодного осаждения

тонких пленок металлической меди. С повышением потенциала образца до потенциала разомкнутой цепи -0.68 В (х.с.э.), обычно близкого к стационарному потенциалу коррозии, на поверхности формируются выпуклые частицы металлической меди (рис. 4, б), размер которых при этом значительно меньше, чем на описанных ранее [2] образцах, поляризованных в аналогичных условиях в присутствии комплекса $\text{Na}_4[\text{CuN}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$. На поверхности металла фиксируются как гладкие участки, так и области глубокого растравливания. При потенциале начала пассивации образца -0.55 В (х.с.э.) число медных вкраплений значительно увеличивается, размер же их уменьшается (рис. 4, в). Можно отметить, что

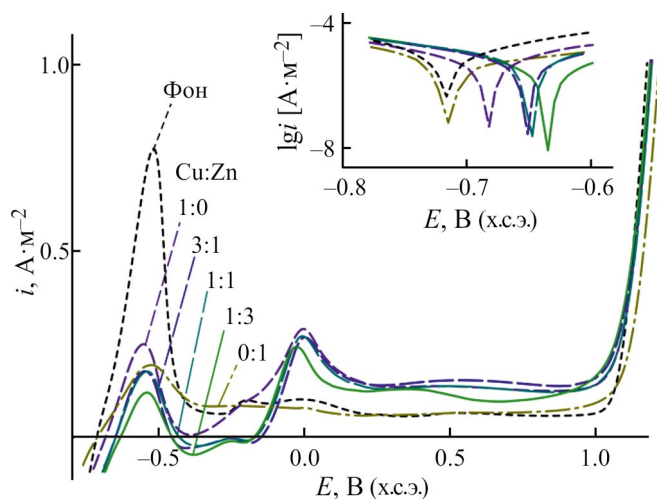


Рис. 2. Анодные ветви поляризационных кривых стали при pH 7.4 и температуре 25°C в присутствии 1.0 ммоль·дм⁻³ комплексов $\text{Na}_4[(\text{Cu,Zn})\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ с различным соотношением Cu:Zn, а также ранее известных ингибиторов $\text{Na}_4[\text{ZnN}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (Cu:Zn = 0:1) и $\text{Na}_4[\text{CuN}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (Cu:Zn = 1:0).

поверхность металла покрывается оксидным слоем с многочисленными лагунами, трещинами и порами. В области катодной петли пассивации, при потенциале -0.38 В (х.с.э.), размеры частиц металлической

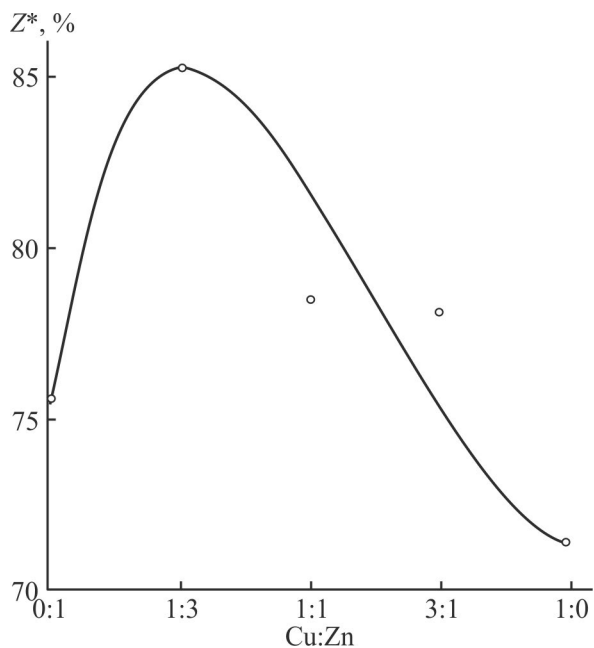


Рис. 3. Зависимость условной эффективности ингибирования анодного растворения стали Z^* от соотношения Cu:Zn в составе комплекса $\text{Na}_4[(\text{Cu,Zn})\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ при его концентрации 1 ммоль·дм⁻³.

меди становятся еще меньше, уменьшается и их число; поверхность металла покрыта равномерным оксидным слоем, в котором почти незаметны дефекты в виде отдельных пор (рис. 4, з). При потенциале образца +0.21 В (х.с.э.), превышающем потенциал второго анодного пика на поляризационных кривых, на поверхности образца почти отсутствуют металлические вкрапления (рис. 4, д), а напластования оксидных слоев при этом становятся более толстыми и многослойными. В области транспассивного состояния поверхности, при потенциале образца +1.20 В (х.с.э.), наблюдаются многочисленные дефекты оксидного слоя в виде пор и трещин.

При повышении потенциала образца от катодного до потенциала начала пассивации атомная доля меди на поверхности образца возрастает от 0.9 до 3 ат% (рис. 5), а при дальнейшем повышении потенциала до значений, отвечающих пассивному состоянию поверхности образца, атомная доля меди снижается до 1.3–2.6 ат%. Дальнейшее увеличение содержания меди в поверхностном слое образца до 2.1 ат% наблюдается только в области транспассивного состояния поверхности. Можно отметить, что зависимость атомной доли меди в поверхностном слое является симбатной анодной ветви поляризационной кривой, которая отражает интенсивность переноса ионов Fe^{2+} с поверхности образца в раствор. Содержание кислорода в поверхностном слое образца проходит через минимум (5.19–5.85 ат%) в области стационарного потенциала коррозии и потенциала начала пассивации и является максимальным (7.14–7.42 ат%) в областях пассивного состояния поверхности и транспассивного перехода. С увеличением потенциала образца средний размер частиц металлической меди уменьшается практически антисимбатно увеличению ее содержания в поверхностном слое образца.

При потенциале образца -0.80 В (х.с.э.) (катодная ветвь поляризационной кривой) осаждение меди на поверхности стали незначительно (рис. 6), что свидетельствует о преобладании вклада кислородной депolarизации в общий катодный процесс. При этом медь присутствует как в виде Cu^0 , так и в виде Cu^{2+} (в составе комплекса $\text{Na}_4[(\text{Cu,Zn})\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$). Вкладу Cu^0 соответствует наблюдаемый в спектре спин-орбитальный дублет $\text{Cu}2p_{3/2}$ – $\text{Cu}2p_{1/2}$ с максимумами интенсивности при энергии связи $E_B = 932.5$ и 952.3 эВ, характерный для неокисленного состояния меди [5], а вкладу ионов Cu^{2+} — также характерный спин-орбитальный дублет с максимумами при энергии связи $E_B = 934.9$ и 954.7 эВ [5]. Также на поверхности металла присутствует цинк, проявляющийся пиком спектра $\text{Zn}2p_{3/2}$ с максимумом при

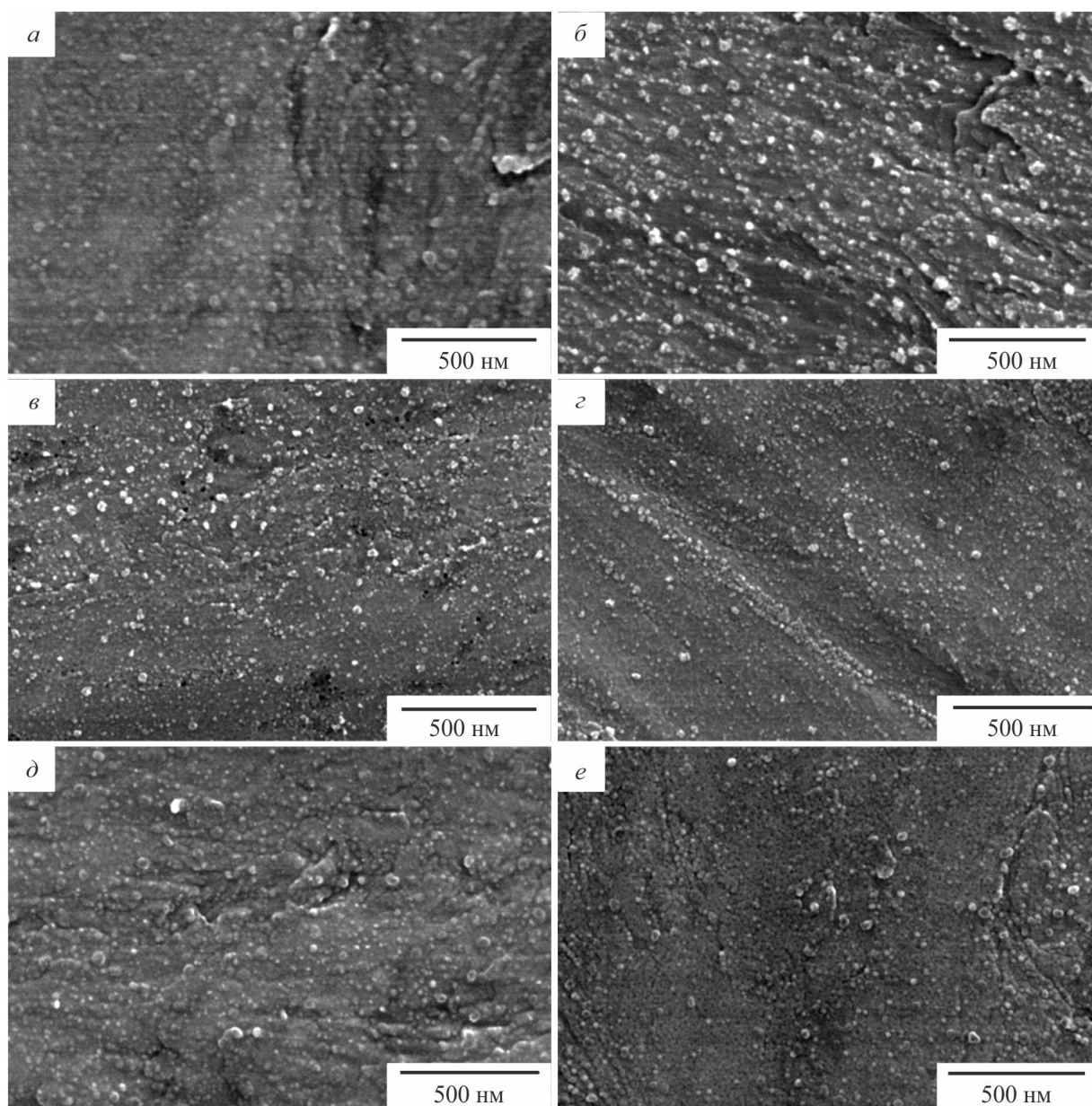


Рис. 4. Микрофотографии поверхности образцов стали 20, поляризованных при различных потенциалах (х.с.э.) в присутствии $1.0 \text{ ммоль} \cdot \text{дм}^{-3}$ ингибитора $\text{Na}_4[(\text{Cu,Zn})\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ с соотношением $\text{Cu}:\text{Zn} = 1:3$; увеличение $40\,000\times$.

Потенциал образца -0.8 (а), -0.68 (б), -0.55 (в), -0.38 (г), $+0.21$ (д), $+1.2$ В (е).

На изображениях, полученных с использованием детектора вторичных электронов Эверхарта–Торнли, более светлые места соответствуют содержанию более тяжелых элементов (в первую очередь Cu), а темный фон — содержанию более легких элементов (преимущественно Fe).

$E_B = 1022.0$ эВ, окислительное состояние которого по рентгеновским фотоэлектронным спектрам установить затруднительно из-за незначительных величин химических сдвигов* состояний Zn^0 и Zn^{2+} . При по-

тенциале разомкнутой цепи [-0.66 В (х.с.э.)], близком к стационарному потенциалу коррозии, на поверхности образца наблюдается интенсивный спектр $\text{Cu}2p$, также содержащий характеристические составляющие окислительных состояний Cu^0 и Cu^{2+} , но интенсивность вклада Cu^0 существенно преобладает над интенсивностью вклада Cu^{2+} , что свидетельствует о более интенсивном восстановлении меди на поверх-

* Moulder J. F., Stickle W. F., Sobol P. E., Bomben K. D. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. Perkin-Elmer Corp., Eden Prairie, 1992. P. 89.

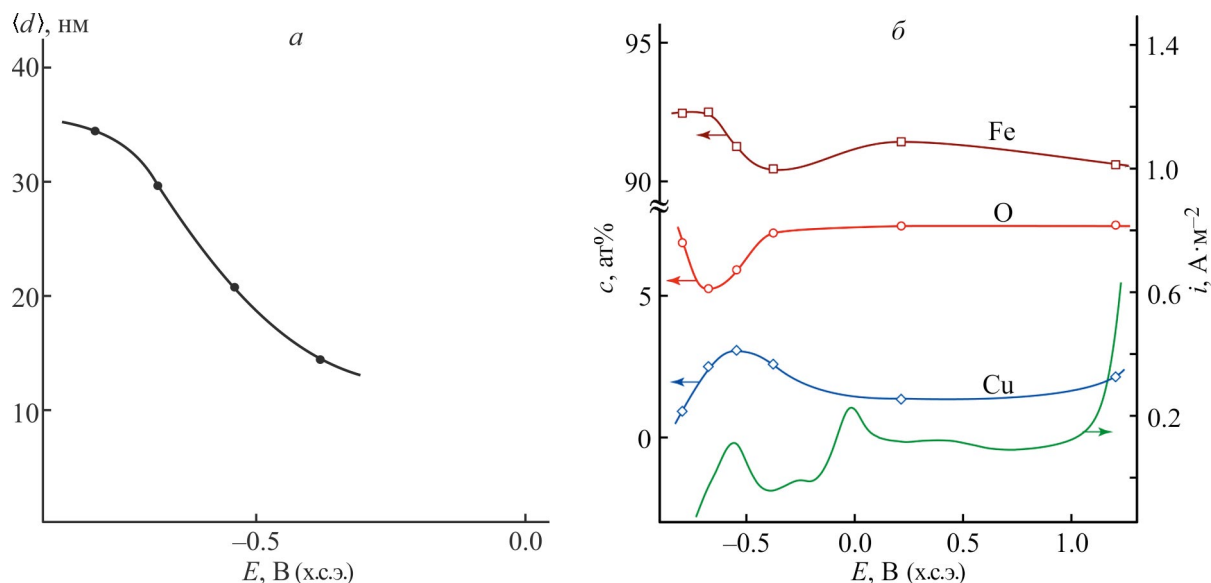


Рис. 5. Зависимости среднего размера частиц меди на поверхности образца $\langle d \rangle$ (а), атомных долей c Fe, O и Cu в составе поверхностного слоя (около 1 мкм) образца и анодного тока i (б) от потенциала образца E в присутствии 1.0 ммоль·дм⁻³ ингибитора $\text{Na}_4[(\text{Cu,Zn})\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ с соотношением Cu:Zn = 1:3.

ности образца. В области начала пассивации [при потенциале -0.55 В (х.с.э.)] интенсивность спектров $\text{Cu}2p$ несколько возрастает. В присутствии ингибиторов с элементарным соотношением Cu:Zn, равным 3:1 и 1:1, спектр $\text{Cu}2p$ представлен исключительно составляющими, характерными для металлической меди; при соотношении Cu:Zn = 1:3 на поверхности стали медь присутствует как в виде Cu^0 , так и в виде Cu^{2+} . В области катодной петли пассивации [потенциал -0.35 В (х.с.э.)] при соотношении Cu:Zn в составе ингибитора, равном 3:1, структура спектра $\text{Cu}2p$ в основном сохраняется и приобретает вид, характерный для чистой металлической меди без окисленных состояний. При значении соотношения Cu:Zn = 1:1 в спектре поверхности образца появляется вклад окисленной меди Cu^{2+} ; при соотношении Cu:Zn = 1:3 вклад ионов Cu^{2+} в спектр $\text{Cu}2p$ поверхности образца становится преобладающим. При дальнейшем повышении потенциала образца до $+0.20$ В (х.с.э.) интенсивность спектра меди $\text{Cu}2p$ резко падает за счет исчезновения составляющей спектра, соответствующей вкладу Cu^0 ; присутствие меди на поверхности сохраняется только в виде Cu^{2+} . Присутствие цинка на поверхности сохраняется, о чем свидетельствуют спектры $\text{Zn}2p_{3/2}$. При повышении потенциала образца до достижения состояния транспассивности [$+1.20$ В (х.с.э.)] наблюдаются малоинтенсивные спектры $\text{Cu}2p$ со структурой, характерной для ионов Cu^{2+} , интенсивность которых убывает с убыванием содержания меди в составе ингибитора, и сохраняющиеся спектры цинка $\text{Zn}2p_{3/2}$.

В области катодной ветви поляризационной кривой [$E = -0.80$ В (х.с.э.)], как и при потенциале разомкнутой цепи [$E = -0.66$ В (х.с.э.)], кислород присутствует на поверхности образца в виде тонкого слоя атомов, связанных с железом; об этом свидетельствует наличие в $\text{O}1s$ -спектре (рис. 7) единственного пика с максимумом при $E_B = 529.8$ эВ.* Железо на поверхности образца присутствует преимущественно в окисленном состоянии; это проявляется в структуре $\text{Fe}2p$ -спектра, в котором наблюдаются максимумы при $E_B = 709.6$ и 711.2 эВ, относящиеся соответственно к окислительным состояниям Fe^{2+} и Fe^{3+} [6]. Слой оксидов не является сплошным, о чем свидетельствует наличие в спектре $\text{Fe}2p$ плеча при $E_B = 707.0$ эВ, соответствующего вкладу Fe^0 [6]. При потенциале начала пассивации [-0.55 В (х.с.э.)] в спектре $\text{O}1s$ поверхности образца прослеживается составляющая с максимумом при $E_B = 531.7$ эВ, соответствующая вкладу гидроксидов металлов.** Спектр железа $\text{Fe}2p$ сохраняет прежний характер, свидетельствующий о наличии наряду с соединениями Fe^{2+} и Fe^{3+} участков неокисленной металлической поверхности. В области катодной петли пассивации $E = [-0.35$ В (х.с.э.)] вклад гидроксидов в спектре $\text{O}1s$ возрастает, а спектр железа $\text{Fe}2p$ представлен составляющими, соответствующими атомам железа в окислительных состояниях

* Moulder J. F., Stickle W. F., Sobol P. E., Bomben K. D. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. Perkin-Elmer Corp., Eden Prairie, 1992. P. 45.

** Там же.

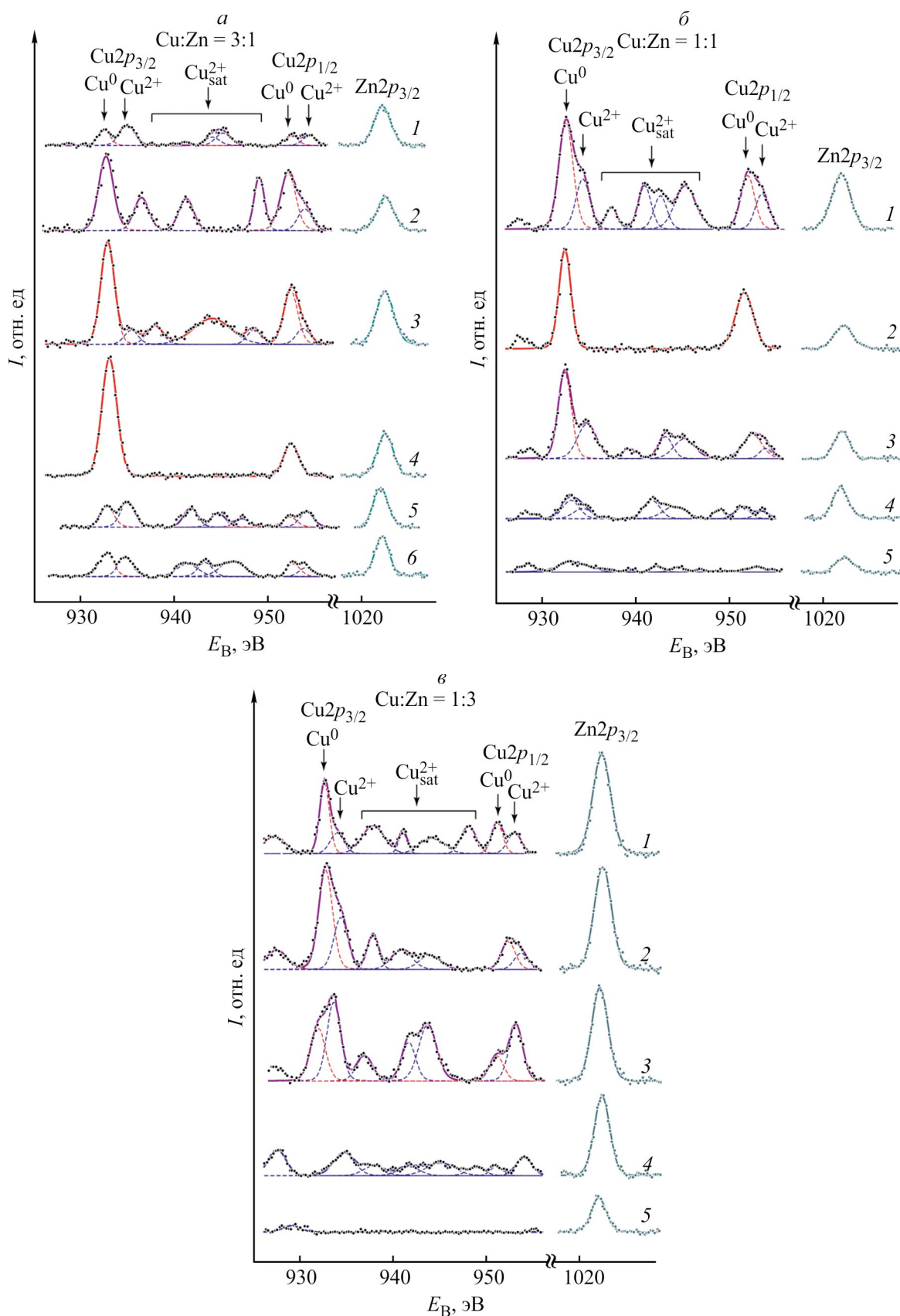


Рис. 6. Рентгеновские фотоэлектронные спектры в интервалах энергии связи E_B , соответствующих спектрам Cu₂p- и Zn₂p-фотоэлектронов, полученные с поверхности образцов, поляризованных в коррозионной среде с добавками 1.0 ммоль·дм⁻³ комплексов Na₄[(Cu,Zn)N(CH₂PO₃)₃]·13H₂O при Cu:Zn = 3:1 (а) [потенциал образца $E = -0.80$ (1), -0.66 (2), -0.55 (3), -0.35 (4), $+0.20$ (5), $+1.20$ В (х.с.э.) (6)]; Cu:Zn = 1:1 (б) и Cu:Zn = 1:3 (в) [потенциал образца $E = -0.66$ (1), -0.55 (2), -0.35 (3), $+0.20$ (4), $+1.20$ В (х.с.э.) (5)].

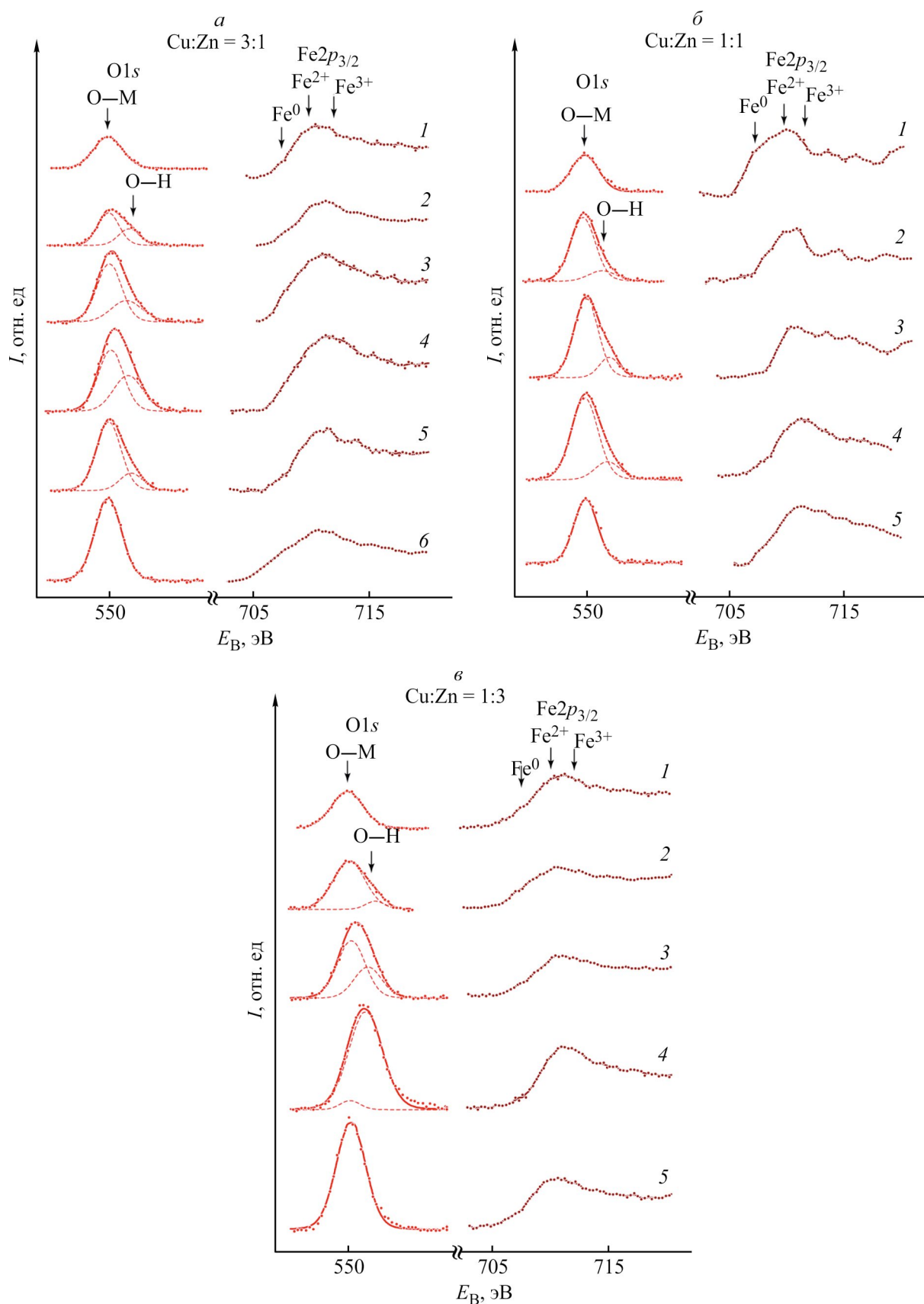


Рис. 7. Рентгеновские фотоэлектронные спектры в интервалах энергии связи E_B , соответствующих спектрам O1s- и Fe2p-фотоэлектронов, полученные с поверхности образцов, поляризованных в коррозионной среде с добавками $1.0 \text{ ммоль} \cdot \text{дм}^{-3}$ комплексов $\text{Na}_4[(\text{Cu,Zn})\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ при Cu:Zn = 3:1 (а) [потенциал образца $E = -0.80$ (1), -0.66 (2), -0.55 (3), -0.35 (4), $+0.20$ (5), $+1.20$ В (х.с.э.) (6)]; Cu:Zn = 1:1 (б) и Cu:Zn = 1:3 (в) [потенциал образца $E = -0.66$ (1), -0.55 (2), -0.35 (3), $+0.20$ (4), $+1.20$ В (х.с.э.) (5)].

Fe^{2+} и Fe^{3+} ; вклад атомов железа в состоянии Fe^0 от участков неокисленной металлической поверхности практически исчезает. С повышением потенциала образца $+0.20$ В (х.с.э.) и окислением металлической меди интенсивность спектра железа заметно возрастает. При этом в средах с ингибиторами с соотношением $\text{Cu}:\text{Zn}$, равным 3:1 и 1:1, в спектре $\text{Fe}2p$ прослеживается заметный вклад Fe^0 , свидетельствующий о наличии участков поверхности стали, не защищенных оксидно-гидроксидной пленкой. В спектре $\text{O}1s$ при этом преобладает вклад оксидов металла с небольшой примесью гидроксидов. При составе ингибитора $\text{Cu}:\text{Zn} = 1:3$ вклад металлического железа в спектре $\text{Fe}2p$ не обнаруживается, что свидетельствует о сплошности оксидно-гидроксидной защитной пленки; в ее составе преобладают соединения Fe^{3+} . Спектр $\text{O}1s$ представлен преобладающим вкладом гидроксидов. При повышении потенциала образца до $+1.20$ В (х.с.э.), что соответствует транспассивному состоянию поверхности металла, в $\text{O}1s$ -спектрах исчезает вклад от гидроксидов, а в $\text{Fe}2p$ -спектрах по-

является значительный вклад металлического железа, что свидетельствует о разрушении защитной пленки.

При катодном потенциале -0.80 В (х.с.э.), как и при потенциале открытой цепи $[-0.66$ В (х.с.э.)], и при потенциале начала пассивации $[-0.55$ В (х.с.э.)], спектр $\text{P}2p$ поверхности образца (рис. 8) содержит малоинтенсивную составляющую с максимумом интенсивности при $E_B = 131.5$ эВ, соответствующую исходному ингибитору $\text{Na}_4[(\text{Cu},\text{Zn})\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3]$, а также немного более интенсивные составляющие с максимумами при $E_B = 133.3$ и 134.5 эВ, соответствующие гетерометаллическому полиядерному комплексу $[\text{Zn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{O})_3\text{NH}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_3]_n$. В области катодной петли пассивации $[-0.38$ В (х.с.э.)] интенсивность спектра фосфора на поверхности образца значительно возрастает, что свидетельствует как об интенсивной адсорбции на поверхности образца исходного ингибитора $\text{Na}_4[(\text{Cu},\text{Zn})\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3]$ (составляющая спектра с максимумом при $E_B = 131.5$ эВ), так и о его реакции с ионами Fe^{2+} с образованием комплекса $[\text{Zn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{O})_3\text{NH}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_3]_n$ (со-

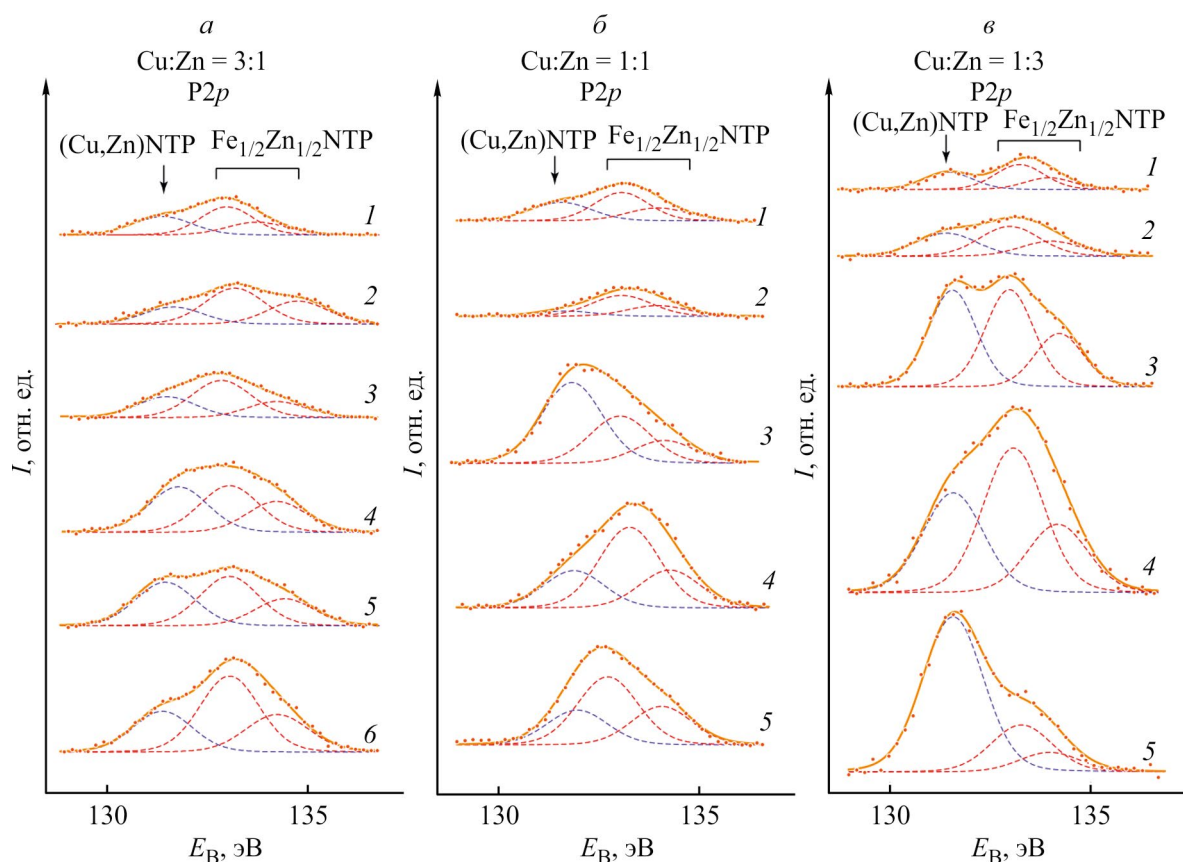


Рис. 8. Рентгеновские фотоэлектронные спектры в интервале энергии связи E_B , соответствующем спектру $\text{P}2p$ -фотоэлектронов, полученные с поверхности образцов, поляризованных в коррозионной среде с добавками $1.0 \text{ ммоль} \cdot \text{дм}^{-3}$ комплексов $\text{Na}_4[(\text{Cu},\text{Zn})\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ при $\text{Cu}:\text{Zn} = 3:1$ (а) [потенциал образца $E = -0.80$ (1), -0.66 (2), -0.55 (3), -0.35 (4), $+0.20$ (5), $+1.20$ В (х.с.э.) (6)]; $\text{Cu}:\text{Zn} = 1:1$ (б) и $\text{Cu}:\text{Zn} = 1:3$ (в) [потенциал образца $E = -0.66$ (1), -0.55 (2), -0.35 (3), $+0.20$ (4), $+1.20$ В (х.с.э.) (5)].

ставляющие спектра с максимумами при $E_B = 133.1$ и 134.5 эВ). При потенциале образца $+0.20$ В (х.с.э.) интенсивность вклада в спектр $P2p$ комплекса $[Zn_{1/2}Fe_{1/2}(H_2O)_3NH(CH_2PO_3H)_3]_n$ преобладает над интенсивностью вклада исходного ингибитора $Na_4[(Cu,Zn)N(CH_2PO_3)_3]$. Существенный вклад комплекса $[Zn_{1/2}Fe_{1/2}(H_2O)_3NH(CH_2PO_3H)_3]_n$, представленный составляющими с максимумами при $E_B = 133.1$ и 134.5 эВ, сохраняется в спектре $P2p$ поверхности образца и в области транспассивности, при потенциале образца $+1.20$ В (х.с.э.), когда основная часть оксидно-гидроксидного слоя на поверхности металла разрушается.

В области катодной петли пассивации $[-0.35$ В (х.с.э.)] заметное количество компонентов ингибитора (и Cu) присутствует только в тонком ($0-10$ нм) поверхностном слое металла (рис. 9). Метод послойного травления не позволяет определить окислительное состояние большинства элементов,* так как их соединения разрушаются при бомбардировке ионами Ag^+ . Однако сопоставление со спектрами поверхностного слоя на рис. 6, в, 7, в и 8, в

(кривые 3) показывает, что железо в поверхностном слое присутствует как в состоянии Fe^0 , так и в оксидах и гидроксидах в состояниях Fe^{2+} и Fe^{3+} , медь представлена состояниями как Cu^0 , так и Cu^{2+} , а фосфор присутствует как в исходном комплексе, так и в продукте его реакции с ионами Fe^{2+} — комплексе $[Zn_{1/2}Fe_{1/2}(H_2O)_3NH(CH_2PO_3H)_3]$ [1]. С повышением потенциала образца до $+0.21$ В (х.с.э.) максимум содержания меди смещается в область глубины $5-15$ нм; при этом на поверхности содержание меди резко убывает (ср. с кривой 4 на рис. 6, в). Напротив, N, P и Zn присутствуют преимущественно в поверхностном слое ($0-10$ нм), формируя защитный слой, а содержание Fe в этом слое снижается. При потенциале $+0.68$ В (х.с.э.), который соответствует наименьшей плотности тока анодного растворения металла в пассивной области при концентрации ингибитора 1.0 ммоль·дм $^{-3}$ (рис. 1, в), общая структура поверхностного слоя сохраняется. Содержание меди снижается, а в поверхностном слое присутствуют N, P и Zn — компоненты комплекса $[Zn_{1/2}Fe_{1/2}(H_2O)_3NH(CH_2PO_3H)_3]$. Резкое падение концентрации кислорода на глубине $16-18$ нм свидетельствует о плотности и непроницаемости пассивной пленки, сформированной на поверхности стали.

* Анализ поверхности методами Оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / Под ред. Д. Бриггса и М. Сиха. М.: Мир, 1987. С. 184.

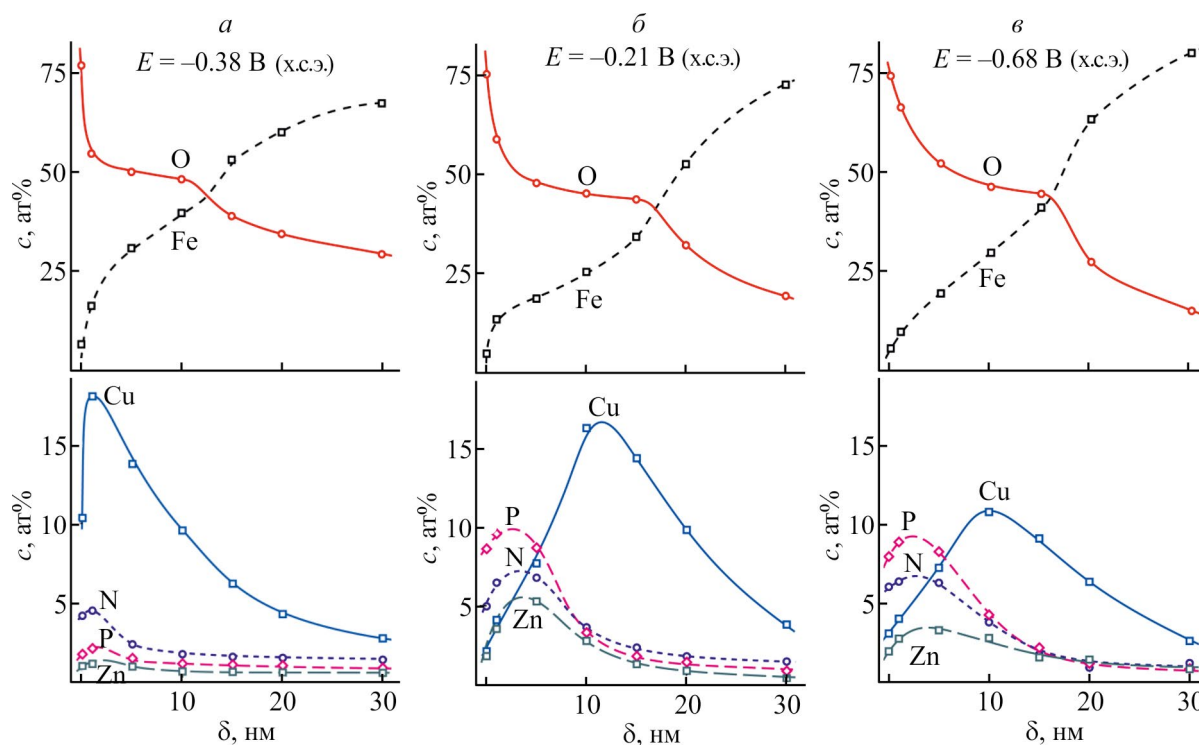
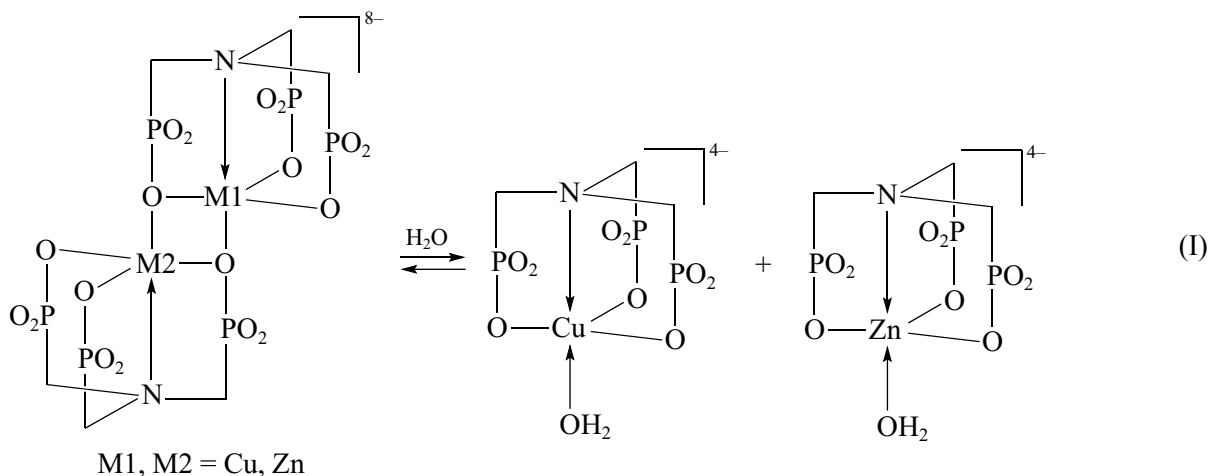


Рис. 9. Профили состава по глубине поверхностных слоев образцов стали 20, поляризованных в коррозионной среде с добавкой 1.0 ммоль·дм $^{-3}$ комплекса $Na_4[(Cu,Zn)N(CH_2PO_3)_3] \cdot 13H_2O$ с соотношением $Cu:Zn = 1:3$ при различных потенциалах: -0.38 (а), $+0.21$ (б) и $+0.68$ В (х.с.э.) (в).

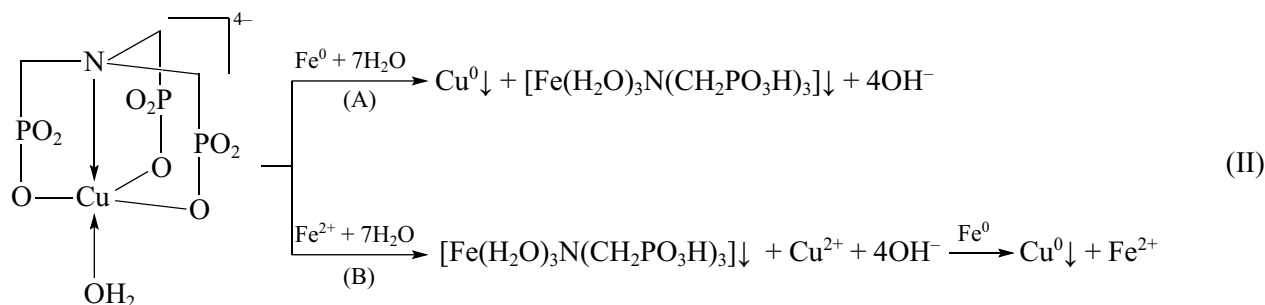
Наблюдаемое влияние гетерометаллических комплексов $\text{Na}_4[(\text{Cu,Zn})\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ и, в особенности, синергического эффекта сочетания медных и цинковых комплексов на коррозионно-электрохимическое поведение углеродистой стали в борат-

ном буферном растворе можно объяснить следующим образом. Гетерометаллический комплексный ион, имеющий димерное строение [7], в растворе диссоциирует на ионы медного и цинкового комплексов (I).

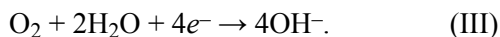


Выделение металлической меди на поверхности стали при обменной реакции железа с ионом

$[\text{CuN}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3]^{4-}$ может протекать по двум каналам (II):

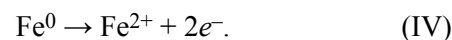


В катодной области, при потенциале образца -0.80 В (х.с.э.), восстановление металлической меди протекает менее интенсивно, чем при потенциале разомкнутой цепи [$E = -0.66$ В (х.с.э.)] и в области начала пассивации [$E = -0.55$ В (х.с.э.)] (рис. 6). Из этого можно сделать вывод, что реакция (IIА) является медленной и не вносит существенного вклада в катодный процесс; в катодной области потенциалов основным катодным процессом является восстановление растворенного кислорода с образованием гидроксид-ионов (III).

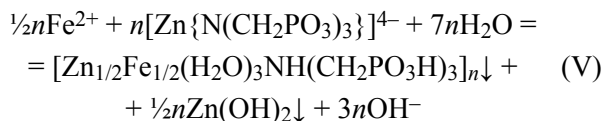


С ростом потенциала образца повышается интенсивность анодной реакции (IV), которая генерирует ионы Fe^{2+} , участвующие в реакции (IIВ). Кроме того, реакция (IIВ) сама генерирует ионы Fe^{2+} , что может приводить к ее ускорению. С повышением потенциала образца и повышением интенсивности

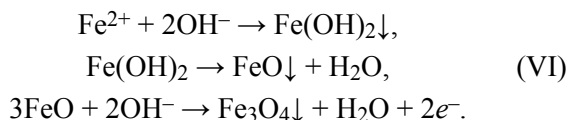
анодной реакции (IV) возрастает концентрация ионов Fe^{2+} в приповерхностном слое коррозионной среды, следовательно, по закону действующих масс скорость реакции (IIВ) увеличивается, и ее вклад в катодный процесс возрастает. Это приводит к возрастанию суммарного катодного тока и формированию катодной петли на вольтамперометрической кривой. Анодная реакция (IV) наиболее интенсивно протекает, по-видимому, по периметру образовавшихся на поверхности стали островков металлической меди, что обусловлено влиянием контактной разности потенциалов.



Вместе с тем в присутствии гетерометаллических ингибиторов $\text{Na}_4[(\text{Cu,Zn})\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ ускорение реакции (IIВ) возможно лишь ограничено, потому что в присутствии комплексных ионов $[\text{ZnN}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3]^{4-}$ ионы Fe^{2+} расходуется в реакции

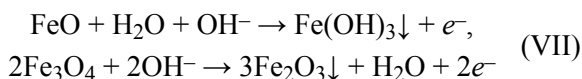


с образованием гетерометаллического комплекса $[\text{Zn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{O})_3\text{NH}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_3]_n$ и гидроксида цинка. Образование этих труднорастворимых веществ приводит к уплотнению и повышению стойкости пассивной пленки на поверхности стали. Еще одним каналом расходования ионов Fe^{2+} является образование гидроксидов и оксидов железа в реакции с гидроксид-ионами, образующимися по реакции (III):

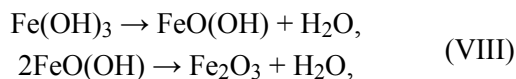


Продукты этих процессов обнаруживаются на поверхности образца спектроскопически (рис. 6–8) и локализуются в тонком поверхностном слое (рис. 9). Это приводит к формированию в интервале потенциалов $-0.55 \div -0.3$ В (х.с.э.) плотной пассивной пленки, тормозящей поверхностные реакции (III) и (IV). Схематическая модель процессов переноса и химических реакций в области формирования пассивной пленки показана на рис. 10, а.

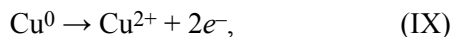
В интервале потенциалов образца $-0.3 \div -0.1$ В (х.с.э.) становится возможным окисление Fe^{2+} до Fe^{3+} в твердой фазе оксидов и гидроксидов*



с последующим формированием оксогидроксидов и оксидов железа(III):



продукты которых обнаруживаются в спектре железа (рис. 7). При повышении потенциала образца начинается протекать реакция окисления металлической меди на поверхности образца**



которая вольтамперометрически проявляется пиком плотности анодного тока при $-0.1 \div -0.05$ В (х.с.э.). Отнесение данного пика к реакции (IX) подтвержда-

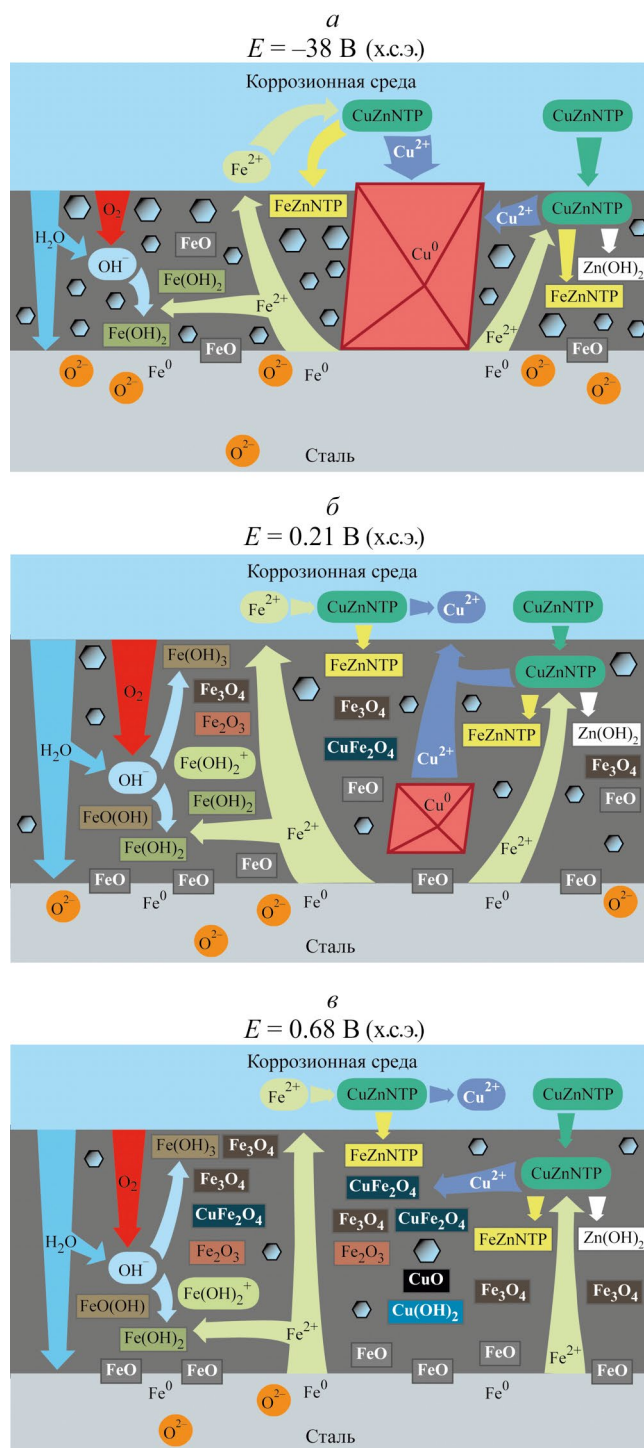


Рис. 10. Предложенные модели строения поверхностного слоя стали 20 при различных потенциалах.

$\text{CuZnNTP} — \text{Na}_4[(\text{Cu,Zn})\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeZnNTP} — [\text{Zn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{O})_3\text{NH}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_3]_n$.

ется пропорциональностью площади пика содержанию комплекса $\text{Na}_4[(\text{Cu,Zn})\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ в растворе и смещением пика в сторону повышения потенциала при повышении содержания в растворе

* Pourbaix M. Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions. National Association of Corrosion Engineers, Houston, 1974. P. 309.

** Там же. P. 386.

комплекса $\text{Na}_4[(\text{Cu,Zn})\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$, содержащего окисленную форму Cu^{2+} . Реакция (IX) приводит к переходу металлической меди частично в растворенное состояние, а частично — в $\text{Cu}(\text{OH})_2$, CuO и, вероятно, в феррит меди CuFe_2O_4 . Все эти процессы приводят к формированию на поверхности образца более толстого оксидно-гидроксидного пассивного слоя, содержащего медь главным образом в окисленном состоянии, что подтверждается согласующимися результатами различных методов исследования (рис. 4, д; 6–8; 9, б и 10, б).

При повышении потенциала образца до +0.68 В (х.с.э.) на поверхности формируется плотный оксидно-гидроксидный пассивный слой, содержащий ионы Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , и комплекс $[\text{Zn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{O})_3\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_3]_n$, обнаруживаемые по спектрам (рис. 6–8). Концентрация комплекса $[\text{Zn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{O})_3\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_3]_n$ максимальна на глубине 1–5 нм, а соединений меди — на глубине около 10 нм (рис. 9, в). Этот слой хорошо защищает поверхность стали, вследствие чего плотность анодного тока растворения металла в этой области минимальна. Схематическая модель строения такого слоя и процессов переноса в нем показана на рис. 10, в.

В области транспассивности [при потенциале образца +1.20 В (х.с.э.)] происходит разрушение оксидно-гидроксидного слоя, обусловленное образованием хорошо растворимых оксидов высших степеней окисления.* При этом медь также полностью переходит в окисленное состояние (рис. 6). Несмотря на разрушение оксидно-гидроксидной части пассивной пленки, комплекс $[\text{Zn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{O})_3\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_3]_n$ частично сохраняется на поверхности стали, о чем свидетельствуют спектры $\text{Zn}2p$ (рис. 6).

Выводы

С использованием комплекса методов, включающего вольтамперометрические измерения, сканирующую электронную микроскопию с микрозондовым элементным анализом, рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию поверхности и рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию с послойным травлением ионами Ag^+ , удалось детально исследовать влияние гетерометаллических комплексов $\text{Na}_4[(\text{Cu,Zn})\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ с различным соотношением $\text{Cu}:\text{Zn}$ на коррозионно-электрохимическое поведение углеродистой стали в водных средах в условиях естественной аэрации.

* *Pourbaix M.* Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions. National Association of Corrosion Engineers, Houston, 1974. P. 311–312.

Исследованные комплексы с соотношением $\text{Cu}:\text{Zn}$, равным 3:1, 1:1 и 1:3, являются ингибиторами коррозии. Наиболее эффективным ингибитором является комплекс с соотношением $\text{Cu}:\text{Zn} = 1:3$. Оптимальная дозировка его в условиях испытаний составила $1.0 \text{ ммоль} \cdot \text{дм}^{-3}$, при этом эффективность ингибирования анодного растворения стали 20, по данным вольтамперометрии, составила 86%.

Этот показатель превышает сумму эффектов соответствующих количеств монометаллических комплексов $\text{Na}_4[\text{CuN}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_4[\text{ZnN}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$, полученных в прежних работах, что свидетельствует о синергическом эффекте при совместном введении в коррозионную среду медь- и цинксодержащих комплексных ионов.

Анализ данных сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, в том числе с послойным травлением, показал, что синергизм действия обусловлен стимулированием комплексными ионами $[\text{Cu}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}]^{4-}$ катодного процесса выделения Cu^0 на поверхности стали и анодного процесса выделения ионов Fe^{2+} в коррозионную среду. Выделяющиеся при этом ионы Fe^{2+} , взаимодействуя с комплексными ионами $[\text{Cu}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}]^{4-}$, образуют труднорастворимые продукты — $\text{Zn}(\text{OH})_2$ и комплекс $[\text{Zn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{O})_3\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_3]_n$, повышающие плотность и защитные свойства пассивной пленки на поверхности стали.

Благодарности

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Поверхность и новые материалы» Удмуртского федерального исследовательского центра Уральского отделения РАН.

Финансирование работы

Работа выполнена в соответствии с планом научных исследований FUUE-2022-0010 Министерства науки и высшей школы Российской Федерации. Исследования методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии выполнены при поддержке Министерства науки и высшего образования России в рамках соглашения № 075-15-2021-1351 в части развития указанного метода.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

И. А. Жилин и Ф. Ф. Чаусов предложили постановку задачи и разработали программу исследований, подготовили исходные реагенты и образцы, провели электрохимические исследования; Н. В. Ломова и Н. Ю. Исупов провели рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию поверхности образцов; И. С. Казанцева интерпретировала результаты электрохимических исследований; В. Л. Воробьев провел рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию образцов с послойным травлением; И. К. Аверкиев провел электронно-микроскопические исследования образцов.

Информация об авторах

Жилин Игорь Александрович

ORCID: <https://orcid.org/0009-0008-2380-1050>

Чаусов Фёдор Фёдорович, д.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4950-2370>

ResearcherID Web of Science: ABH-2695-2020

Scopus Author ID: 6602129105

Ломова Наталья Валентиновна, к.ф.-м.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6568-4736>

Казанцева Ирина Сергеевна

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4556-3854>

Исупов Никита Юрьевич

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2515-8117>

Воробьев Василий Леонидович, к.ф.-м.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9401-0802>

Аверкиев Игорь Кронидович

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9952-8363>

Список литературы

- [1] *Chausov F. F., Kazantseva I. S., Reshetnikov S. M., Lomova N. V., Maratkanova A. N., Somov N. V.* Zinc and cadmium nitrilotris(methylenephosphonate)s: A comparative study of different coordination structures for corrosion inhibition of steels in neutral aqueous media // *ChemistrySelect*. 2020. V. 5. N 43. P. 13711–13719. <https://doi.org/10.1002/slct.202003255>
- [2] *Жилин И. А., Чаусов Ф. Ф., Ломова Н. В., Казанцева И. С., Исупов Н. Ю., Аверкиев И. К.* Влияние хелатного комплекса нитрило-трис-метиленфосфоновой кислоты с медью на коррозионно-электрохимическое поведение углеродистой стали в водной среде // *ЖПХ*. 2023. Т. 96. № 2. С. 184–199. <https://doi.org/10.31857/S004446182302007X>
<https://www.elibrary.ru/oulzrw>
[*Zhilin I. A., Chausov F. F., Lomova N. V., Kazantseva I. S., Isupov N. Yu., Averkiev I. K.* Impact of the chelate complex of nitrilotris(methylenephosphonic acid) with copper on the corrosion-electrochemical behavior of carbon steel in an aqueous medium // *Russ. J. Appl. Chem.* 2023. V. 96. N 2. P. 176–189. <https://doi.org/10.1134/S1070427223020089>].
- [3] *Kuznetsov Y. I., Redkina G. V.* Thin protective coatings on metals formed by organic corrosion inhibitors in neutral media // *Coatings*. 2022. V. 12. N 2. ID 149. <https://doi.org/10.3390/coatings12020149>
- [4] *Holmes W.* Silver staining of nerve axons in paraffin sections // *The Anatomical Record*. 1943. V. 86. P. 157–187. <https://doi.org/10.1002/ar.1090860205>
- [5] *Biesinger M. C.* Advanced analysis of copper X-ray photoelectron spectra // *Surf. Interf. Anal.* 2017. V. 49. P. 1325–1334. <https://doi.org/10.1002/sia.6239>
- [6] *Grosvenor A. P., Kobe B. A., Biesinger M. C., McIntyre N. S.* Investigation of multiplet splitting of Fe2p XPS spectra and bonding in iron compounds // *Surf. Interf. Anal.* 2004. V. 36. P. 1564–1574. <https://doi.org/10.1002/sia.1984>
- [7] *Чаусов Ф. Ф., Казанцева И. С., Ломова Н. В., Холзаков А. В., Шабанова И. Н., Суксин Н. Е.* Термохимическое поведение кристаллических медно-цинковых комплексов нитрило-трис-метиленфосфоновой кислоты // *ЖПХ*. 2022. Т. 95. № 4. С. 458–467. <https://doi.org/10.31857/S0044461822040065>
<https://www.elibrary.ru/dgyksg>
[*Chausov F. F., Kazantseva I. S., Lomova N. V., Kholzakov A. V., Shabanova I. N., Suksin N. E.* Thermochemical behavior of crystalline copper–zinc complexes of nitrilotris(methylenephosphonic acid) // *Russ. J. Appl. Chem.* 2022. V. 95. N 4. P. 519–528. <https://doi.org/10.1134/S1070427222040073>].

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ФТОРИРОВАНИЕ N-ЗАМЕЩЕННЫХ СОЛЕЙ ПИРИДИНА И МОРФОЛИНА

© Е. В. Литвиненко¹, Н. Б. Лесневская¹, А. А. Людикайнен¹, В. А. Маталин^{1,*},
В. А. Печилин¹, Н. В. Лебедев², Л. В. Осетрова², Н. В. Пеганова^{1,**}

¹ Российский научный центр «Прикладная химия (ГИПХ)»,
193232, г. Санкт-Петербург, ул. Крыленко, д. 26, лит. А

² Научно-исследовательский институт синтетического каучука им. С. В. Лебедева,
198035, г. Санкт-Петербург, ул. Гапсальская, д. 1
E-mail: * matalin.v@yandex.ru; ** chem_se@mail.ru

Поступила в Редакцию 29 марта 2024 г.

После доработки 3 октября 2024 г.

Принята к публикации 2 ноября 2024 г.

Представлены результаты изучения процессов электрохимического фторирования ряда N-замещенных четвертичных солей пиридина (бромиды N-этилпиридиния, бромиды N-бутилпиридиния, хлорида N-этанолпиридиния, бромиды метилового эфира N-пиридилуксусной кислоты) и третичных солей морфолина (бромиды N-бутилморфолина), установлен состав и строение жидких продуктов реакции фторирования методами газожидкостной хроматографии и ЯМР ¹⁹F спектроскопии. Получены с выходом по току от 19 до 54%, идентифицированы и описаны следующие перфторированные органические соединения: перфтор-N-бутилпиперидин, перфтор-N-этилпиперидин, перфтор-N-бутилморфолин, фторангидрид перфтор-N-пиперидинуксусной кислоты. Определены интервалы их температур кипения и плотность, а также основные технологические параметры процесса их получения.

Ключевые слова: электрохимическое фторирование; перфтор-N-бутилпиперидин; перфтор-N-этилпиперидин; перфтор-N-бутилморфолин; фторангидрид перфтор-N-пиперидинуксусной кислоты; перфторпиперидин-1-ил уксусной кислоты метиловый эфир; перфтор пиперидин-1-ил уксусная кислота, пиридин, морфолин

DOI: 10.31857/S0044461824050037; EDN: GYLVGK

Поиск новых методов синтеза поли- и перфторированных соединений, обладающих уникальными характеристиками и широкой областью применения, является актуальной задачей для данного этапа развития химии фторорганических соединений. К таким соединениям относятся перфторполиэфиры, фторангидриды перфторкарбоновых кислот, полностью фторированные третичные амины и другие перфторированные соединения, потребность в которых существует в медицине, технике и электронике.

Одним из методов получения перфторированных соединений, в том числе и перфторированных третичных аминов, с сохранением в них функциональных групп является метод электрохимического фторирования, или процесс Саймонса [1]. Промышленный интерес к полностью фторированным материалам,

получаемым методом электрохимического фторирования, обусловлен, во-первых, практической невозможностью получить их другими известными методами, а во-вторых, использованием относительно простого аппаратного оформления и более безопасного для транспортировки и хранения, чем газообразный фтор, сырья (HF).

Работы по электрохимическому фторированию целого ряда органических соединений были начаты и получили развитие в АО «Российский научный центр «Прикладная химия (ГИПХ)», в том числе с освоением данной технологии на опытно-промышленной установке [2]. Наиболее востребованным классом перфторсоединений являются перфторированные третичные амины (перфтортриэтил-, перфтортрипропил-, перфтортрибутиламины, продукт «Фожалин»),

углеводородные предшественники которых в настоящее время не производятся отечественной промышленностью. Следовательно, можно предположить, что подобные им другие фторированные третичные амины будут востребованы в технике и промышленности, в том числе и гетероциклические.

Цель исследования — разработка технологии промышленного получения производных третичных и гетероциклических перфторированных аминов, а именно четвертичных N-алкилпиридиниевых и третичных N-алкилморфолиниевых солей, электрохимическим фторированием в безводном HF.

Задача данного исследования — подбор режимов процесса и составов электролитов с оптимальной электропроводностью для электрохимического фторирования четвертичных и третичных аммониевых солей, пригодных для дальнейшего масштабирования. По результатам поиска по систематическим названиям согласно номенклатуре химических соединений в базе данных патентов Orbit Intelligence (Questel) и по структурным формулам и аналогам (синонимам) в базе данных химических соединений ChemSpider, часть полученных соединений не были описаны ранее. Использование четвертичных N-замещенных солей пиридина [3] и третичных N-замещенных солей морфолина в качестве исходных соединений и одновременно деполяризаторов для электрохимического синтеза позволит получить новые перфторированные органические соединения, перспективные для использования в высокотехнологичных электронной и энергетической областях.

Экспериментальная часть

В качестве исходных материалов для синтеза бромидов N-этилпиридиния, бромидов N-бутилпиридиния, хлоридов N-этанолпиридиния, бромидов метилового эфира N-пиридилуксусной кислоты и бромидов N-бутилморфолина использовали пиридин (ч., АО «ЭККОС-1»), морфолин (ч., АО «ЭККОС-1»), бромэтан (х.ч., ООО «АО Реахим»), 1-бромбутан (ч., ЗАО «Вектон»), метилбромацетат (ч., ЗАО «Вектон») и 2-хлорэтанол (х.ч., АО «ЭККОС-1»). В качестве среды для проведения синтеза использовали диметилформамид (х.ч., АО «ЭККОС-1»).

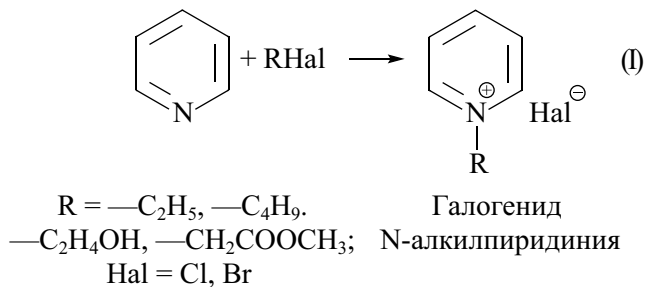
Для реакции метанолиза использовали метанол (х.ч., ЗАО «Вектон»). В процессах электрохимического фторирования бромидов N-этилпиридиния, бромидов N-бутилпиридиния, хлоридов N-этанолпиридиния, бромидов метилового эфира N-пиридилуксусной кислоты и бромидов N-бутилморфолина исполь-

зовали безводный HF (99.95%, АО «ГалоПолимер Пермь»).

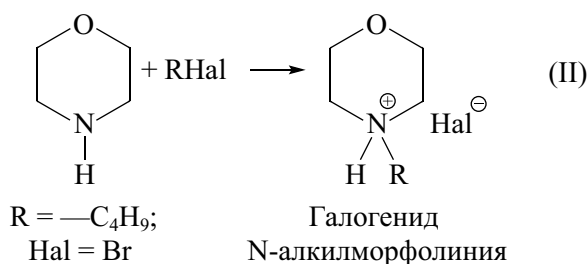
Для подготовки образцов для хроматографического и ЯМР-анализа после электрохимического фторирования использовали Na_2CO_3 (х.ч., АО «ЛенРеактив») и силикагель марки КСМГ (тех., АО «ЛенРеактив»). Все исходные материалы использовались без предварительной очистки.

Плотности перфтор-N-бутилморфолина, перфтор-N-бутилпиперидина и перфтор-N-этилпиперидина определяли ареометрическим методом.*

Синтез четвертичных солей пиридина (бромидов N-этилпиридиния, бромидов N-бутилпиридиния, хлоридов N-этанолпиридиния, бромидов метилового эфира N-пиридилуксусной кислоты) и третичной соли морфолина (бромидов N-бутилморфолина) проводили в среде растворителя — диметилформамида (х.ч., АО «ЭККОС-1») по стандартной методике кватернизации пиридина (I) (ч., АО «ЭККОС-1») [4] или морфолина (II) (ч., АО «ЭККОС-1») соответствующим галогеналкилом — бромэтаном (х.ч., ООО «АО Реахим»), 1-бромбутаном (ч., ЗАО «Вектон»), метилбромацетатом (ч., ЗАО «Вектон») и 2-хлорэтанолом (х.ч., АО «ЭККОС-1»). Температуру реакции устанавливали в пределах от 30 до 115°C в зависимости от температуры кипения используемого галогеналкила. В некоторых случаях, например, в реакции кватернизации пиридина метиловым эфиром бромуксусной кислоты (ч., ЗАО «Вектон») постоянный нагрев не требовался, так как реакция имела экзотермический характер. Об окончании реакции судили по прекращению тепловыделения в реакционной колбе. Продукты реакции представляли собой кристаллические соли и отделялись от маточного раствора кристаллизацией: вымораживанием при температуре –30°C с последующей фильтрацией. Полученные соли пиридина имели следующие температуры плавления: бромид N-этилпиридиния — $T_{\text{пл}} = 120^\circ\text{C}$, бромид N-бутилпиридиния — $T_{\text{пл}} = 104^\circ\text{C}$, хлорид N-этанолпиридиния — $T_{\text{пл}} = 128\text{--}130^\circ\text{C}$.



* ГОСТ 3900–2022. Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности.



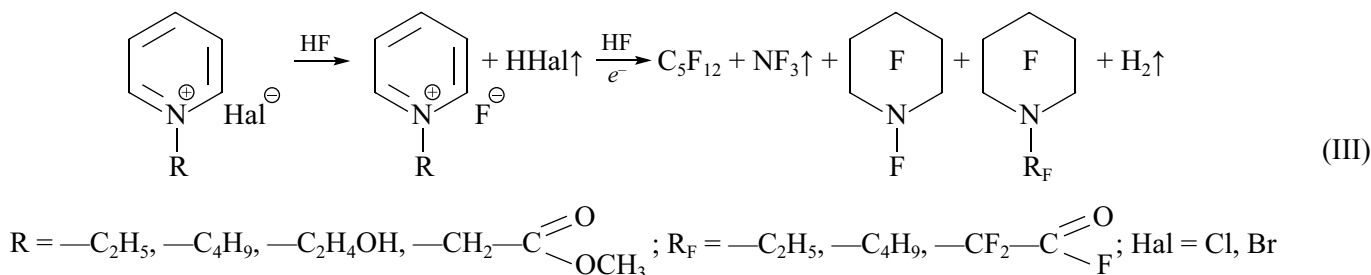
Структуру исходных соединений для электрохимического синтеза определяли по ИК-спектрам на инфракрасном спектрометре Shimadzu IRPrestige-21 (Shimadzu) с Фурье-преобразованием, разрешение — 3 см⁻¹, спектральный диапазон — 7800–350 см⁻¹, светодетектор — пластина KBr с германиевым покрытием.

Электрохимическое фторирование четвертичных N-алкилпиридиниевых и третичных N-алкилморфолиниевых солей проводили в электролитической ячейке [АО «РНЦ «Прикладная химия (ГИПХ)»] типа Саймонса из углеродистой стали с объемами 0.66 и 0.75 л с пакетом никелевых электродов, эффективная площадь анодов и катодов которого составляет 502 см². Ячейка снабжена рубашкой и стальным об-

ратным холодильником, охлаждаемым до температуры не выше –35°C.

Синтез перфторированных третичных аминов проводили по общей методике, разработанной в АО «РНЦ «Прикладная химия (ГИПХ)» [5]. Основные параметры электрохимического процесса приведены в табл. 1. Концентрацию фторируемого вещества в электролите в процессе электрохимического фторирования поддерживали путем периодической подачи растворенного в безводном HF органического вещества. Жидкие продукты фторирования скапливались на дне электролизера, газообразные продукты фторирования улавливались в ловушки с метанолом.

В настоящей работе провели серию электрохимических синтезов ряда перфторпродуктов, исходным соединением для которых выбраны соответствующие производные N-замещенного пиридиния (III). На первой стадии под действием безводного HF происходит замещение атома галогена на фтор, на второй стадии — электрохимическое фторирование с образованием ряда перфторпродуктов (перфторпентан, перфторпиридин, соответствующий перфторамин) и электролизных газов (H₂, NF₃).



Электрохимическое фторирование бромидов N-этилпиридиния (IV) и N-бутилпиридиния (V) позволяет получить перфтор-N-этилпиперидин и перфтор-N-бутилпиперидин. Выход по току для данных синтезов составил 54 и 42%. Продолжительность

синтеза составила 199 и 89 ч (окончание процесса определено по росту напряжения, свидетельствующему о полимеризации полупродуктов синтеза в электролитном пакете), удельный расход электричества 4474 и 1832 А·ч·л⁻¹ для получения перфтор-N-этилпипери-

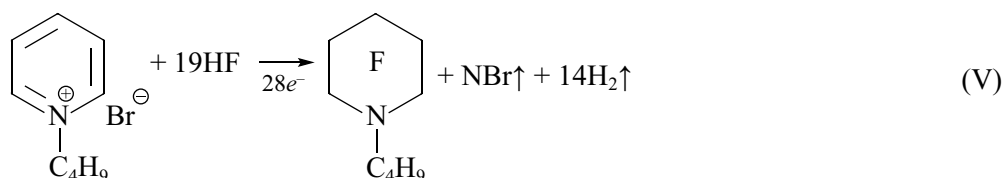
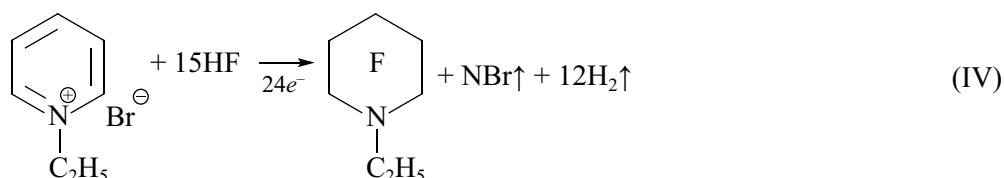
Таблица 1

Параметры процесса электрохимического фторирования N-замещенных солей пиридина и морфолина

Параметр	Значение
Объем электролизера	0.66–0.75 л
Площадь поверхности анодов $S_{\text{ан}}$	502 см ²
Постоянный ток	15 А
Плотность тока	0.03 А·см ⁻²
Начальная концентрация углеводородного реагента	15%
Напряжение	от 4.6 до 6.9 В
Температура обратного холодильника	от –35 до –37°C
Температура в электролизере	от 15 до 23°C

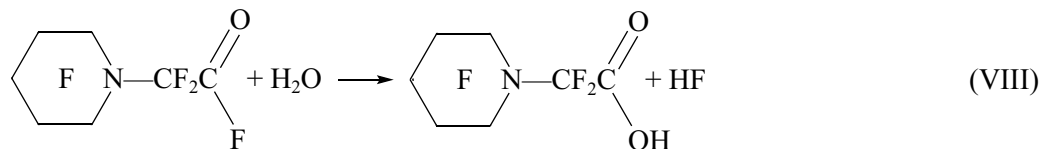
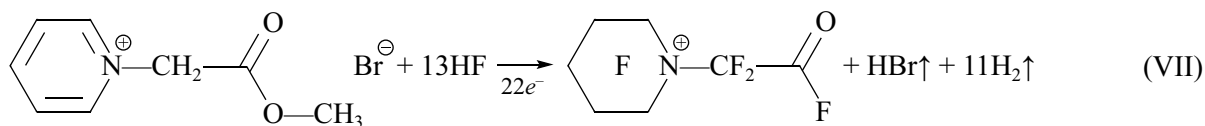
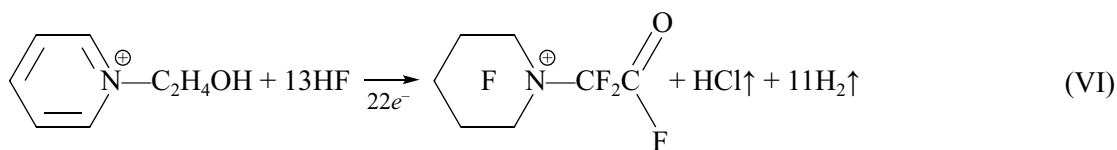
дина и перфтор-N-бутилпиперидина соответственно. Перфтор-N-этилпиперидин представляет собой прозрачную жидкость с плотностью $1.72 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ с интервалом температур кипения $85\text{--}87^\circ\text{C}$, перфтор-N-бутилпиперидин — прозрачная жидкость с плотностью

$1.83 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, интервал температур кипения $129\text{--}131^\circ\text{C}$. Испытания образцов перфтор-N-этилпиперидина и перфтор-N-бутилпиперидина на морозостойкость показали, что замерзания жидкостей не происходит даже при температуре -75°C .



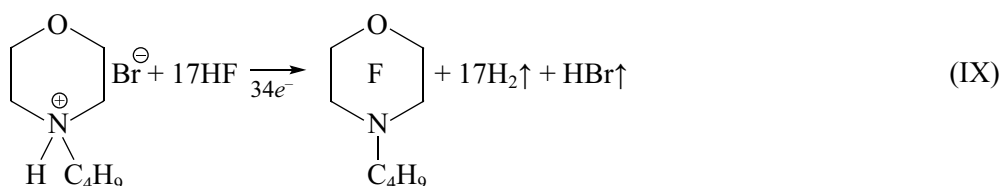
Электрохимическое фторирование хлорида N-этанолпиридиния (VI) и бромид метилового эфира N-пиридинуксусной кислоты позволяет получить фторангидрид перфтор-N-пиперидинуксусной кислоты (VII) — прозрачную жидкость с резким запахом, которая легко гидролизуется на воздухе до перфтор-N-пиперидинуксусной кислоты. Для удобства хранения и идентификации методом ЯМР ^{19}F данный фторангидрид был переведен в метиловый эфир перфтор-N-пиперидинуксусной кислоты посредством метанолиза. Часть сырья была переведена в перфтор-N-пиперидинуксусную кислоту посредством гидролиза (VIII).

Выход по току составил 34 и 19%, продолжительность синтеза — 172 и 93 ч, удельный расход электричества — 3136 и $1700 \text{ А} \cdot \text{ч} \cdot \text{л}^{-1}$ для электрохимического фторирования хлорида N-этанолпиридиния и бромид метилового эфира N-пиридинуксусной кислоты соответственно. Об окончании синтеза судили по росту напряжения выше 7.0 В . Установлено, что фторангидрид перфтор-N-пиперидинуксусной кислоты образуется с более высоким выходом по току (34%) при использовании в качестве исходного соединения для электрохимического фторирования хлорида N-этанолпиридиния.



Результатом электрохимического фторирования бромид N-бутилморфолина является перфтор-N-бутилморфолин (IX). Выход по току для данного электросинтеза составил 29%, продолжительность синтеза — 94.5 ч, удельный расход электриче-

ства — $1813 \text{ А} \cdot \text{ч} \cdot \text{л}^{-1}$. Перфтор-N-бутилморфолин представляет собой прозрачную жидкость с плотностью $1.77 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ с интервалом температур кипения $117\text{--}119^\circ\text{C}$.



Для удобства полной идентификации сырец после электрохимического фторирования бромидов N-этил-, N-бутилпиридиния и N-бутилморфолина был отмыт 2–5%-ным водным раствором Na_2CO_3 (х.ч., АО «Ленреактив») или дистиллированной H_2O . В случае электрохимического фторирования бромида метилового эфира N-пиридилуксусной кислоты и хлорида N-этанолпиридиния сырец был подвергнут метанолизу. Отмытые продукты после сушки над силикагелем марки КСМГ (тех., АО «ЛенРеактив») фракционировали с помощью ректификации.

Количественный состав сырцов и чистоту продуктов определяли на газовом хроматографе Кристалл 2000М (ЗАО «СКБ Хроматэк») с детектором

по теплопроводности на насадочной колонке [20% α, α, α -трис(бетацетила)ацетофенон (ч.д.а., ЗАО «Вектон»)] на силохроме-80 (ООО «АО Реахим») длиной 2 м, в качестве газа-носителя использовали гелий (99.995%, ООО «ЦЕНТРАЗ»).

Структуру продуктов определяли по спектрам ЯМР ^{19}F , записанным на спектрометре Bruker Spectrospin AM-500 (Bruker) с частотой 470.6 МГц. Спектры образцов перфтор-N-этилпиперидина и перфтор-N-бутилпиперидина записаны в растворах дейтерохлороформа (99.96%, Sigma-Aldrich, кат. номер 212-742-4) с добавлением гексафторбензола (99.9%, Sigma-Aldrich, кат. номер 30-285-6) в качестве внутреннего стандарта. Спектры образцов

Таблица 2

Спектры ЯМР ^{19}F и ^1H полученных методом электрохимического фторирования перфторированных соединений

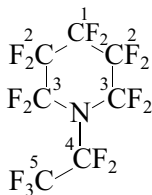
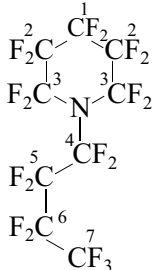
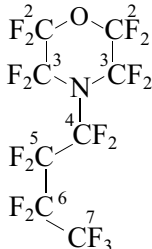
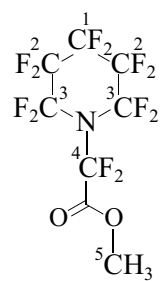
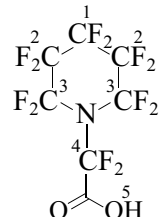
Структура соединения	№ группы	$\delta_{\text{CCl}_3\text{F}}, \delta_{\text{TMS}}, \text{м. д.}$	Интенсивность сигналов атомов фтора	Мультиплет	$J_{\text{F-F}^*}, \text{Гц}$
Перфтор-N-этилпиперидин 	1	–134.6	2	Ушир. синглет	
	2	–132.3	4	Ушир. синглет	
	3	–91.5	4	Ушир. синглет	
	4	–95.45	2	Триплет триплетов	J_{4-3} 19.6; 21.8
	5	–87.0	3	Квинтет	J_{5-3} 8.7
Перфтор-N-бутилпиперидин 	1	–134.1	2	Синглет	
	2	–131.7	4	Синглет	
	3	–90.45	4	Синглет	
	4	–88.7	2	Септет	$J_{4-6;4-3}$ 18.5
	5	–123.3	2	Синглет	
	6	–126.25	2	Триплет триплетов	$J_{6-4;6-3}$ 8; 6.5
	7	–81.1	3	Триплет	J_{7-5} 10
Перфтор-N-бутилморфолин 	2	–86.3	4	Синглет	
	3	–90.8	4	Ушир. синглет	
	4	–88.8	2	Септет	$J_{4-6;4-3}$ 17.5
	5	–122.5	2	Ушир. синглет	
	6	–125.3	2	Триплет дублетов триплетов*	$J_{6-4;6-3}$ 17.5; 8; 6.5
	7	–80.3	3	Триплет	J_{7-5} 10.35

Таблица 2 (продолжение)

Структура соединения	№ группы	$\delta_{\text{CCl}_3\text{F}}, \delta_{\text{TMS}}, \text{м. д.}$	Интенсивность сигналов атомов фтора	Мультиплет	$J_{\text{F-F}}, \text{Гц}$
Перфтор-N-пиперидин-1-ил уксусной кислоты метиловый эфир 	1	-132.5 ÷ -133.5	2	Ушир. синглет	$J_{4-3} 17$
	2	-130.5 ÷ -131.0	4	Ушир. синглет	
	3	-90.2	4	Ушир. синглет	
	4	-82.1	2	Квинтет	
	5	4.1	3	Синглет	
Перфтор-N-пиперидин-1-ил уксусная кислота 	1	-132.7	2	Ушир. синглет	
	2	-130.55	4	Ушир. синглет	
	3	-90.45	4	Ушир. синглет	
	4	-88.7	2	Квинтет**	
	5	11.5	1	Ушир. синглет	

* Слабо разрешенный мультиплет. Приведены приблизительные константы спин-спинового взаимодействия.

** Расщепление сигнала должно быть аналогично сигналу —CF₂-группы (при атоме № 4) метилового эфира перфтор-пиперидин-1-ил уксусной кислоты, но расщепление подавлено — сигнал выглядит как синглет с признаками расщепления.

перфтор-N-бутилморфолина, метилового эфира перфтор-N-пиперидинуксусной кислоты и перфтор-N-пиперидинуксусной кислоты записаны в чистом виде без дейтерированного растворителя с добавлением гексафторбензола в качестве внутреннего стандарта.

Обсуждение результатов

Методом электрохимического фторирования четвертичных N-алкилпиридиниевых и третичных N-алкилморфолиниевых солей можно получать не только инертные соединения, такие как перфтор-N-этилпиперидин, перфтор-N-бутилпиперидин и перфтор-N-бутилморфолин, но и перфторированные соединения с функциональной группой — фторангидрид перфтор-N-пиперидинуксусной кислоты с выходами по току от 20 до 55%.

Структуры соединений не противоречат данным ЯМР ¹⁹F, согласно которым в ходе электрохимического фторирования алкилбромидов N-замещенного пиридиния преимущественно образуются перфтор-N-этилпиперидин, перфтор-N-бутилпиперидин, перфтор-N-бутилморфолин и фторангидрид перфтор-N-пиридилуксусной кислоты. Химические сдвиги сигналов атомов фтора в группе —CF₂ пи-

перидинового кольца перфтор-N-этилпиперидина и перфтор-N-бутилпиперидина представлены синглетами в области от $\delta -90.45$ до $\delta -134.6$ м. д. на спектре ЯМР ¹⁹F. Сигнал атомов фтора в морфолиновом кольце перфтор-N-бутилморфолина соответствует синглету с химическим сдвигом $\delta -86.3$ м. д. и неразрешенному мультиплету в области $\delta -90.8$ м. д. (табл. 2). Химические сдвиги атомов фтора пиперидинового кольца в молекулах метилового эфира перфтор-N-пиперидинуксусной кислоты и перфтор-N-пиперидинуксусной кислоты находятся в области $\delta -90.2 \div 132.7$ м. д. на спектре ЯМР ¹⁹F. Сигнал протонов метоксильной группы представлен синглетом в области $\delta 4.1$ м. д., сигнал протона карбоксильной группы — уширенным синглетом в области $\delta 11.5$ м. д. на ЯМР ¹H спектре, что не противоречит литературным данным.

Интересно отметить, что сигналы —CF₂ в пиперидиновом кольце метилового эфира перфтор-N-пиперидинуксусной кислоты и перфтор-N-пиперидинуксусной кислоты дублируются в соотношении, исключая возможность идентифицировать их как примеси. Вероятно, для этих соединений характерно наличие стабильных при комнатной температуре изомеров конформации кольца (кресло–ванна):

для образца метилового эфира перфтор-N-пиперидинуксусной кислоты соотношение около 65:35, для образца перфтор-N-пиперидинуксусной кислоты соотношение около 81:19.

Выводы

Использование предлагаемых в работе четвертичных аммонийных солей в качестве исходного соединения для электрохимического фторирования позволяет прогнозировать возможность длительного непрерывного технологического процесса электрохимического фторирования с получением перфторированных соединений различных классов.

Реакции кватернизации пиридина или морфолина различными алкилгалогенидами открывают возможность увеличения номенклатурного ряда востребованных промышленностью перфторированных третичных аминов, получаемых методом электрохимического фторирования в безводном HF с достаточно высокими выходами по току.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

Е. В. Литвиненко, Н. Б. Лесневская, А. А. Людикайнен провели электрохимическое фторирование бромида N-этилпиридиния, бромида N-бутилпиридиния, хлорида N-этанолпиридиния, бромида метилового эфира N-пиридилуксусной кислоты и бромида N-бутилморфолина; Е. В. Литвиненко и Н. Б. Лесневская провели хроматографический анализ образцов; Е. В. Литвиненко определила плотности перфтор-N-бутилморфолина, перфтор-N-бутилпиперидина и перфтор-N-этилпиперидина; А. А. Людикайнен и В. А. Печилин провели синтез бромида N-этилпиридиния, бромида N-бутилпиридиния, хлорида N-этанолпиридиния, бромида метилового эфира N-пиридилуксусной кислоты и бромида N-бутилморфолина; В. А. Маталин разработал методику синтеза перфторированных третичных аминов электрохимическим фторированием производных N-замещенного пиридина и морфолина; Н. В. Лебедев и Л. В. Осетрова провели анализ полученных перфторированных соединений методом ЯМР ^{19}F и ^1H спектроскопии; Н. В. Пеганова произвела подбор технологических параметров электрохимического синтеза (плотность тока, начальная кон-

центрация углеводородного реагента, температурный режим) и условий газохроматографического анализа перфторпродуктов.

Информация об авторах

Литвиненко Евгения Владимировна

ORCID: <https://orcid.org/0009-0009-6060-0642>

Лесневская Нина Болеславовна

ORCID: <https://orcid.org/0009-0004-8289-1771>

Людикайнен Александр Александрович

ORCID: <https://orcid.org/0009-0007-2280-915X>

Маталин Виктор Александрович, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0009-0002-8814-8992>

Печилин Владимир Алексеевич

ORCID: <https://orcid.org/0009-0000-4898-1205>

Лебедев Николай Валентинович, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0009-0001-2302-8386>

Осетрова Людмила Валентиновна

ORCID: <https://orcid.org/0009-0005-3564-357X>

Пеганова Наталья Владимировна, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0180-5698>

Список литературы

- [1] Андриенко О. С., Сачков В. И., Яновский В. А. Практические методы введения фтора в органические соединения. Томск: Изд-во НТЛ, 2010. С. 23.
- [2] Каурова Г. И. Электрохимическое фторирование органических соединений // Хим. пром-сть. 2017. Т. 94. № 4. С. 179–186. <https://www.elibrary.ru/zdphxv> <https://elibrary.ru/item.asp?id=29867432>
- [3] Плашкин В. С. О влиянии условий процесса на состав продуктов электрохимического фторирования гетероциклических N-изоалкиламинов // ЖПХ. 1975. Т.48. С. 706–709.
- [4] Кузьменок Н. М., Михалёнок С. Г., Орёл А. С., Безбородов В. С., Крахалёв М. Н., Сутормин В. С., Прищепа О. О., Зырянов В. Я. Синтез и исследование анизотропных солей аммония для создания жидкокристаллических материалов и устройств с варьруемым поверхностным сцеплением // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2018. Т. 18. Вып. 4. С. 35–36. <https://doi.org/10.18083/LCAppl.2018.4.27>
- [5] Литвиненко Е. В., Лесневская Н. Б., Людикайнен А. А., Маталин В. А., Михайлова Т. В. Электрохимическое фторирование малеинового ангидрида // Fluorine Notes (Фторные заметки). 2018. Т. 6. Вып. 121. С. 11–22 [Litvinenko E. V., Lesnevskaya N. B., Ludikainen A. A., Matalin V. A., Mikhailova T. V. Electrochemical fluorination of maleic anhydride // Fluorine Notes. 2018. V. 6 (121). P. 3–4. <https://doi.org/10.17677/fn20714807.2018.06.02>].

РАЗРАБОТКА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СЛОЕВ ДЛЯ ЭЛЕКТРОМИГРАЦИОННЫХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

© А. Ю. Шмыков, С. В. Мякин, Л. М. Кузнецов, Н. А. Бубис, В. Е. Курочкин

Институт аналитического приборостроения РАН,
198095, г. Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, д. 31–33, лит. А
E-mail: shmykov.alexey@gmail.com

Поступила в Редакцию 29 мая 2024 г.
После доработки 26 сентября 2024 г.
Принята к публикации 10 октября 2024 г.

Синтезирован ряд композиционных материалов на основе олигомерного диизоцианата с различным содержанием сегнетоэлектрического наполнителя титаната бария. Исследование структуры полученных композитов методом конфокальной лазерной сканирующей микроскопии показало, что варьирование содержания титаната бария в реакционной смеси при их синтезе в диапазоне 10–50 об% позволяет регулировать морфологию с возможностью формирования как равномерного распределения частиц наполнителя, так и различных цепочечных и островковых структур. Полученные материалы перспективны для применения в электромагнитной капиллярной хроматографии в качестве неподвижных фаз, поверхность которых способна к эффективному взаимодействию с электрическим полем и управляемому разделению компонентов в процессе электрохроматографического анализа.

Ключевые слова: композиты; диизоцианат; титанат бария; диэлектрическая проницаемость; капиллярная электрохроматография; неподвижная фаза

DOI: 10.31857/S0044461824050049; EDN: ITEG NR

Разработка качественно новых материалов, отличающихся от применяемых в настоящее время не столько составом, сколько функциональными возможностями, актуальна во многих областях, включая получение защитных диэлектрических слоев в различных электронных устройствах, суперконденсаторах, а также функциональных слоев сорбентов, повышающих эффективность электрофоретического разделения компонентов в капиллярных колонках или микрофлюидных чипах [1, 2].

Структуры, состоящие из композиции материалов с различными свойствами, особенно интересны, так как вариация их свойств возможна в более широком диапазоне, чем для однородного материала. Широкие

перспективы практического применения композиционных функциональных материалов на основе нано- и субмикрочастиц, в том числе керамических, обусловлены возможностью варьирования их физических свойств в зависимости от модификации. Сочетание в одном материале нескольких компонентов с разными свойствами полимерной матрицы и наполнителя (электрическими и магнитными) позволяет создать качественно новые материалы, обладающие магнитными, диэлектрическими, функциональными и прочими свойствами [3, 4].

Полученные новые композитные материалы могут быть структурированными или содержать неоднородности, что обусловлено присутствием микро- и

наноразмерных включений частиц сегнетоэлектрической и (или) магнитной фазы, а также иметь однородную, шероховатую или пористую полимерную матрицу и содержать композитные или полимерные слои с определенным составом, объемным зарядом и распределением частиц наполнителя в плоскости. Поэтому актуальной научной задачей является не только создание новых композиционных структур, обладающих заданными целевыми [в частности, сегнетоэлектрическими и (или) магнитными] свойствами, но и исследование их физико-химических характеристик, установление корреляционной связи между условиями формирования новых функциональных материалов и проявлением их физических свойств. Свойства композиционных структур и (или) материалов зависят главным образом от концентрации фаз (наполнителя и матрицы) в материале и электрофизических характеристик каждой из фаз. При внешнем воздействии (электрическом, магнитном, термическом, химическом, механическом, радиационном) на композитную структуру в ней возникает отклик, обусловленный как общими (суммарными) свойствами всего материала, так и отдельными откликами каждого из компонентов одной фазы в композите, что приводит к проявлению свойств, не присущих ни одной из составляющих фаз.

Одним из важнейших материалов, обладающим сегнетоэлектрическими свойствами и широко исследуемым в настоящее время, является титанат бария. Для улучшения сегнетоэлектрических свойств и совместимости с полимерными связующими в составе композитов титанат бария модифицируют различными добавками [5, 6].

Поскольку композиционный материал с сегнетоэлектриками представляет собой систему из последовательно соединенных друг с другом компонентов с различными электрическими характеристиками, его диэлектрические свойства (емкость, диэлектрическая проницаемость) зависят как от состава композита (соотношения компонентов), так и от характера межфазных контактов и взаимодействий и определяются сложными нелинейными функциями соответствующих характеристик его отдельных компонентов [7]. В частности, рост диэлектрической проницаемости ϵ и снижение диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) композитов с сегнетоэлектрическими наполнителями наблюдаются при наиболее равномерном распределении частиц наполнителя в матрице и наличии перколяции (пространственной сетки связей) между частицами наполнителя благодаря усилению синхронизированного отклика распределенного наполнителя на воздействие электрического поля. Указанные эффекты

были рассмотрены в [8–12] в отношении композитов на основе олигомерного диизоцианата и цианэтилового эфира поливинилового спирта с BaTiO_3 (сегнетоэлектриком, обладающим одним из наиболее высоких значений ϵ), управление диэлектрическими свойствами которых осуществлялось за счет оптимизации количества вводимого наполнителя и модифицирования его поверхности различными добавками (дисперсными оксидами [8, 9], фулеренолом [10], графеном [11]), обуславливающими усиление межфазных взаимодействий за счет образования специфических функциональных групп. Было установлено, что зависимости диэлектрических свойств композитов от концентрации вводимых добавок во многих случаях носят нелинейный характер с резкими экстремумами и коррелируют с содержанием определенных центров на поверхности наполнителя и равномерностью распределения частиц наполнителя в матрице, при этом важную роль играют фрактальные характеристики такого распределения [12].

Ранее нами были изучены диэлектрические свойства нанесенных на подложки из полидиметилсилоксана композиционных материалов на основе олигомерного диизоцианата с различным количеством используемых в качестве наполнителя субмикрометровых частиц BaTiO_3 , перспективного для применения в качестве сорбентов (модельных неподвижных фаз) для электромагнитной капиллярной хроматографии [13, 14].

Цель работы — продолжение указанной серии исследований в направлении улучшения характеристик рассматриваемых сорбентов на основе изучения особенностей распределения частиц BaTiO_3 в рассматриваемых композитах в зависимости от их состава для электромагнитной капиллярной хроматографии.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были использованы пленочные образцы субмикрокомпозитов, содержащих частицы керамики титаната бария размером 500 ± 20 нм (US Research Nanomaterials, Inc. Houston, TX) в олигомерном диизоцианате (Crosslinker CX-100 производства Cytec, с молекулярной массой $M_n \sim 1500$ и содержанием диизоцианатных групп 5.6%) на подложках из кварцевого стекла марки КУ1 [аналог Suprasil Standard (Heraeus), Dynasil 1100 и 4100 (Dynasil)] размером 10×10 мм и толщиной 2 мм.

Выбор материалов подложки и матрицы для композита обусловлен их успешным использованием для получения неподвижных фаз в капиллярной элек-

трохроматографии [15]. В частности, применение BaTiO_3 в качестве наполнителя обусловлено его термической стабильностью, химической инертностью, повышенной стабильностью и устойчивостью в широком диапазоне pH, а также высокой диэлектрической проницаемостью [16].

Исследуемые образцы представляли собой композитные пленки толщиной 200–250 нм с различным содержанием частиц BaTiO_3 на пластинах из кварцевого стекла. Размер частиц BaTiO_3 500 ± 20 нм обеспечивает возможность получения композитов на основе диизоцианата, полистирола, сульфополистирола и других полимеров в качестве как конечных, так и промежуточных фаз для электромагнитной капиллярной хроматографии в случае использования BaTiO_3 в объеме сорбента, а также упрощает требования к микроскопическому исследованию и анализу полученных результатов экспериментов. Было проведено две серии экспериментов, в которых каждую реакционную смесь с заданным соотношением частиц и диизоцианата наносили на 5 пластин кварцевого стекла. Поверхность подложек из кварцевого стекла обрабатывали согласно методике, описанной в [16], после чего в соответствии с рассмотренной методикой [17] на них наносили слои композиционных материалов на основе олигомерного диизоцианата с предварительно диспергированными в ней субмикрометровыми частицами BaTiO_3 при варьировании концентрации BaTiO_3 в реакционной смеси от 10 до 50 об% относительно объема диизоцианата в реакционной смеси, аналогично серии образцов в ранее выполненном исследовании [14]. Затем полученные образцы подвергали сушке при температуре 50°C в течение 60 мин.

Морфологию поверхности полученных композитных слоев BaTiO_3 в полимерной матрице на кварцевом стекле изучали методом конфокальной лазерной сканирующей микроскопии с использованием прибора Leica TCS SP5 (Leica Microsystems). Расчет плотности распределения частиц титаната бария в полимерной матрице осуществляли методом текстурной сегментации (модель случайного поля) [18]. Каждое изображение размером 0.5×0.5 мм разбивали на 49 кластеров, из которых случайно выбирали 10 кластеров и производили подсчет частиц BaTiO_3 в каждом из них, после чего рассчитывали среднее число частиц, отклонение от средней величины в каждом кластере, а также абсолютную и относительную погрешность эксперимента. Рандомный выбор и количество в 10 кластеров при расчетах является необходимым и достаточным для использования значения коэффициента Стьюдента 2.75 при доверительной вероятности 0.95.

Обсуждение результатов

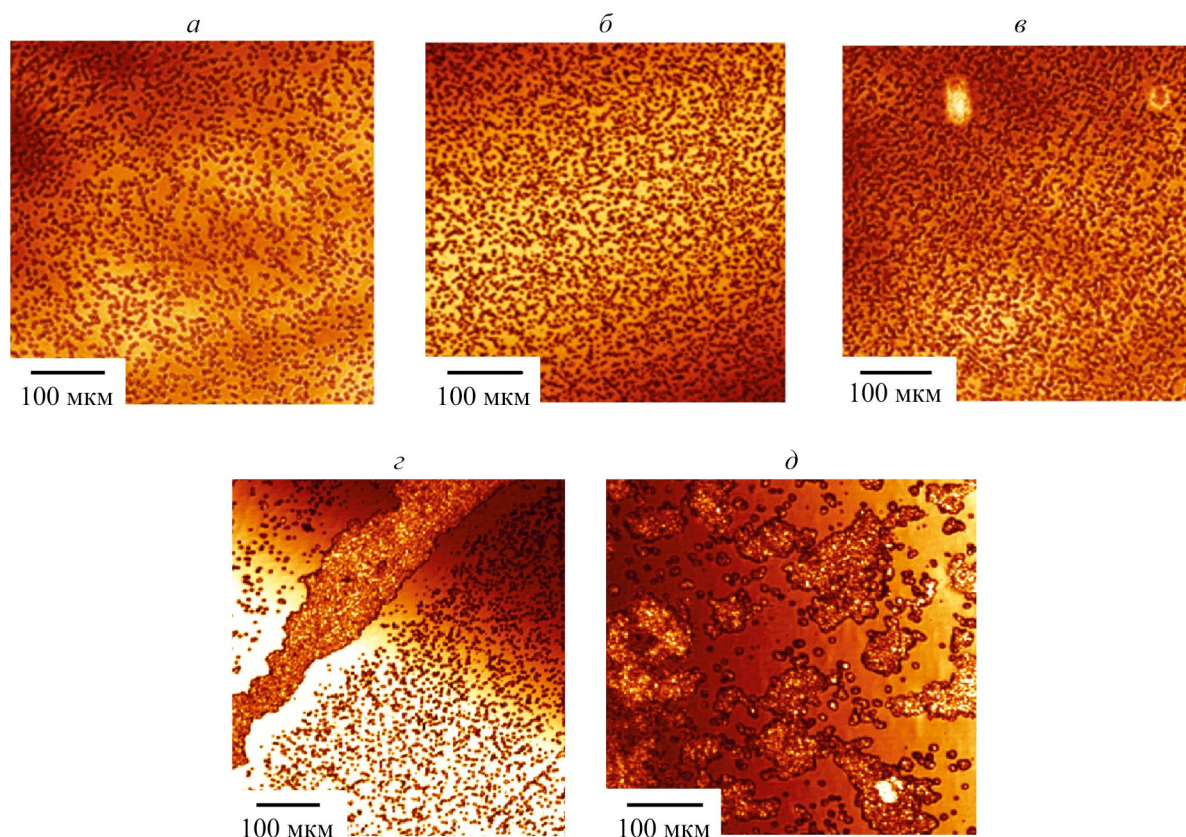
Анализ полученных методом конфокальной лазерной сканирующей микроскопии микрофотографий (см. рисунок) и приведенного в таблице сопоставления плотности распределения частиц BaTiO_3 в композитах (за исключением композитов с содержанием наполнителя в реакционных смесях 40 и 50 об%, отличающихся выраженной неоднородностью распределения частиц наполнителя) показывает, что при количестве наполнителя 10 об% (см. рисунок, а) распределение его частиц является условно однородным, имеет близкую к матричной структуру и характеризуется появлением первичных фрагментов цепочечной структуры без образования единого бесконечного кластера, что подтверждается разницей в плотности распределения частиц на разных пластинах до 10% (67 и 74) и абсолютной погрешностью, составляющей до 7.5% относительно усредненного числа частиц BaTiO_3 по всем кластерам на исследуемом изображении.

При увеличении количества вводимого BaTiO_3 до 20 об% (см. рисунок, б) плотность распределения его частиц в матрице носит однородный характер матричной-цепочечной структуры с образованием единого бесконечного кластера и формированием упорядоченных цепочечных элементов локальной перколяции. Однородность распределения подтверждается разницей в плотности распределения частиц на разных пластинах менее 4% (100 и 104) и абсолютной погрешностью, составляющей не более 3.8% относительно усредненного числа частиц BaTiO_3 по всем кластерам на исследуемом изображении.

При дальнейшем увеличении количества вводимого BaTiO_3 до 30 об% (см. рисунок, в) возрастает локальная плотность распределения частиц наполнителя с образованием цепочечных структур, соответствующих перколяции. Однородность распределения подтверждается разницей в плотности распределения частиц на разных пластинах менее 3.9% (105 и 109) и абсолютной погрешностью, составляющей не более 4.3% относительно усредненного числа частиц BaTiO_3 по всем кластерам на исследуемом изображении.

Длина совокупности частиц BaTiO_3 в прямых цепочечных структурах составила до 200 мкм, а спиралевидных — до 80 мкм.

Отсутствие линейной зависимости плотности распределения частиц BaTiO_3 в полимерной матрице от концентрации частиц в реакционной смеси в пределах 10–30 об% предположительно связано с приблизительно одинаковым количеством активных центров на поверхности кварцевых стекол (после предвари-



Микрофотографии образцов модельного сорбента на кварцевом стекле — композитов на основе полимерной матрицы диизоцианата с субмикрометровыми частицами BaTiO₃ в количестве 10 (а), 20 (б), 30 (в), 40 (г) и 50 об% (д).

Плотность распределения (усредненное количество) частиц BaTiO₃ на площади 71.4×71.4 мкм в кластерах для композитов с различным содержанием наполнителя в реакционной смеси

Усредненное количество частиц в кластере, шт, при содержании наполнителя BaTiO ₃ в реакционной смеси, об%		
10	20	30
68 ± 4.7	102 ± 3.4	108 ± 4.1
69 ± 4.8	104 ± 3.5	107 ± 4.3
68 ± 4.8	103 ± 3.7	109 ± 4.1
70 ± 4.9	104 ± 3.4	107 ± 4.3
67 ± 5.0	102 ± 3.8	107 ± 4.1
72 ± 4.9	100 ± 3.7	105 ± 4.2
74 ± 5.0	100 ± 3.7	108 ± 4.2
73 ± 4.9	100 ± 3.6	106 ± 4.1
70 ± 5.1	102 ± 3.7	107 ± 4.3
72 ± 4.8	100 ± 3.8	107 ± 3.9

тельной обработки, включающей травление), способных к взаимодействию с частицами BaTiO₃. Это косвенно подтверждается неоднородным характером распределения частиц BaTiO₃ в образцах с его содержанием 40 и 50 об% относительно диизоцианата, обусловленным агрегированием частиц наполнителя

в реакционной смеси или в процессе осаждения на поверхность пластины. При концентрации BaTiO₃ в реакционной смеси 40 об% агрегирование его частиц носит локальный характер (см. рисунок, г), а при увеличении концентрации до 50 об% происходит во всем объеме реакционной смеси и приводит к

формированию «островковой» структуры, состоящей из ассоциатов толщиной в несколько слоев (см. рисунок, д).

Выводы

Полученные результаты демонстрируют возможность получения неподвижных фаз для электромагнитной капиллярной хроматографии на основе полимерных композитов с сегнетоэлектрическим наполнителем титанатом бария, способным к эффективному взаимодействию с электрическим полем за счет высокой диэлектрической проницаемости. Варьирование содержания наполнителя позволяет управлять морфологией и структурой получаемых композитов с возможностью формирования равномерного распределения наполнителя, а также образования различных цепочечных структур и ассоциатов, что может способствовать регулированию площади контакта и характера взаимодействия с разделяемыми веществами в процессе электрохроматографического анализа.

Финансирование работы

Работа выполнена в Институте аналитического приборостроения РАН в рамках государственного задания № 075-00439-24-00 (от 27.12.2023).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

А. Ю. Шмыков — анализ литературных данных, планирование экспериментов, анализ результатов экспериментов и расчетов; Н. А. Бубис — участие в экспериментальной работе — подготовка поверхности подложек (стадия травления), компьютерная обработка полученных результатов (расчеты распределения частиц на подложке); Л. М. Кузнецов — участие в экспериментальной работе — синтез модельных сорбентов; С. В. Мякин — анализ литературных данных, сравнительный анализ полученных результатов; В. Е. Курочкин — исследование композитов методом конфокальной лазерной сканирующей микроскопии, анализ полученных результатов.

Информация об авторах

Шмыков Алексей Юрьевич, к.т.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1272-8245>

Мякин Сергей Владимирович, к.х.н., доцент
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8364-6971>

Кузнецов Леонид Михайлович, к.б.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5445-6527>

Бубис Наталья Анатольевна
ORCID: <https://orcid.org/0009-0007-1156-0272>
SPIN-код: 1260-8381
https://www.elibrary.ru/author_items.asp?authorid=798553

Курочкин Владимир Ефимович, д.т.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8743-9507>
SPIN-код: 1868-9326
https://www.elibrary.ru/author_items.asp?authorid=22692

Список литературы

- [1] Shmykov A. Y., Bulyanitsa A. L., Timerbaev A. R. Combination of electrophoresis, chromatography, and magnetism in a single separation technique: Part 1: A first theoretical evaluation // J. Liq. Chrom. Rel. Techn. 2018. V. 41. N 1. P. 43–48.
<https://doi.org/10.1080/10826076.2017.1418375>
- [2] Shmykov A. Y., Bulyanitsa A. L., Kurochkin V. E., Timerbaev A. R. Separation technique based on electrophoresis, chromatography and magnetism phenomena: The migration time and peak broadening // Mend. Comm. 2019. V. 29. N 5. P. 595–596.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2019.09.040>
- [3] Ortega N., Kumar A., Scott J. F., Katiyar R. S. Multifunctional magnetoelectric materials for device applications // J. Phys.: Condens. Matter. 2015. V. 27. N 50. <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0953-8984/27/50/504002>
- [4] Jayachandran K. P., Guedes J. M., Rodrigues H. C. Solutions for maximum coupling in multiferroic magnetoelectric composites by material design // Sci. Rep. 2018. V. 8. ID 4866.
<https://doi.org/10.1038/s41598-018-22964-9>
- [5] Syrov M. M., Zakharova N. V., Mjakin S. V. Surface functional transformations in BaTiO₃–CaSnO₃ ceramics in the course of milling // Ceram. Int. 2013. V. 39. N 6. P. 6821–6826.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.02.013>
- [6] Сычев М. М., Васина Е. С., Мякин С. В., Рожкова Н. Н., Сударь Н. Т. Композиты цианэтилового эфира поливинилового спирта с BaTiO₃, модифицированным шунгитовым углеродом // Конденсированные среды и межфазные границы. 2014. Т. 16. № 3. С. 354–360. ID 22120635.
<https://www.elibrary.ru/qtrdmw>
- [7] Корсаков В. Г., Алексеев С. А., Сычев М. М., Цветкова М. Н., Комаров Е. В., Ли Б., Мякин С. В., Васильева И. В. Прогнозирование диэлектрических свойств полимерных композитов на основе

- термодинамической модели // ЖПХ. 2007. Т. 80. № 11. С. 1908–1912 [Korsakov V. G., Alekseev S. A., Sychev M. M., Tsvetkova M. N., Komarov E. V., Lee B., Mjakin S. V., Vasil'eva I. V. Estimation of the permittivity of polymeric composite dielectrics from the surface characteristics of the filler using a thermodynamic model // Russ. J. Appl. Chem. 2007. V. 80. P. 1931–1935. <https://doi.org/10.1134/S1070427207110316>].
- [8] Sychev M. M., Mjakin S. V., Ponyaev A. N., Belyaev V. V. Acid-base (donor-acceptor) properties of solids and relations with functional properties // Adv. Mater. Res. 2015. V. 1117. P. 147–151. <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.1117.147>
- [9] Sychev M., Nakanishi Y., Vasina E., Eruzin A., Mjakin S., Khamova T., Shilova O., Mimura H. Core-shell approach to control aci-base properties of surface of dielectric and permittivity of its composite // Chem. Lett. 2015. V. 44. N 2. P. 197–199. <http://dx.doi.org/10.1246/cl.140926>
- [10] Мякин С. В., Гарипова В. А., Сычев М. М. Влияние декорирования сегнетоэлектрического наполнителя микродобавкой фуллеренола на диэлектрические свойства полимерно-неорганических композитов // Изв. СПбГТИ (ТУ). 2019. № 50 (76). С. 68–71. <https://www.elibrary.ru/item.asp?edn=rygnjr>
- [11] Мякин С. В., Чекуряев А. Г., Голубева А. И., Сычев М. М., Лукашова Т. В. Электрические свойства полимерных композитов на основе титаната бария, модифицированного графеном // Изв. СПбГТИ (ТУ). 2019. № 49 (75). С. 66–69. <https://www.elibrary.ru/iltqbg>
- [12] Чекуряев А. Г., Сычев М. М., Мякин С. В. Анализ структуры композиционных систем с использованием фрактальных характеристик на примере системы BaTiO₃–фуллеренол–ЦЭПС // Физика тв. тела. 2021. Т. 63. № 6. С. 740–746. <http://dx.doi.org/10.21883/FTT.2021.06.50932.002> [Chekuryaev A. G., Sychev M. M., Myakin S. V. Analysis of the structure of composite systems by means of fractal characteristics using the BaTiO₃–fullerenol–CEPA system as an example // Phys. Solid State. 2021. V. 63. N 6. P. 858–864. <http://dx.doi.org/10.1134/S1063783421060032>].
- [13] Шмыков А. Ю., Красовский А. Н., Бубис Н. А., Буляница А. Л., Есикова Н. А., Курочкин В. Е., Кузнецов Л. М. Электромиграционные свойства полых капиллярных колонок с полистирольным покрытием в качестве стационарной фазы // ЖПХ. 2016. Т. 89. № 12. С. 1564–1571. <https://www.elibrary.ru/giahzz> [Shmykov A. Y., Krasovskii A. N., Bubis N. A., Bulyanitsa A. L., Esikova N. A., Kurochkin V. E., Kuznetsov L. M. Electromigration properties of capillary columns with polystyrene coating as a stationary phase // Russ. J. Appl. Chem. 2016. V. 12. P. 1978–1984. <https://doi.org/10.1134/S1070427216120089>].
- [14] Myakin S. V., Bubis N. A., Kuznetsov L. M., Zhukov M. V., Shmykov A. Yu. Dielectric properties of composites based on oligomeric diisocyanate and barium titanate // Phys. Solid State. 2022. V. 64. P. 157–160. <http://dx.doi.org/10.1134/S1063783422040023>
- [15] Красовский А. Н., Шмыков А. Ю., Осмоловская Н. А., Мякин С. В., Курочкин В. Е. ИК-спектры и структура поверхности покрытий полистирола и полистиролсульфокислоты на плавном кварцевом стекле // Науч. прибор. 2014. Т. 24. № 2. С. 5–15. <https://www.elibrary.ru/scewrb>
- [16] Панкова М. А., Толстых Н. А., Коротков Л. Н. Диэлектрические свойства механоактивированного нанокристаллического титаната бария // Вестн. Воронеж. ин-та МВД РФ. 2022. № 1. С. 69–74. <https://www.elibrary.ru/lslsfpy>
- [17] Красовский А. Н., Шмыков А. Ю., Филиппов В. Н., Васильева И. В., Мякин С. В., Осмоловская Н. А., Борисова С. В., Курочкин В. Е. Исследование поверхностных свойств покрытий смеси полистирола и полистиролсульфокислоты на плавном кварцевом стекле // Науч. прибор. 2009. Т. 19. № 4. С. 51–58. <https://www.elibrary.ru/kwrygpr>
- [18] Карлушин К. А., Курбатова Е. Е., Медведева Е. В. Метод текстурной сегментации аэрокосмических изображений // Инфокоммуникационные технологии. 2012. Т. 10. № 4. С. 41–45. <https://www.elibrary.ru/plufet>

Журнал прикладной химии. 2024. Т. 97. Вып. 5

УДК 544.463+546.72+546.832+661.666

КОНСОЛИДАЦИЯ МЕХАНОХИМИЧЕСКИ ПОЛУЧЕННОГО КОМПОЗИТА HfC/Fe

© Т. Ф. Григорьева¹, С. А. Ковалёва², Е. Т. Девяткина¹,
С. В. Восмеригов¹, В. И. Жорник²

¹ Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
630090, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, д. 18

² Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси,
220072, Республика Беларусь, г. Минск, ул. Академическая, д. 12
E-mail: grig@solid.nsc.ru

Поступила в Редакцию 16 февраля 2024 г.

После доработки 15 октября 2024 г.

Принята к публикации 5 ноября 2024 г.

Методами рентгеноструктурного анализа и сканирующей электронной микроскопии изучены продукты механохимического синтеза в порошковой эквимольной смеси α -Hf с C (сажа) и спеченные материалы на их основе. Установлено, что в условиях высокоэнергетической механической обработки в стальных барабанах планетарной шаровой мельницы АГО-2 в течение 8 мин формируется композит HfC/Fe. В интервале 8–12 мин механической активации в результате процессов вторичного структурообразования формируется наноструктурированный нестехиометрический карбид HfC_{0.71}. Размер частиц механосинтезированного HfC менее 100 нм, размеры кристаллитов 16–18 нм. Количество определяемого намола Fe в смеси достигает 7.5 ± 0.5 мас%. Механосинтезированный композит HfC/Fe консолидирован методом быстрого спекания при температуре $1500 \pm 30^\circ\text{C}$ и давлении 2 ГПа за 60 с, плотность спеченного материала составляет 96%. Материал имеет структуру твердого сплава HfC_{0.71} и связи на основе Fe. Зерна HfC_{0.71} имеют округлую форму размером 3–19 мкм. В зернах HfC_{0.71} присутствуют сферические включения HfO₂ (~3%) размером 0.7–1.9 мкм. Микротвердость композита варьируется в интервале значений HV_{0.2} 1241–1465.

Ключевые слова: гафний; карбид гафния; механохимический синтез; механокомпозиты; Field Assisted Sintering Technology; FAST

DOI: 10.31857/S0044461824050050; EDN: ITWRXB

Благодаря сочетанию механических и антикоррозионных свойств, высокой тепло-, электропроводности, химической стабильности с повышенной радиационной стойкостью и жаростойкостью HfC используется в качестве основного компонента для получения сверхвысокотемпературных керамик, твердых сплавов с жаростойкими связками, жаропрочных материалов для изделий инструментального и конструкционного назначения в машиностроении, атомной энергетике, авиакосмической отрасли [1, 2].

Карбид гафния характеризуется широким диапазоном нестехиометрического состава,* который

изменяется с температурой от HfC_{0.97} до HfC_{0.52} [3]. Стехиометрия HfC определяет физико-механические свойства керамики. Так, значения модуля Юнга для HfC_{0.98} выше по сравнению с HfC_{0.67} [4, 5], а коэффициент теплового расширения карбида HfC_{0.88} ниже, чем для составов HfC_{0.95} и HfC_{0.96}. Теплопроводность HfC_{0.98} почти в 2 раза выше, чем у HfC_{0.67} [6]. Карбиды любого состава HfC_x обладают высокой стойкостью к окислению при температурах выше 1800°C, что связывают с образованием моноклинного HfO₂ и других стеклообразных оксидов, которые препятствуют высокотемпературному окислению. При температурах ниже 1600°C карбид HfC_{0.67} покрыт более тонкой и плотной оксидной окалиной с меньшей пористостью и растрескиванием, чем HfC_{0.98}. Это означает, что HfC_x с меньшим соотношением

* Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник. В 3 т. / Под ред. Н. П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1996. Т. 1. С. 721–722.

C/Hf может иметь лучшую устойчивость к высокотемпературному окислению кислородом воздуха [1].

Для спекания порошковых материалов традиционно используют горячее прессование, реактивное горячее прессование и спекание без давления. Высокая температура плавления и твердость HfC, низкий коэффициент самодиффузии приводят к низкой уплотняемости и прессуемости порошков при консолидации, что требует повышения энергетических затрат при их консолидации. Для получения плотных материалов карбида путем горячего прессования требуется нагрев до температур 2300–3000°C и приложение давлений до 20–100 МПа [7, 8]. Однако с увеличением температуры происходит рост размера зерен карбида. Так, при 2500°C средний размер зерен спеченного карбида достигает 40–60 мкм и может увеличиваться до ~200 мкм при более высоких температурах [9].

По сравнению с традиционными методами технологии быстрого спекания в электрическом поле (Field Assisted Sintering Technology, FAST), в том числе искровое плазменное спекание [10, 11], позволяют консолидировать порошки при более низких температурах (1900–2200°C) и за меньшее время (менее 10 мин) [12]. Снижение температуры спекания тугоплавких керамик может быть достигнуто за счет увеличения дисперсности керамических порошков и введения небольших (5–7 мас%) количеств добавок Fe, Co и Ni [4]. Более высокое содержание добавок приводит к снижению термической устойчивости керамик. При использовании технологий быстрого спекания (FAST) удастся получить материалы на основе тугоплавких карбидов с высокой плотностью, с меньшим размером зерна при более низких температурах спекания.

Одним из относительно простых и быстрых способов получения карбидов является механически стимулируемый синтез в смеси порошков гафния и углерода стехиометрического состава [13, 14], проводимый в высокоэнергетических планетарных шаровых мельницах. Индукционный период таких реакций определяется энергонапряженностью мельницы [15]. В высокоэнергетической планетарной шаровой мельнице АГО-2 индукционный период механически стимулируемой реакции образования HfC составляет 4 мин. Характерной особенностью синтеза в АГО-2 является появление Fe в продуктах, обусловленное использованием стальных барабанов [16] и высокой абразивной способностью синтезируемых карбидов. В этом случае появляется возможность механохимически сформировать композиционную структуру HfC/Fe.

Цель работы — изучение возможности консолидации методом быстрого спекания композита HfC/Fe, полученного в стальных барабанах в ходе механохимического синтеза HfC.

Экспериментальная часть

В качестве исходных материалов использовали порошки Hf марки ГФМ-1 с размером частиц $d = 60\text{--}80$ мкм (ООО «Группа компаний «СпецМеталлМастер») и С (ламповая сажа) марки ПМ-15 с размером частиц $d = 0.2$ мкм (Волгоградский филиал ООО «Омсктехуглерод»). Массовое соотношение порошковых компонентов Hf:C составляло 94.2:5.8.

Механохимический синтез проводили в высокоэнергетической планетарной шаровой мельнице АГО-2 (ООО «НПО НОВИЦ») по методике, описанной в [15].

Изучение фазового состава проводили на дифрактометре D8 Advance (AXS Bruker) в характеристическом излучении $\text{CuK}_{\alpha 1}$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) с использованием базы данных рентгенографических стандартов ICDD PDF-2. Полуколичественный фазовый анализ состава полученного продукта выполнили с использованием корундового числа RIR (Reference Intensity Ratio).

Для исследования структуры полученных образцов использовали сканирующий электронный микроскоп высокого разрешения Mira (Tescan) с приставкой INCA Energy 350 (Oxford Instruments Analytical) для микрорентгеноспектрального анализа. Диаметр электронного зонда составлял 5.2 нм, область возбуждения — 100 нм. Получены изображения в прямых и обратно рассеянных электронах, что позволило исследовать распределение химических элементов по поверхности частиц механокомпозитов и спеченных материалов на их основе.

Порошок механокомпозита консолидировали быстрым спеканием на гидравлическом прессе ДО 138В (ОАО «Тяжпрессмаш») в аппаратах высокого давления типа «лунка с наковальней» в графитовых нагревателях размером $\varnothing 5 \times 8$ мм. Давление 2 ГПа, мощность нагрева 1.1 кВт, скорость нагрева $12 \text{ град} \cdot \text{с}^{-1}$, температура спекания $T \sim 1500^\circ\text{C}$, время изотермической выдержки 60 с.

Измерение микротвердости по Виккерсу (HV) проводили по ГОСТ 9450–76 на микротвердомере PMT-3М (ОАО «ЛОМО») при нагрузке 1.96 Н.

Обсуждение результатов

Механохимическое взаимодействие С и Hf при длительности механической обработки 2 мин при-

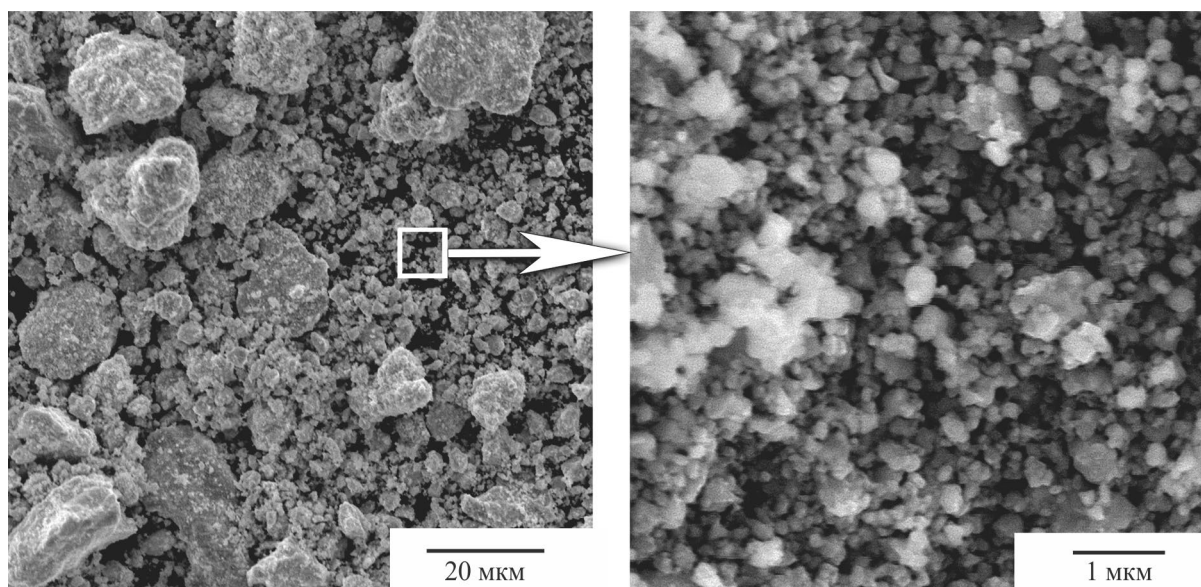


Рис. 1. Микроструктура агломератов порошка HfC, механохимически синтезированного в течение 12 мин.

водит к образованию композита Hf/C. Механохимическая реакция образования HfC завершается к 8 мин механической активации. В интервале 8–12 мин реализуются процессы вторичного структурообразования с измельчением образовавшегося карбида. Параметр решетки механосинтезированного HfC после 12 мин механической активации составляет $a = 4.6269 \text{ \AA}$, что соответствует нестехиометрическому составу $\text{HfC}_{0.71}$ [2]. Формируется наноструктурный карбид с размером частиц $80\text{--}150 \text{ нм}$ и размером кристаллитов $9 \pm 1 \text{ нм}$. Профиль рентгеновских дифракционных отражений HfC значительно уширен, что может быть связано не только с малым размером кристаллитов, но и с высокой дефектностью зернограницных областей. Высокодисперсные частицы карбида агломерируют до размеров $1\text{--}20 \text{ мкм}$ (рис. 1).

Механохимически синтезированный HfC спечен при относительно низкой температуре $\sim 1500^\circ\text{C}$. После спекания параметр решетки a карбида увеличивается до $4.6354 \text{ \AA}$, что свидетельствует о повышении содержания C до $x = 0.88$ [2]. Профиль рентгеновских дифракционных отражений HfC сужается (рис. 2). Значительно растет размер кристаллитов ($L > 300 \text{ нм}$), при этом уровень микронапряжений ϵ снижается с 1.71 до 0.22, что указывает на релаксацию напряженного состояния, обусловленного дефектностью структуры.

Индивидуальные рефлексы Fe на дифрактограммах механосинтезированного порошка и спеченного материала не регистрируются (рис. 2). Однако, по данным сканирующей электронной микроскопии,

при спекании формируется структура твердого сплава HfC со связкой на основе Fe из продуктов намола (см. таблицу, рис. 3).

По данным микрорентгеноспектрального анализа, общее количество Fe достигает $7.5 \pm 0.5 \text{ мас\%}$. С учетом того что Fe не регистрируется на дифрактограммах, можно сделать вывод о его зернограницном распределении. Учитывая тот факт, что карбиды Fe рентгенографически не обнаружены, можно предположить, что реакция синтеза HfC происходит раньше, и появление намола связано с абразивной способностью HfC. В этом случае логично предположить, что Fe распределено по поверхности частиц. Увеличение содержания C в решетке дает основание предполо-

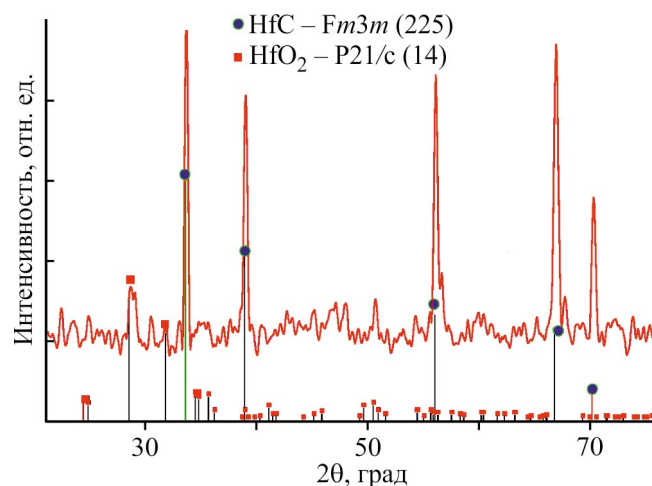


Рис. 2. Дифрактограмма материала, спеченного из механохимически синтезированного композита HfC/Fe.

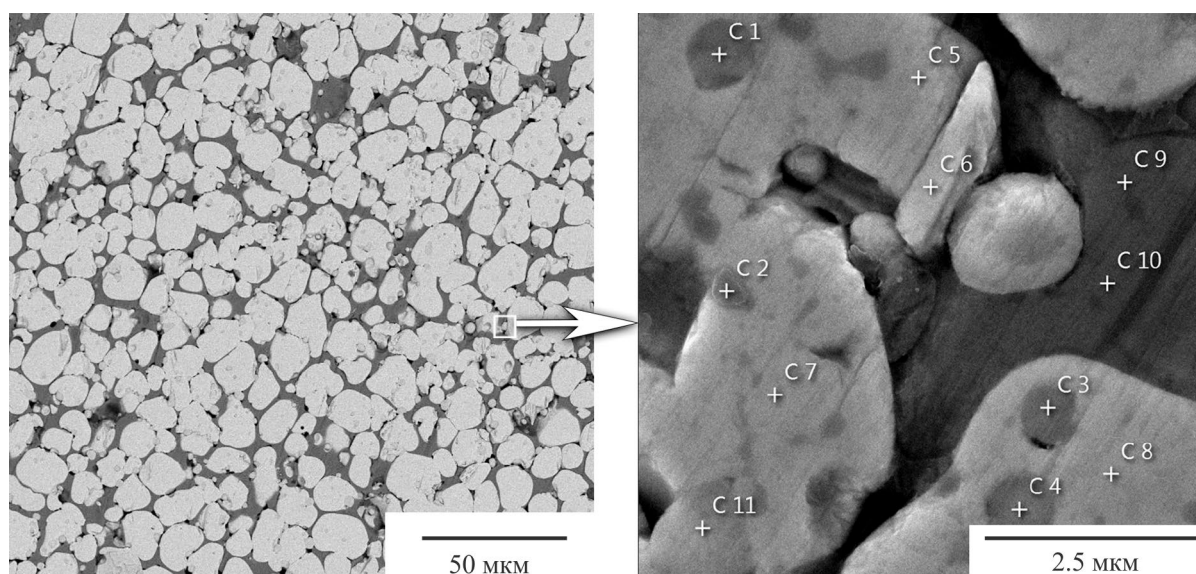


Рис. 3. Микрофотографии частиц материала, спеченного из механохимически синтезированного HfC.

Данные микрорентгеноспектрального анализа (мас%) спеченного механокомпозита HfC/Fe

Точка на поверхности *	C, %	O, %	Cr, %	Fe, %	Hf, %
C 1	6.61	11.41	0.03	0.47	81.47
C 2	28.85	3.29	0.06	0.39	67.42
C 3	3.92	11.95	0.02	1.23	82.87
C 4	3.40	11.71	0.01	0.63	84.25
C 5	8.00	1.34	0.03	1.08	89.56
C 6	10.33	2.58	0.08	1.42	85.59
C 7	7.70	1.22	0.00	0.72	90.36
C 8	7.82	1.13	0.03	0.70	90.32
C 9	9.89	0.56	3.88	84.27	1.39
C 10	11.88	0.47	4.31	81.77	1.58
C 11	3.49	13.07	0.01	0.50	82.93

* Местоположение точек отмечено на рис. 3, б.

жить, что при спекании Hf переходит из карбида в твердый раствор на основе Fe. Это подтверждается данными микрорентгеноспектрального анализа (см. таблицу).

Формируемые зерна карбида имеют округлую форму размером 3–19 мкм, в них присутствуют сферические включения HfO₂ (~3%) размером 0.7–1.9 мкм. Пористость достигает 6% и образована по типу несплошностей, обусловленных недостаточной смачиваемостью HfC расплавом Fe при спекании. Плотность композита может быть повышена спеканием при более высокой температуре. Микротвердость композитов варьируется в диапазоне значений HV_{0.2} 1241–1465.

Выводы

Консолидация порошков наноструктурированного механокомпозита Fe/HfC_{0.71}, полученного в результате механостимулированной реакции синтеза карбида в высокоэнергетической планетарной шаровой мельнице АГО-2 в стальных барабанах, методом быстрого спекания в электрическом поле (FAST) позволяет получить материал со структурой твердого сплава с относительно мелким размером зерна и высокой относительной плотностью при низких температурах спекания.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН (№ государственной регистрации 121032500062-4), а также при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № T23КИТГ-001).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

Т. Ф. Григорьева — основной вклад в концепцию статьи, анализ литературных данных; С. А. Ковалёва — получение и анализ данных сканирующей электронной микроскопии; Е. Т. Девяткина — получение и анализ данных рентгеновской дифракции; С. В. Восмерилов — синтез образцов, спекание материалов и анализ их свойств (пористость, микротвердость); В. И. Жорник — существенный вклад в концепцию статьи.

Информация об авторах

Григорьева Татьяна Федоровна, д.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7264-0862>
Ковалева Светлана Анатольевна, к.т.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7526-5044>
Девяткина Евгения Тимофеевна
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9900-5455>
Восмерилов Сергей Владимирович
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3598-4292>
Жорник Виктор Иванович, д.т.н., проф.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5915-0105>

Список литературы

- [1] Wuchina E., Opila E., Opeka M., Fahrenholtz W., Talmy I. UHTCs: Ultra-high temperature ceramic materials for extreme environment applications // *Electrochem. Soc. Interface*. 2007. V. 16. N 4. P. 30–36. <https://doi.org/10.1149/2.F04074IF>
- [2] Житнюк С. В. Бескислородные керамические материалы для аэрокосмической техники (обзор) // *Тр. ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн.* 2018. № 8 (68). С. 81–88. [dx.doi.org/10.18577/2307-6046-2018-0-8-81-88](https://doi.org/10.18577/2307-6046-2018-0-8-81-88)
- [3] Okamoto H. The C-Hf (carbon-hafnium) system // *Bull. Alloy Phase Diagr.* 1990. V. 11. N 4. P. 396–403. <https://doi.org/10.1007/BF02843319>
- [4] Silvestroni L., Bellosi A., Melandri C., Sciti D., Liu J. X., Zhang G. J. Microstructure and properties of HfC and TaC-based ceramics obtained by ultrafine powder // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2011. V. 31. N 4. P. 619–627. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.10.036>
- [5] Ren Zh. Review of HfC_x and HfC_x based composites since 1960s: Non-stoichiometric characteristic, powder synthetic methods, and mechanical, physical, anti-oxidation properties improvements with evolved sintering methods. Department of Materials Science and Engineering, Case Western Reserve University, Cleveland, OH, 44106, USA. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.24027.11045>
- [6] Wuchina E., Opeka M., Causey S., Buesking K., Spain J., Cull A., Routbort J., Guitierrez-Mora F. Designing for ultrahigh-temperature applications: The mechanical and thermal properties of HfB₂, HfC_x, HfN_x, and alpha Hf(N) // *J. Mater. Sci.* 2004. V. 39. N 19. P. 5939–5949. <https://doi.org/10.1023/B:JMSC.0000041690.06117.34>
- [7] Blum Y. D., Marschall J., Hui D., Adair B., Vestel M. Hafnium reactivity with boron and carbon sources under non-self-propagating high-temperature synthesis conditions // *J. Am. Ceram. Soc.* 2008. V. 91. N 5. P. 1481–1488. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02329.x>
- [8] Sciti D., Silvestroni L., Bellosi A. High-density pressureless-sintered HfC-based composites // *J. Am. Ceram. Soc.* 2006. V. 89. N 8. P. 2668–2670. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01109.x>
- [9] Opeka M. M., Talmy I. G., Wuchina E. J., Zaykoski J. A., Causey S. J. Mechanical, thermal, and oxidation properties of refractory hafnium and zirconium compounds // *J. Eur. Ceram. Soc.* 1999. V. 19. N 13–14. P. 2405–2414. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(99\)00129-6](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(99)00129-6)
- [10] Hulbert D. M., Anders A., Dudina D. V., Andersson J., Jiang D., Unuvar C., Anselmi-Tamburini U., Lavernia E. J., Mukherjee A. K. The absence of plasma in «spark plasma sintering» // *J. Appl. Phys.* 2008. V. 104. N 3. ID 033305. <https://doi.org/10.1063/1.2963701>
- [11] Munir Z. A., Anselmi-Tamburini U., Ohyanagi M. The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method // *J. Mater. Sci.* 2006. V. 41. N 3. P. 763–777. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-6555-2>
- [12] Sun S. K., Zhang G. J., Wu W. W., Liu J. X., Suzuki T., Sakka Y. Reactive spark plasma sintering of ZrC and HfC ceramics with fine microstructures // *Scripta Mater.* 2013. V. 69. N 2. P. 139–142. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2013.02.017>

- [13] *Deidda C., Doppiu S., Monagheddu M., Cocco G.* A direct view of self combustion behaviour of the TiC system under milling // *J. Metast. Nanocryst. Mater.* 2003. V. 15–16. P. 215–220. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/JMNM.15-16.215>
- [14] *Deidda C., Delogu F., Cocco G.* In situ characterisation of mechanically-induced self-propagating reactions // *J. Mater. Sci.* 2004. V. 39. N 16–17. P. 5315–5318. <https://doi.org/10.1023/B:JMSC.0000039236.48464.8f>
- [15] *Lyakhov N., Grigoreva T., Šepelák V., Tolochko B., Ancharov A., Vosmerikov S., Devyatkina E., Udalova T., Petrova S.* Rapid mechanochemical synthesis of titanium and hafnium carbides // *J. Mater. Sci.* 2018. V. 53. Iss. 19. P. 13584–13591. <https://doi.org/10.1007/s10853-018-2450-x>
- [16] *Григорьева Т. Ф., Баринаева А. П., Ляхов Н. З.* Механохимический синтез в металлических системах. Новосибирск: Параллель, 2008. С. 43–47.
-

ФЛЮОРЕСЦЕНТНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ ИЗ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

© А. Г. Белых¹, Ю. И. Друзь¹, В. И. Михайлов¹, П. А. Ситников¹,
М. А. Торлопов¹, О. Г. Шевченко²

¹ Институт химии ФИЦ Коми научного центра Уральского отделения РАН,
167000, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, д. 48

² Институт биологии ФИЦ Коми научного центра Уральского отделения РАН,
167982, г. Сыктывкар, ГСП-2, ул. Коммунистическая, д. 28
E-mail: anna407@rambler.ru

Поступила в Редакцию 20 сентября 2024 г.

После доработки 15 октября 2024 г.

Принята к публикации 7 ноября 2024 г.

Флуоресцирующие наносистемы, содержащие углеродные квантовые точки (УКТ), получены одностадийным гидротермальным методом с использованием двух типов нанокристаллической целлюлозы (НКЦ): частиц с составом поверхности, близким к нативной целлюлозе (Н-НКЦ), и частиц с сульфатированной поверхностью (С-НКЦ). Наносистемы были охарактеризованы с помощью ультрафиолетовой спектроскопии, инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье, анализа динамического светорассеяния и флуоресцентной микроскопии. ζ -Потенциал золей составляет от -9.4 до -22.4 мВ для УКТ/Н-НКЦ и -18.3 мВ для УКТ/С-НКЦ. Золи углеродных наночастиц имеют ярко-синее свечение при воздействии ультрафиолетового излучения и необычную флуоресценцию, не зависящую от возбуждения, с квантовым выходом излучения 8.70% для УКТ/Н-НКЦ и 0.84% для УКТ/С-НКЦ. Полученные наноматериалы проявляют высокую антирадикальную активность в тесте с 2,2-дифенил-1-пикрилгидразилом.

Ключевые слова: углеродные квантовые точки; нанокристаллическая целлюлоза; флуоресценция; квантовый выход; гидротермальный синтез; антирадикальная активность

DOI: 10.31857/S0044461824050062; EDN: KGATSK

Углеродные квантовые точки (УКТ) — новый класс наноматериалов с возможностью использования в медицине, оптоэлектронике, системах очистки воды. Различные авторы отмечают их высокую люминесценцию, диспергируемость, высокую тепловую и оптическую фотостабильность, легкую функционализацию поверхности и удовлетворительную биосовместимость [см., например, 1]. Они являются полупроводниковыми частицами, размер которых, как правило, не превышает 20 нм, ядро которых состоит

из sp^2 - и sp^3 -гибридизованных атомов углерода, а поверхность содержит органические функциональные группы: аминные, эпоксидные, карбонильные, альдегидные и гидроксильные. Качественное и количественное содержание функциональных групп зависит от исходного химического состава прекурсора, метода синтеза и влияет на люминесцентные свойства углеродных квантовых точек [2, 3]. В зависимости от сырья, используемого для получения, углеродные квантовые точки могут обладать различной биологи-

ческой активностью, включая антиоксидантную [4]. В частности, сообщается об антирадикальной активности углеродных квантовых точек, что может быть обусловлено наличием дефектов и неспаренных электронов на их поверхности [4–8].

На поверхности углеродных точек (особенно окисленных) может содержаться большое количество кислородсодержащих функциональных групп: в зависимости от вида синтеза содержание кислорода в окисленных углеродных квантовых точках составляет от 5 до 50% массы [9]. ИК-спектры окисленных углеродных квантовых точек обычно содержат полосы поглощения гидроксильных, карбонильных и эфирных (включая эпоксидные) групп. Именно наличие поверхностных функциональных групп открывает путь к функционализации и поверхностной пассивации углеродных точек путем взаимодействия с различными органическими и неорганическими (включая полимерные и биологические) материалами [10, 11].

Используемые прекурсоры и методы получения влияют на квантовый выход, размер частиц и флуоресцентные свойства углеродных точек. Одно из отличительных оптических свойств углеродных квантовых точек по сравнению с обычными полупроводниковыми квантовыми точками — это их настраиваемое излучение флуоресценции (длина волны излучения углеродных квантовых точек смещается в красную сторону с увеличением длины волны возбуждения, и излучение флуоресценции легко регулируется) [12].

Гидротермальный метод является одним из самых простых процессов синтеза углеродных наночастиц с высоким квантовым выходом [13, 14]. Для получения углеродных квантовых точек предложены различные полисахариды, включая альгиновую кислоту, хитозан, крахмал, хитин, целлюлозу, гиалуроновую кислоту, ксилан, пектин [15]. Наличие дефектов в структуре углеродных точек определяет их фотолюминесцентные свойства. Кроме того, было показано, что использование поверхностных пассиваторов и введение гетероатомов в качестве легирующих добавок улучшает и помогает регулировать свойства фотолюминесценции этих наноматериалов [16].

Нанокристаллическую целлюлозу (НКЦ) для получения углеродных квантовых точек можно рассматривать одновременно и как источник углерода из возобновляемого растительного сырья, и как вещество, структура и подходы к химической модификации которого достаточно широко изучены. В существующих исследованиях использовалась наноцеллюлоза, полученная путем кислотного гидролиза микрокристаллической целлюлозы серной кислотой (сульфа-

тированная наноцеллюлоза), сопровождающегося этерификацией поверхности нанокристаллов с образованием сульфатных групп. Количество сульфатных групп на поверхности наноцеллюлозы существенно зависит от природы исходного сырья (хлопок, эвкалипт и пр.) и технологических параметров кислотной обработки [17]. Указанные факторы оказывают существенное влияние на люминесцентные свойства углеродных квантовых точек, получаемых из сульфатированной наноцеллюлозы, и не позволяют проводить их контролируемый синтез с воспроизводимыми параметрами. Решением данной проблемы может быть использование оригинального метода выделения наноцеллюлозы с химической структурой поверхности, близкой к нативной [18].

Цель работы — получение углеродных квантовых точек из нанокристаллической целлюлозы и оценка их флуоресцентных свойств и антирадикальной активности.

Экспериментальная часть

Сульфатированную наноцеллюлозу (С-НКЦ) получали кислотным гидролизом микрокристаллической хлопковой целлюлозы (МКЦ-Анكير, ЗАО «Эвалар») в соответствии с методикой, приведенной в работе [19]. Нанокристаллическую целлюлозу с составом поверхности, близким к нативной целлюлозе (Н-НКЦ), получали методом контролируемого сольволиза целлюлозы в системе уксусная кислота (х.ч., АО «Вектон»)/октанол-1 (кат. номер W280003-1KG-K, Sigma-Aldrich) (1:9 об%) в присутствии вольфрамфосфорной кислоты $H_3PW_{12}O_{40}$ (х.ч., АО «Вектон») (0.1–1.0 мол%). Содержание ацетатных поверхностных групп составляет 13.5 на 100 ангидроглюкозных звеньев. Концентрации полученных зольей нанокристаллической целлюлозы составили $0.0175 \text{ г} \cdot \text{мл}^{-1}$. Степень кристалличности (СК) целлюлозы определяли модифицированным методом Руланда по формуле

$$СК = (I - I_{ам})/I, \quad (1)$$

где I — суммарная интегральная интенсивность рассеяния кристаллической и аморфной фазами, $I_{ам}$ — интегральная интенсивность рассеяния аморфной фазой образца [18].

На рентгенограмме наноцеллюлозы присутствуют характеристические пики (1–10), (110), (200) и (004) кристаллографических плоскостей моноклинной решетки Iβ целлюлозы при $2\theta = 14.8^\circ, 16.5^\circ, 22.6^\circ, 34.1^\circ$ соответственно. Степень кристалличности образцов

нанокристаллической целлюлозы 91.9% [рентгенофазовый анализ (Shimadzu XRD-6000)]. В качестве сравнения использовались углеродные точки, полученные из лимонной кислоты ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$, х.ч., ООО «РусХим») [20].

Флуоресцентные системы, содержащие углеродные квантовые точки, были получены из золей нанокристаллической целлюлозы методом гидротермальной карбонизации. Синтез проводили при 200°C с варьированием концентрации прекурсора при 80%-ном заполнении тefлонового вкладыша автоклава из нержавеющей стали. Для удаления побочных и непрореагировавших продуктов реакции после гидротермального синтеза растворы углеродных точек были очищены с помощью центрифугирования и диализа. Центрифугирование проводилось при скорости $12\,000\text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$ в течение 20 мин (центрифуга лабораторная медицинская ЦЛн-16 Xiangzhi Centrifuge). Полученные после удаления осадка системы имеют светло-желтый цвет в видимой области спектра, а при воздействии ультрафиолетового излучения демонстрируют яркое синее свечение. Микроволновой синтез проводили с использованием микроволновой системы «Меркурий» (ООО «Спецтехнологии») в различных режимах (давление от 1500 до 2500 кПа, температура от 200 до 225°C) в течение 10 мин. Системы, содержащие углеродные квантовые точки, были охарактеризованы с помощью ультрафиолетовой спектроскопии (Solar PB2201, ЗАО «Солар»), инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (Prestige 21, Shimadzu) и флуоресцентной микроскопии («Флуорат-02-Панорама», ООО «Люмэкс»). Гидродинамический диаметр и ζ -потенциал наночастиц определяли методами динамического и электрофоретического рассеяния света соответственно с использованием лазерного анализатора наночастиц Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments). Все измерения повторяли не менее 3 раз. ИК-Фурье-спектры получали в диапазоне частот $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$. Образцы готовили методом прессования дисков с KBr. Спектры поглощения регистрировали в диапазоне длин волн $200\text{--}700\text{ нм}$ в кварцевой кювете с длиной оптического пути 1 см при комнатной температуре. Квантовый выход углеродных квантовых точек определяли с использованием сульфата хинина (кат. номер Q0200000, Sigma-Aldrich) в качестве эталона [0.1 М водный раствор H_2SO_4 (х.ч., ТД «ЭКОС-1»)] по уравнению

$$\Phi = \Phi_{\text{ст}} (I/I_{\text{ст}}) (\eta/\eta_{\text{ст}})^2, \quad (2)$$

где Φ — квантовый выход флуоресценции, I и $I_{\text{ст}}$ — наклон кривых флуоресценции исследуемого и эта-

лонного соединений, $\eta_{\text{ст}}$ и η — показатели преломления эталонного и исследуемого растворов. $\Phi_{\text{ст}}$ представляет собой известный квантовый выход сульфата хинина в 0.1 М H_2SO_4 (54%) [5]. Поглощение поддерживали ниже 0.1 при длине волны возбуждения 350 нм, чтобы свести к минимуму реабсорбцию.

Антирадикальную активность (АРА) растворов, содержащих углеродные квантовые точки (итоговые концентрации $3.6\text{--}36\text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$), оценивали по их способности взаимодействовать со стабильным хромоген-радикалом 2,2-дифенил-1-пикрилгидразила (Alfa Aesar) [8]. Стоковые растворы образцов вносили в раствор 2,2-дифенил-1-пикрилгидразила в метиловом спирте (марка А, ООО ПКФ «Нижегородхим») (0.0015%), встряхивали и выдерживали в темноте при комнатной температуре 30 мин, поглощение раствора измеряли при $\lambda = 517\text{ нм}$. АРА рассчитывали по степени обесцвечивания 2,2-дифенил-1-пикрилгидразила, используя уравнение

$$\text{АРА, \%} = 100 \cdot (1 - A_t/A_c), \quad (3)$$

где A_t — оптическая плотность пробы, содержащей исследуемое соединение; A_c — оптическая плотность контрольной пробы, не содержащей исследуемых соединений. Оптическую плотность определяли с использованием спектрофотометра Thermo Spectronic Genesys 20. В качестве референсного соединения использовали 6-гидрокси-2,5,7,8-тетрамethylхроман-2-карбоновую кислоту (тролокс, кат. номер 238813, Sigma-Aldrich).

Статистическую обработку данных осуществляли с помощью пакета программ Microsoft Office Excel 2007 и Statistica 6.0. Каждый эксперимент проводили в количестве четырех. Результаты представлены как среднее значение $\pm$ стандартная ошибка. Статистическую значимость различий оценивали по критерию Манна–Уитни.

Обсуждение результатов

Для нанокристаллов целлюлозы с поверхностью, близкой к нативной (Н-НКЦ), характерна стержневидная форма со средним размером кристаллов: длина 200 нм, ширина 10 нм (рис. 1). Получены и исследованы образцы, содержащие углеродные квантовые точки из нанокристаллов целлюлозы с поверхностью, близкой к нативной целлюлозе (Н-НКЦ), и частиц с сульфатированной поверхностью (С-НКЦ), с варьированием концентрации прекурсора и температурного режима гидротермального и микроволнового синтеза. Для сравнения были получены углеродные

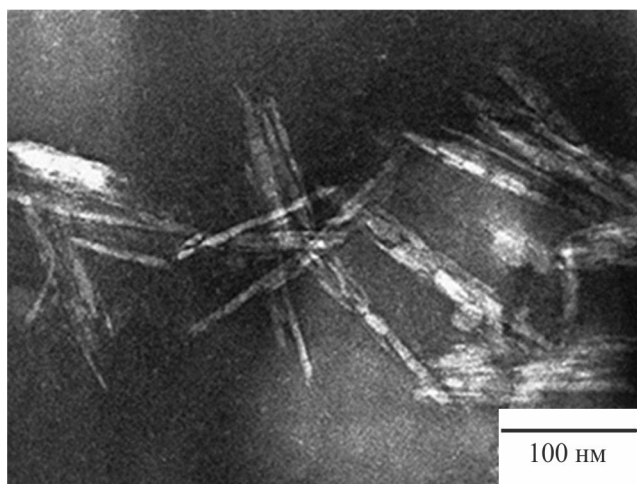


Рис. 1. Микрофотография нативной нанокристаллической целлюлозы.

квантовые точки из лимонной кислоты, которые исследованы и описаны во множестве публикаций [см., например, 20].

Определены гидродинамический диаметр и ζ -потенциал систем, содержащих углеродные квантовые точки, полученных из растворов наноцеллюлозы различной концентрации. Наночастиц размером до 10 нм после гидротермального и микроволнового воздействия на золи наноцеллюлозы не выявлено. В случае с лимонной кислотой происходит формиро-

вание частиц со средним размером 0.8–1.2 нм. Золь углеродных квантовых точек из лимонной кислоты имеет небольшой отрицательный ζ -потенциал, что согласуется с данными других исследователей, согласно которым углеродные наночастицы из лимонной кислоты, содержащие различные функциональные группы [$-\text{OH}$, $-\text{NH}$, $-\text{SH}$, $\text{C}(\text{O})-\text{OH}$, $\text{C}=\text{N}$, $\text{C}-\text{N}$ и CS], имеют заряд частиц от -2.9 до -48.0 мВ [21].

При гидротермальной обработке золь сульфатированной и нативной наноцеллюлозы размер полученных углеродных наночастиц находится в пределах размеров исходных нанокристаллов целлюлозы (более 100 нм) независимо от концентрации прекурсора и времени синтеза (см. таблицу). Значение ζ -потенциала постепенно снижается при разбавлении исходных золь наноцеллюлозы, что говорит об уменьшении количества карбоксильных групп и более слабом электростатическом отталкивании [22]. При микроволновой обработке нативной наноцеллюлозы также образуются крупные частицы размером более 200 нм. При повышении давления размер частиц увеличивается, а заряд поверхности уменьшается.

В ИК-спектрах образцов нативной наноцеллюлозы присутствуют полосы поглощения, характерные для целлюлозных материалов (рис. 2). Широкая полоса в области 3350 см^{-1} относится к колебаниям групп $\text{O}-\text{H}$, присутствующим в целлюлозе. Полосы в области 2900 и 1430 см^{-1} характерны для $\text{C}-\text{H}$ -групп.

Свойства наносистем с углеродными квантовыми точками из различных прекурсоров

Образец (концентрация, г·мл ⁻¹)	Режим выдержки, °С/ч	Размер частиц, нм	ζ -Потенциал, мВ
Сульфатированная наноцеллюлоза (0.0174)	Без обработки	277–389	–55.0
Сульфатированная наноцеллюлоза (0.0174)	200/5	491–586	–18.3
Нативная наноцеллюлоза (0.0175)	Без обработки	220–2112	–20.3
Нативная наноцеллюлоза (0.0175)	200/5	505–536	–12.6
Нативная наноцеллюлоза (0.00175)	Без обработки	65–502	–27.6
Нативная наноцеллюлоза (0.00175)	200/5	77–830	–9.4
Нативная наноцеллюлоза (0.00175)	200/10	274–349	–17.9
Нативная наноцеллюлоза (0.000175)	Без обработки	448–560	–30.1
Нативная наноцеллюлоза (0.000175)	200/5	59–560	–22.4
Нативная наноцеллюлоза (0.000175)	200/10	100–436	–22.3
Нативная наноцеллюлоза (0.000175)	200/10 мин (микроволновой метод)	373–433	–19
Нативная наноцеллюлоза (0.000175)	215/10 мин (микроволновой метод)	215–5200	–10
Нативная наноцеллюлоза (0.000175)	225/10 мин (микроволновой метод)	250–2500	–8.8
Лимонная кислота (0.1)	200/5	0.8–1.2	–2.3

Присутствующая в спектрах всех образцов полоса в области 1640 см^{-1} относится к колебаниям O—H -связи сорбированной полимером воды. В спектрах порошковой целлюлозы наблюдается полоса в области 1153 см^{-1} , которой отвечают колебания связи C—C углеродного скелета. Для образцов нанокеллюлозы эта полоса смещена в область 1160 см^{-1} . Полоса с максимумом в области $1039\text{--}1043\text{ см}^{-1}$ (как в спектрах порошковой целлюлозы, так и в спектрах нанокристаллической целлюлозы) относится к колебаниям связи C—O—C пиранозного кольца. Полоса в области 895 см^{-1} относится к колебаниям гликозидной связи.

ИК-спектры углеродных квантовых точек из нативной и сульфатированной нанокеллюлозы схожи и согласуются с результатами других исследований, в которых для получения углеродных точек из нанокристаллов целлюлозы использовался гидротермальный и микроволновой синтез [23–26]. В спектрах наблюдаются пики, отвечающие за карбонильные и гидроксильные функциональные группы. Пик $\sim 1710\text{ см}^{-1}$ можно отнести к валентному колебанию связи C=O карбонильной группы, он появляется за счет образования гидроксиметилфурфурола, который является интермедиатом образования углеродных точек из глюкозы [15]. После термической обработки нанокеллюлозы определяются пики с незначительной интенсивностью при 895 и 1040 см^{-1} , следовательно, в реакционной системе остаются фрагменты нанокристаллической целлюлозы. Появляются пики в области 1470 см^{-1} , соответствующие валентным колебаниям C=C -связей. Таким образом, можно предположить, что при термической деструкции водных зольей нанокеллюлозы возможно формирование как отдельных углеродных квантовых точек, так и доменных областей на поверхности нанокристалла, обладающих их свойствами (углеродные квантовые домены).

В ИК-спектре углеродных точек, полученных из лимонной кислоты, наблюдаются полосы поглощения, относящиеся к колебаниям карбонильных и гидроксильных функциональных групп (рис. 2). В ИК-спектрах регистрируются широкие полосы при $3000\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ и набор узких полос поглощения в области $400\text{--}1800\text{ см}^{-1}$, среди которых полосы поглощения, относящиеся к колебаниям $\delta(\text{CH}_2)$, $\nu(\text{C=O})$, к альдегидным группам, валентным C=C колебаниям и колебаниям OH -групп.

Поглощение углеродных квантовых точек в УФ-видимой области характеризуется пиками в области $240\text{--}300\text{ нм}$ [17]. Эти пики относятся к $\pi\text{--}\pi^*$ -переходу ароматических связей и $n\text{--}\pi^*$ -переходу карбони-

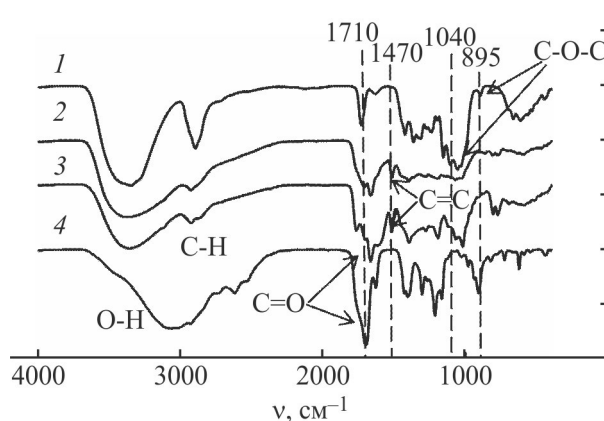


Рис. 2. Фурье-ИК-спектры.

1 — нативная нанокеллюлоза, 2 — углеродные точки из нативной нанокеллюлозы, 3 — углеродные точки из сульфатированной нанокеллюлозы, 4 — углеродные точки из лимонной кислоты.

ла и других кислородсодержащих соединений [27]. В спектре поглощения углеродных точек из лимонной кислоты присутствуют полосы, характерные для углеродных квантовых точек: полосы поглощения при 210 нм , которые относятся к $\pi\text{--}\pi^*$ -переходу C=C sp^2 -гибридной углеродной системы, а также полосы при 280 нм , которые приписываются типичному переходу $n\text{--}\pi^*$ связей C=O . В спектрах углеродных квантовых доменов, полученных при термической обработке нанокеллюлозы, также наблюдаются два пика при 220 и 280 нм (рис. 3). Пик при 220 нм относится к $\pi\text{--}\pi^*$ -переходу ароматических связей C=C и C—C [20]. Пик при 280 нм относится к $n\text{--}\pi^*$ -переходу групп C=O , образующихся вследствие окисления углеродных наночастиц. Возможно, кислотные центры (—SO_3 в случае С-НКЦ и —COOH у Н-НКЦ) на поверхности нанокеллюлозы частично пиролизуются

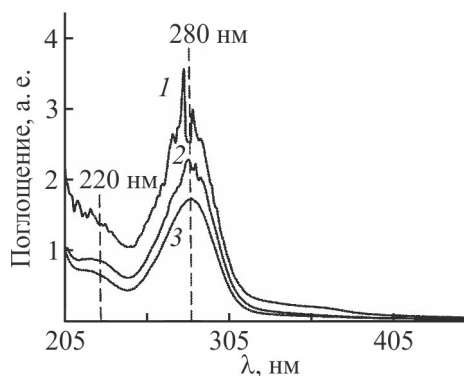


Рис. 3. Спектры поглощения углеродных точек, полученных из: 1 — лимонной кислоты, 2 — сульфатированной нанокеллюлозы, 3 — нативной нанокеллюлозы.

с образованием С=С-связей. После термообработки нанокристаллической целлюлозы уменьшается заряд полученных золей, содержащих углеродные квантовые точки.

В спектрах излучения углеродных точек из лимонной кислоты присутствует пик около 450 нм при возбуждении на длинах волн от 300 до 390 нм (рис. 4, *а*). Максимальный пик эмиссии наблюдается при длине волны возбуждения 390 нм с постепенным уменьшением интенсивности при длинах волн возбуждения от 410 до 450 нм со смещением пика с 450 до 470 нм. Таким образом, в спектрах флуоресценции углеродных точек наблюдаются два типа зависимости от возбуждения: излучение, независимое от возбуждения (300–390 нм), и зависящее от возбуждения (410–450 нм), что ясно указывает на два различных механизма флуоресценции. Почти такая же зависимость длины волны излучения от длины волны возбуждения описана в работе [28], как независимая от возбуждения флуоресценция, связанная с наличием органических флуорофоров.

Спектры флуоресценции углеродных квантовых доменов, полученных из наноцеллюлозы, сходны со спектрами углеродных точек из лимонной кислоты, несмотря на различие в размере частиц (рис. 4). В спектрах флуоресценции углеродных точек, полученных гидротермальным и микроволновым методами из наноцеллюлозы, также фиксируются пики, не зависящие от длины волны возбуждения, в диапазоне от 310 до 370 нм. В спектрах присутствует пик около 440 нм, максимальный пик эмиссии наблюдается при длине волны возбуждения 350 нм. При длине волны возбуждения 390 нм и выше пик эмиссии постепенно смещается с 440 до 460–500 нм, и его интенсивность заметно падает, что свидетельствует о двойной эмиссии, как и в случае углеродных точек из лимонной кислоты. Такое поведение необычно для углеродных квантовых точек [17, 29], но описано в статьях [28, 30, 31]. В случае графеновых точек было высказано предположение, что это можно объяснить однородным распределением частиц по размерам. В то же время показано, что излучение, не зависящее от длины вол-

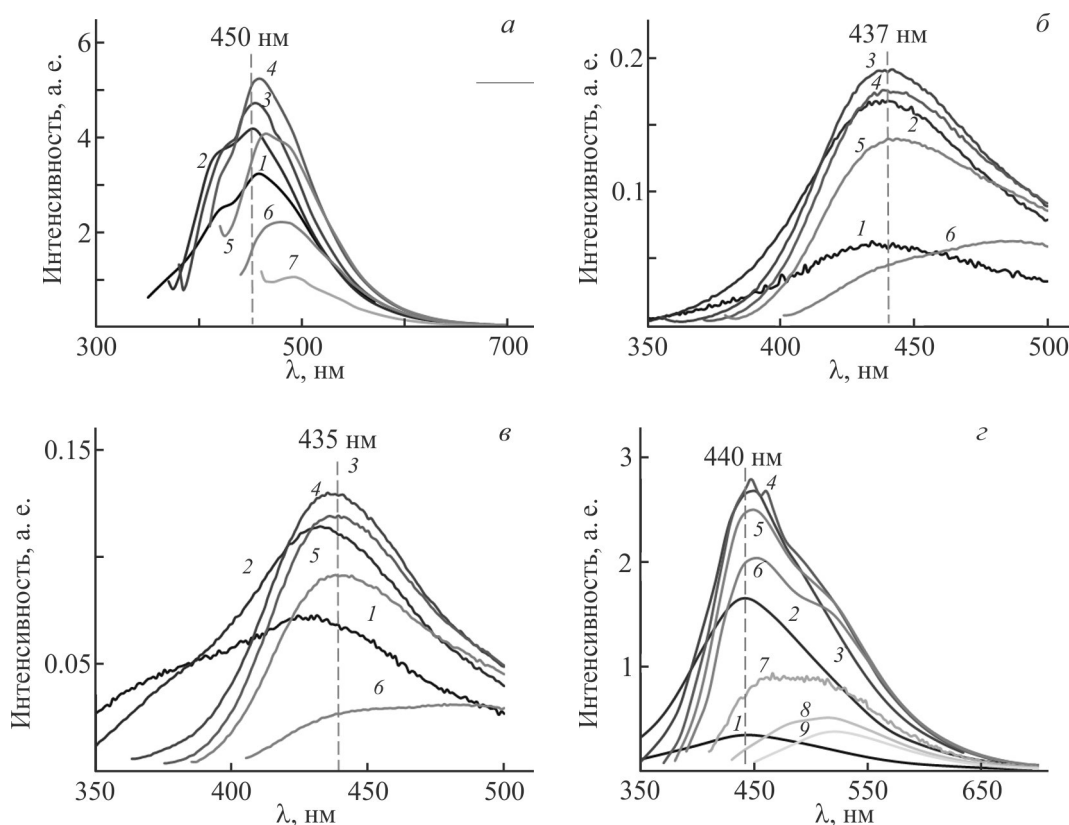


Рис. 4. Спектры флуоресценции углеродных точек, полученных из: *а* — лимонной кислоты при длинах волн возбуждения (нм): 1 — 300, 2 — 360, 3 — 370, 4 — 390, 5 — 410, 6 — 430, 7 — 450; *б* — нативной целлюлозы (гидротермальный метод) при длинах волн возбуждения (нм): 1 — 310, 2 — 330, 3 — 350, 4 — 360, 5 — 370, 6 — 390; *в* — сульфатированной наноцеллюлозы (гидротермальный метод) при длинах волн возбуждения (нм): 1 — 310, 2 — 330, 3 — 350, 4 — 360, 5 — 370, 6 — 390; *г* — нативной целлюлозы (микроволновой метод) при длинах волн возбуждения (нм): 1 — 300, 2 — 310, 3 — 330, 4 — 350, 5 — 360, 6 — 370, 7 — 390, 8 — 410, 9 — 430.

ны возбуждения, позволяет использовать углеродные точки в качестве обычных флуорофоров.

При гидролизе целлюлозы серной кислотой сульфатированию подвергается каждая шестая ОН-группа, или 1 активный центр/нм² [32]. Нативная наноцеллюлоза также характеризуется подобным распределением активных кислотно-основных центров [18]. При изобаротермическом воздействии на наноцеллюлозу квантовые эффекты формируются за счет равномерного распределения флуоресцирующих доменов по поверхности нанокристалла. Размер этих доменов сопоставим с размерами углеродных квантовых точек (до 10 нм).

При использовании сульфата хинина (квантовый выход 54%) в качестве эталона был рассчитан квантовый выход углеродных точек из лимонной кислоты, нативной наноцеллюлозы и сульфатированной наноцеллюлозы, равный 35.2, 8.70 и 0.84% соответственно. Полученные результаты согласуются с данными литературы, согласно которым квантовый выход углеродных точек из лимонной кислоты находится в пределах 20–60% [33, 34]. Исходя из полученных данных, а также из анализа литературы, можно предположить, что наблюдаемые квантовые эффекты обусловлены либо сорбированными углеродными точками на поверхности нанокристаллов, образующимися при термоллизе наноцеллюлозы, либо поверхностными доменами, способными к флуоресценции. Углеродные квантовые точки из лимонной кислоты и углеродные квантовые домены, получен-

ные при термической деструкции водных золей нативной наноцеллюлозы, обладают сходными свойствами флуоресценции и показывают похожие ИК- и УФ-спектры, что объясняется идентичным составом функциональных групп, находящихся на поверхности углеродных точек.

Образцы углеродных точек из наноцеллюлозы обладают способностью нейтрализовать стабильные радикалы 2,2-дифенил-1-пикрилгидразила, однако при концентрации 18 мг·л⁻¹ антирадикальная активность углеродных точек, полученных из сульфатированной целлюлозы, несколько выше, чем антирадикальная активность углеродных точек из нативной целлюлозы (уровень значимости $p = 0.021$) (рис. 5). Полученные результаты позволяют предполагать наличие высокой антиоксидантной активности у полученных нами образцов как в других тест-системах, так и при введении в организм и обуславливают необходимость дальнейшего более детального изучения.

Выводы

В работе гидротермальным методом и микроволновым синтезом получены флуоресцентные наноматериалы из нанокристаллической целлюлозы с поверхностью, близкой к нативной. Результаты ИК- и УФ-спектроскопии свидетельствуют о схожести химического строения сформированных квантовых точек с аналогичными, полученными из лимонной кислоты, несмотря на различие в размере частиц. Наноматериалы из нанокристаллической целлюлозы с нативной поверхностью имеют более высокий квантовый выход по сравнению с сульфатированной поверхностью. Образцы углеродных точек из наноцеллюлозы способны нейтрализовать стабильные радикалы 2,2-дифенил-1-пикрилгидразила, что позволяет предположить наличие антирадикальной активности при их введении в организм.

Благодарности

Исследования проведены с использованием оборудования ЦКП «Химия» Института химии Коми НЦ УрО РАН и ЦКП «Молекулярная биология» Института биологии Коми НЦ УрО РАН.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (государственные задания № 1021051101544-1-1.4.3 и 122040600022-1).

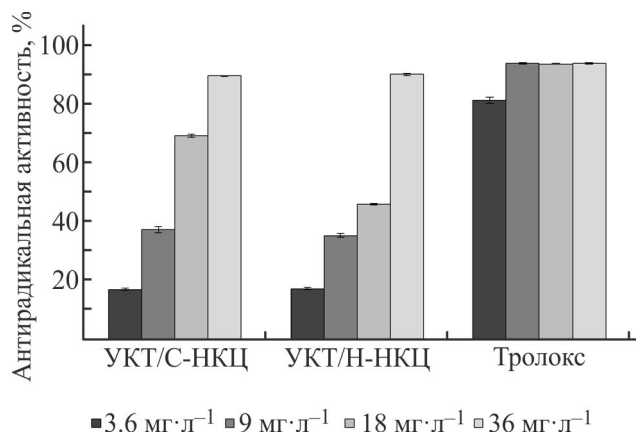


Рис. 5. Сравнительная оценка антирадикальной активности углеродных точек из наноцеллюлозы в концентрации 3.6–36 мг·л⁻¹ в тесте с 2,2-дифенил-1-пикрилгидразилом.

УКТ/С-НКЦ — углеродные квантовые точки из сульфатированной наноцеллюлозы, УКТ/Н-НКЦ — углеродные квантовые точки из нативной наноцеллюлозы.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

П. А. Ситников, Ю. И. Друзь, А. Г. Белых — выбор методов и подходов к решению поставленной задачи, разработка методики синтеза флуоресцирующих материалов; А. Г. Белых, Ю. И. Друзь — синтез образцов С-НКЦ, гидротермальный и микроволновой синтез углеродных точек из лимонной кислоты и нанокристаллов целлюлозы; М. А. Торлопов — синтез образцов Н-НКЦ и расшифровка их спектров; О. Г. Шевченко — получение спектров флуоресценции и оценка антирадикальной активности; В. И. Михайлов — измерение гидродинамического диаметра наночастиц и ζ -потенциала, анализ полученных характеристик; П. А. Ситников, А. Г. Белых, Ю. И. Друзь — анализ данных, полученных с помощью ИК-, УФ-спектроскопии, метода динамического светорассеяния и флуоресцентной микроскопии.

Информация об авторах

Белых Анна Геннадиевна, к.т.н.

ORCID: <https://orcid.org/0009-0001-6607-0621>

Друзь Юлия Ивановна

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0119-5503>

Михайлов Василий Игоревич, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1544-6593>

Ситников Петр Александрович, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9937-9801>

Торлопов Михаил Анатольевич, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0991-906X>

Шевченко Оксана Георгиевна, к.б.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5331-3201>

Список литературы

- [1] Ozyurt D., Kobaisi M. A., Hocking R. K., Fox B. Properties, synthesis, and applications of carbon dots: A review // *Carbon Trends*. 2023. V. 12. P. 1–27. <https://doi.org/10.1016/j.cartre.2023.100276>
- [2] Yang G., Wan X., Su Y., Zeng X., Tang J. Acidophilic S-doped carbon quantum dots derived from cellulose fibers and their fluorescence sensing performance for metal ions in an extremely strong acid environment // *J. Mater. Chem. A*. 2016. V. 4. N 33. P. 12841–12849. <https://doi.org/10.1039/C6TA05943K>
- [3] Zou W., Ma X., Zheng P. Preparation and functional study of cellulose/carbon quantum dot composites // *Cellulose*. 2020. V. 27. N 4. P. 2099–2113. <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02926-8>
- [4] Sachdev A., Gopinath P. Green synthesis of multifunctional carbon dots from coriander leaves and their potential application as antioxidants, sensors and bioimaging agents // *Analyst*. 2015. V. 140. N 12. P. 4260–4269. <https://doi.org/10.1039/c5an00454c>
- [5] Bayat A., Masoum S., Hosseini E. S. Natural plant precursor for the facile and eco-friendly synthesis of carbon nanodots with multifunctional aspects // *J. Mol. Liq.* 2019. V. 281 P. 134–140. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.02.074>
- [6] Shen J., Shang S., Chen X., Wang D., Cai Y. Highly fluorescent N, S-co-doped carbon dots and their potential applications as antioxidants and sensitive probes for Cr (VI) detection // *Sens. Actuators*. 2017. V. 248. P. 92–100. <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2017.03.123>
- [7] Rizzo C., Arcudi F., Đorđević L., Dintcheva N. T., Noto R., D'Anna F., Prato M. Nitrogen-doped carbon nanodots-ionogels: Preparation, characterization, and radical scavenging activity // *ACS Nano*. 2018. V. 12. P. 1296–1305. <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b07529>
- [8] Sevgi K., Tepe B., Sarikurkcu C. Antioxidant and DNA damage protection potentials of selected phenolic acids // *Food Chem. Toxicol.* 2015. V. 77. P. 12–21. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2014.12.006>
- [9] Bao H., Liu Y., Li H., Qi W., Sun K. Luminescence of carbon quantum dots and their application in biochemistry // *Heliyon*. 2023. V. 9. P. 1–22. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e20317>
- [10] Molaei M. J. A review on nanostructured carbon quantum dots and their applications in biotechnology, sensors, and chemiluminescence // *Talanta*. 2019. V. 196. P. 456–478. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.12.042>
- [11] Kumara B. N., Kalimuthu P., Prasad K. S. Synthesis, properties and potential applications of photoluminescent carbon nanoparticles: A review // *Anal. Chim. Acta*. 2023. V. 1268. P. 1–27. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2023.341430>
- [12] Rawat P., Nain P., Sharma S., Sharma P. K., Malik V., Majumder S., Verma V. P., Rawat V., Rhyee J. S. An overview of synthetic methods and applications of photoluminescence properties of carbon quantum dots // *Luminescence*. 2023. V. 38. N 7. P. 845–866. <https://doi.org/10.1002/bio.4255>
- [13] Kazaryan S. A., Nevolin V. N., Starodubtsev N. F. Synthesis and study of new luminescent carbon particles with high emission quantum yield // *Inorg. Mater.: Appl. Res.* 2019. V. 10. P. 271–284. <https://doi.org/10.1134/S2075113319020217>
- [14] Hassanvand Z., Jalali F., Nazari M., Parnianchi F., Santoro C. Carbon nanodots in electrochemical sensors and biosensors: A review // *ChemElectroChem*. 2021. V. 8. N 1. P. 15–35. <https://doi.org/10.1002/celec.202001229>

- [15] Hill S., Galan M. C. Fluorescent carbon dots from mono-and polysaccharides: Synthesis, properties and applications // *Beilstein J. Org. Chem.* 2017. V. 13. N 1. P. 675–693. <https://doi.org/10.3762/bjoc.13.67>
- [16] Choi Y., Zheng X. T., Tan Y. N. Bioinspired carbon dots (biodots): Emerging fluorophores with tailored multiple functionalities for biomedical, agricultural and environmental applications // *Mol. Syst. Des. Eng.* 2020. V. 5. N 1. P. 67–90. <https://doi.org/10.1039/C9ME00086K>
- [17] da Silva Souza D. R., Caminhas L. D., de Mesquita J. P., Pereira F. V. Luminescent carbon dots obtained from cellulose // *Mater. Chem. Phys.* 2018. V. 203. P. 148–155. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.10.001>
- [18] Torlopov M. A., Udoratina E. V., Martakov I. S., Sitnikov P. A. Cellulose nanocrystals prepared in H₃PW₁₂O₄₀/acetic acid system // *Cellulose.* 2017. V. 24. N 5. P. 2153–2162. <https://doi.org/10.1007/s10570-017-1256-3>
- [19] Boluk Y., Lahiji R., Zhao L., McDermott M. T. Suspension viscosities and shape parameter of cellulose nanocrystals (CNC) // *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 2011. V. 377. N 1–3. P. 297–303. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.01.003>
- [20] Liu H., Zhong X., Pan Q., Zhang Y., Deng W., Zou G., Hou H., Ji X. A review of carbon dots in synthesis strategy // *Coord. Chem. Rev.* 2024. V. 498. P. 1–19. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2023.215468>
- [21] Suner S. S., Sahiner M., Ayyala R. S., Bhethanabotla V. R., Sahiner N. Versatile fluorescent carbon dots from citric acid and cysteine with antimicrobial, anti-biofilm, antioxidant, and AChE enzyme inhibition capabilities // *J. Fluoresc.* 2021. V. 31. N 6. P. 1705–1717. <https://doi.org/10.1007/s10895-021-02798-x>
- [22] Wang J., Zheng J., Yang Y., Liu X., Qiu J., Tian Y. Tunable full-color solid-state fluorescent carbon dots for light emitting diodes // *Carbon.* 2022. V. 190. P. 22–31. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2022.01.001>
- [23] Hu D., Lin K. H., Xu Y., Kajiyama M., Neves M. A., Ogawa K., Enomae T. Microwave-assisted synthesis of fluorescent carbon dots from nanocellulose for dual-metal ion-sensor probe: Fe (III) and Mn (II) // *Cellulose.* 2021. V. 28. N 15. P. 9705–9724. <https://doi.org/10.1007/s10570-021-04126-9>
- [24] Shen P., Gao J., Cong J., Liu Z., Li C., Yao J. Synthesis of cellulose-based carbon dots for bioimaging // *ChemistrySelect.* 2016. V. 1. N 7. P. 1314–1317. <https://doi.org/10.1002/slct.201600216>
- [25] Liu Z., Chen M., Guo Y., Zhou J., Shi Q., Sun R. Oxidized nanocellulose facilitates preparing photoluminescent nitrogen-doped fluorescent carbon dots for Fe³⁺ ions detection and bioimaging // *Chem. Eng. J.* 2020. V. 384. P. 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123260>
- [26] Zhu M., Xiong J., Li S., Chen Q. Synthesis of nanocellulose based nitrogen doped carbon quantum dots with high fluorescence quantum yields for multifunctional applications // *Starch-Stärke.* 2023. V. 75. N 11–12. P. 1–11. <https://doi.org/10.1002/star.202300005>
- [27] Rani U. A., Ng L. Y., Ng C. Y., Mahmoudi E. A review of carbon quantum dots and their applications in wastewater treatment // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2020. V. 278. P. 1–24. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102124>
- [28] Jiang Z., Krysmann M. J., Kelarakis A., Koutnik P., Anzenbacher P., Roland P. J., Ellingson R. Understanding the photoluminescence mechanism of carbon dots // *MRS Adv.* 2017. V. 2. N 51. P. 2927–2934. <https://doi.org/10.1557/adv.2017.461>
- [29] Zhao Z., Guo Y., Zhang T., Ma J., Li H., Zhou J., Wang Z., Sun R. Preparation of carbon dots from waste cellulose diacetate as a sensor for tetracycline detection and fluorescence ink // *Int. J. Biol. Macromol.* 2020. V. 164. P. 4289–4298. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.08.243>
- [30] Chung S., Revia R. A., Zhang M. Graphene quantum dots and their applications in bioimaging, biosensing, and therapy // *Advanced Mater.* 2021. V. 33. N 22. P. 1–26. <https://doi.org/10.1002/adma.201904362>
- [31] Khan S., Verma N. C., Chethana, Nandi C. K. Carbon dots for single-molecule imaging of the nucleolus // *ACS Appl. Nano Mater.* 2018. V. 1. N 2. P. 483–487. <https://doi.org/10.1021/acsanm.7b00175>
- [32] Hu Z., Ballinger S., Pelton R., Cranston E. D. Surfactant-enhanced cellulose nanocrystal Pickering emulsions // *J. Colloid Interface Sci.* 2015. V. 439. P. 139–148. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.10.034>
- [33] Schneider J., Reckmeier C. J., Xiong Y., von Seckendorff M., Susha A. S., Kasák P., Rogach A. L. Molecular fluorescence in citric acid-based carbon dots // *J. Phys. Chem. C.* 2017. V. 121. N 3. P. 2014–2022. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b12519>
- [34] Meierhofer F., Dissinger F., Weigert F., Jungclaus J., Müller-Caspary K., Waldvogel S. R., Resch-Genger U., Voss T. Citric acid based carbon dots with amine type stabilizers: pH-specific luminescence and quantum yield characteristics // *J. Phys. Chem. C.* 2020. V. 124. N 16. P. 8894–8904. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b11732>

ГИДРИРОВАНИЕ TiFe В ПРИСУТСТВИИ ИНТЕРМЕТАЛЛИДА CeCo₃ КАК АКТИВИРУЮЩЕЙ ДОБАВКИ

© В. Н. Фокин¹, П. В. Фурсиков¹, Э. Э. Фокина¹, М. В. Лотоцкий^{1,2}, Б. П. Тарасов¹

¹ Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, 142432, г. Черноголовка, Московская обл., пр. Академика Н. Н. Семенова, д. 1

² HySA Systems Centre of Competence, University of the Western Cape,

Robert Sobukwe Rd., Bellville, 7535 South Africa

E-mail: fvn@icp.ac.ru

Поступила в Редакцию 10 июля 2024 г.

После доработки 23 сентября 2024 г.

Принята к публикации 27 сентября 2024 г.

Практическое использование TiFe как обратимо сорбирующего водород вещества сдерживается рядом факторов — отрицательным влиянием на сорбцию водорода примесей, содержащихся и в сплаве, и в водороде, жесткими условиями активации и др. Одним из способов устранения этих препятствий может быть использование легко гидрируемых интерметаллидов как активирующей добавки к исходному интерметаллиду и сплавам на его основе. В качестве такой добавки исследовано использование интерметаллического соединения CeCo₃, гидрирующегося до тетрагидрида CeCo₃H₄ в мягких условиях. Установлено, что в присутствии 10–20 мас% активирующей добавки при температуре гидрирования 120–150°C под давлением водорода 30 атм при общей продолжительности гидрирования 6–8 ч превращение интерметаллидов в соответствующие гидриды происходит на 97–98%. Экспериментально показано, что смесь интерметаллидов TiFe + CeCo₃ может применяться как рабочее вещество в металлогидридных аккумуляторах водорода многократного действия, являющихся источником водорода высокой чистоты (99.999 мас%) для лабораторных работ.

Ключевые слова: водород; гидрид; интерметаллическое соединение; металлогидридный водородный аккумулятор; TiFeH₂; CeCo₃H₄

DOI: 10.31857/S0044461824050074; EDN: MMOYFF

Водородная энергетика, являющаяся важным этапом перехода к «безуглеродной энергетике», основана на использовании водорода как экологически чистого энергоносителя, что в свою очередь требует эффективной разработки способов и технологий компактного, безопасного и экономически выгодного хранения и транспортировки водорода [1, 2]. Широко известны способы хранения водорода как в жидком (ожидание при сверхнизких температурах — –253°C), так и в газообразном состоянии (компримирование до высоких

давлений — 150–700 атм) [2, 3], но вследствие многочисленных недостатков (высокие энергозатраты, проблемы безопасности, дороговизна вспомогательного оборудования и конструкционных материалов и т. д.) наиболее приемлемым способом для малого и среднего масштаба признан метод твердотельного хранения водорода в химически связанном состоянии — в виде обратимых «низкотемпературных» металлогидридов [4–6], которыми являются главным образом гидриды интерметаллических соединений

различных типов — AB₅, AB₃, AB₂, AB и некоторых других [6]. Такие металлгидриды являются основой систем хранения водорода, характеризующихся высокой плотностью хранения, приемлемыми рабочими диапазонами температур и давлений, возможностью сочетания нескольких функций (хранение, компримирование и очистка водорода) и др.

Одним из обратимо сорбирующих водород интерметаллических соединений является TiFe, водород-аккумулирующие свойства которого хотя и известны с 1974 г. [7], но и в настоящее время интерес к этому соединению не уменьшается, о чем свидетельствуют опубликованные в отечественной и зарубежной литературе многочисленные обзоры и статьи прикладной и теоретической направленности (например, [8–10]). Практическое значение этого интерметаллида как водород-аккумулирующего вещества определяется низкой стоимостью исходных металлов, сравнительно высокой обратимой водородоемкостью его дигидрида TiFeH₂ (1.86 мас%), достигаемой при практически комнатной температуре и умеренных давлениях водорода.

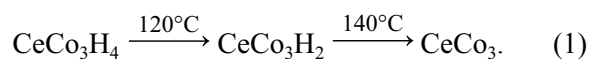
Практическое использование TiFe как водород-аккумулирующего вещества сдерживается рядом факторов, из которых наиболее серьезными являются следующие: высокая чувствительность к содержанию примесей, например кислорода, как в самом сплаве, так и в водороде [11], что приводит к резкому ухудшению кинетики абсорбции водорода и водородоемкости; жесткие условия активации сплава [7, 10]; гистерезис и наличие двух плато на изотермах сорбции–десорбции водорода [7]. Поэтому на первый план исследований в настоящее время выходит проблема улучшения водородсорбционных свойств интерметаллида TiFe, а также сплавов на его основе и устранения препятствий к практическому использованию таких соединений.

Основные пути преодоления отрицательных эффектов, препятствующих промышленному использованию TiFe, связаны с легированием сплава различными металлами [12, 13]. Одним из подходов может быть использование активирующей добавки к исходному интерметаллиду легко гидрируемых интерметаллидов разных типов [14, 15]. По нашему мнению, в качестве такой добавки можно использовать интерметаллическое соединение CeCo₃, гидрирование–дегидрирование которого протекает в мягких условиях [16, 17].

Тетрагидрид CeCo₃H₄ ($a = 4.956$, $c = 32.69$ Å), содержащий 1.25 мас% водорода, образуется при комнатной температуре под давлением водорода 20–30 атм с сохранением структурного типа метал-

лической матрицы PuNi₃ [16, 17] и отсутствием гидрогенолиза.

Синтезированный при давлении водорода 10 атм состав CeCo₃H_{4.0} при хранении в условиях комнатной температуры разлагается в течение недели практически полностью [17]. Согласно данным дифференциального термического анализа, разложение тетрагидрида, полученного при комнатной температуре и под давлением водорода не более 50 атм, происходит по схеме (1) с полным выделением водорода [16]:



Цель работы — выяснение возможности эффективного гидрирования интерметаллического соединения TiFe как перспективного обратимо сорбирующего водород материала в присутствии интерметаллида CeCo₃ как активирующей добавки и определение оптимальных условий проведения этого процесса.

Экспериментальная часть

Интерметаллид TiFe готовили методом вакуумно-дуговой плавки в медном, охлаждаемом водой кристаллизаторе полупромышленной вакуумной дуговой печи. Компоненты шихты включали титан чистотой 99.98% (марка ВТ1-00, ООО «РедМетСплав») и железо чистотой 99.9% (Арко Тип-1, ООО «Сталь-Сервис»). По данным химического анализа на универсальном элементном CHNOS анализаторе Vario MICRO cube (Elementar) полученный сплав содержал до 0.25 мас% кислорода, но рентгенофазовым анализом подтверждена его однородность и кристаллическая структура типа CsCl с периодом решетки $a = 0.2973$ нм ($a = 0.2975$ нм).*

Образцы интерметаллического соединения CeCo₃ готовили сплавлением шихты из металлов Се чистотой 99.9% (марка ЦеЭ-0, АО «Уралредмет») и Со чистотой 99.98% (марка К0, ООО «НКМ Норд») в электродуговой печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом под давлением очищенного аргона 2 атм (марка 4.8, ООО «НИИ КМ»). Термическую обработку сплавов проводили при 800°C в течение 250 ч с последующей закалкой в холодной воде. Рентгенофазовым анализом установлена однофазность сплава и его соответствие интерметаллическому соединению CeCo₃, кристаллизующемуся в

* Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник / Под общей ред. акад. Н. П. Лякишева. Т. 2. М.: Машиностроение, 1997. С. 569–571.

ромбоэдрической сингонии с параметрами ячейки $a = 0.4956$, $c = 2.475$ нм ($a = 0.496$, $c = 2.481$ нм).*

Для гидрирования использовали высокочистый водород (99.999 мас%), выделяемый при нагревании изготовленного в нашей лаборатории металлгидридного аккумулятора на основе интерметаллического соединения LaNi_5 . Конструкция, принцип действия и методика работы аккумулятора описаны в [18].

Все операции по подготовке образцов для гидрирования и различных видов анализа проводили в сухом боксе (MBRAUN) в атмосфере аргона.

Порошки сплавов TiFe и CeCo_3 для дальнейшего гидрирования готовили измельчением слитков в металлической ступке с последующим отсевом фракций с размером частиц до 500 мкм. Для приготовления образцов для дальнейших исследований навески порошков (около 6 г), соответствующие определенному количественному составу смеси, перемешивали механически и высыпали в металлический стакан, который помещали в реактор-автоклав металлической лабораторной установки высокого давления типа Сивертса емкостью 60 мл.

Перед гидрированием автоклав с реагентами вакуумировали (10^{-3} мм рт. ст.) при 20°C или нагревании в течение 1 ч. Дальнейшее гидрирование смесей $\text{TiFe} + \text{CeCo}_3$ различного состава проводили при температуре вакуумирования, непосредственно после которого автоклав заполняли водородом до давления 15–30 атм. Состав смеси и условия гидрирования приведены в таблице. Экспериментально показано, что в процессе гидрирования в течение 1 ч (непосредственно после окончания вакуумирования) происходит поглощение водорода интерметаллидом CeCo_3 с образованием тетрагидрида CeCo_3H_4 . При этом интерметаллическое соединение TiFe во взаимодействие с водородом практически не вступает, что объясняет необходимость дальнейшего продолжения процесса в режиме цикличности. Метод циклирования заключается в многократном повторении процесса нагревания автоклава при температуре синтеза в течение 2 ч с последующим охлаждением до комнатной температуры. В процессах циклирования при разогревании смеси происходит постепенное выделение из гидридной фазы интерметаллида CeCo_3H_4 активного водорода, способствующего началу гидрирования второго, не взаимодействующего с водородом интерметаллида TiFe . Скорость этого процесса со временем уменьшается практически до нуля, но с

началом нового цикла процесс повторяется. Методом циклирования определяется также продолжительность (τ) и момент завершения процессов гидрирования, проведенных в различных условиях.

Содержание водорода в образующихся продуктах гидрирования устанавливали волюмометрическим методом и химическим анализом на универсальном элементном CHNOS анализаторе vario MICRO cube (Elementar).

Рентгенофазовый анализ образцов проводили на порошковом дифрактометре ARLX'TRA (Thermo Fisher Scientific) с использованием CuK_α -излучения в диапазоне брэгговских углов $2\theta = 30^\circ\text{--}100^\circ$ при комнатной температуре. Погрешность определения периодов кристаллических решеток не превышала $0.005 \text{ \AA}$.

Термическую устойчивость продуктов реакций исследовали на установке синхронного анализа STA 409 Luxx (Netzsch), регистрацию кривых потери веса термогравиметрическим анализом (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК) проводили при программируемом нагреве со скоростью $10 \text{ град}\cdot\text{мин}^{-1}$ в потоке аргона.

Давление водорода измеряли образцовым манометром МО класса точности 0.4 (ООО «Манометр»).

Обсуждение результатов

Все эксперименты по поиску оптимальных условий гидрирования сплава TiFe в присутствии интерметаллида CeCo_3 как активирующей добавки заключались в изменении температуры гидрирования ($20\text{--}200^\circ\text{C}$), давления водорода (15–30 атм), продолжительности синтеза и количества CeCo_3 (5–30 мас%). При уменьшении давления в автоклаве до 1 атм продукты содержали твердый раствор водорода в TiFe состава $\text{TiFeH}_{0.1}$ и тетрагидрид на основе CeCo_3 состава CeCo_3H_4 .

При комнатной температуре процесс гидрирования смеси 80 мас% TiFe :20 мас% CeCo_3 под давлением водорода 22 атм происходит очень медленно: при условии циклирования при общей продолжительности синтеза 72 ч полученный продукт содержал только 1.10 мас% H, что соответствует 63%-ному прохождению реакции. Практически в тех же условиях, но при проведении гидрирования образца 80 мас% TiFe :20 мас% CeCo_3 при нагревании (200°C) и небольшом начальном повышении давления (до 30 атм) процесс значительно ускоряется и за 6 ч (3 цикла) достигает 98%-ного превращения исходной смеси интерметаллидов в смесь гидридов состава $\text{TiFeH}_2 + \text{CeCo}_3\text{H}_4$. При сохранении температуры гидрирования 200°C обнаружено небольшое влияние коли-

* Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник / Под общей ред. акад. Н. П. Лякишева. Т. 1. М.: Машиностроение, 1996. С. 894–897.

Условия и результаты гидрирования

Состав TiFe:CeCo ₃ , мас%	Условия гидрирования			Продукт гидрирования H, мас%	
	T, °C	P, атм	количество циклов/ч	найдено*	вычислено**
80:20	20	22	72 ч	1.10	1.74
70:30	200	25	2/4	1.65	1.68
80:20	200	30	3/6	1.71	1.74
90:10	200	30	3/6	1.77	1.80
95:5	200	30	5/10	1.79	1.83
80:20	150	30	3/6	1.71	1.74
90:10	150	30	3/6	1.75	1.80
80:20	120	30	4/8	1.71	1.74
90:10	120	25	4/8	1.75	1.80
80:20	120	15	5/10	1.57	1.74
70:30	100	25	4/8	1.63	1.68
80:20	100	30	5/10	1.69	1.74

* При давлении гидрирования.

** При условии 100%-ного гидрирования.

чества каталитической добавки на продолжительность процесса (смеси 70 мас% TiFe:30 мас% CeCo₃, 90 мас% TiFe:10 мас% CeCo₃, 95 мас% TiFe:5 мас% CeCo₃): при 30%-ной добавке процесс ускоряется и проходит за 4 ч, а уменьшение количества добавки CeCo₃ до 5 и 10 мас% увеличивает продолжительность полного гидрирования (~98%) до 10 и 6 ч соответственно.

При сохранении интервала рабочего давления водорода, но с изменением количества активирующей добавки была исследована возможность снижения температуры гидрирования без затрагивания продолжительности процесса или его уменьшения. Так, поглощение водорода при 150 и 120°C смесью состава 80 мас% TiFe:20 мас% CeCo₃ сопровождалось образованием смеси соответствующих гидридов практически за одно и то же время (6–8 ч) с ~97–98%-ным превращением. Аналогичная картина наблюдалась для гидрирования смеси состава 90 мас% TiFe:10 мас% CeCo₃ — при 150 и 120°C превращение исходных интерметаллидов в соответствующие гидриды составляло 97–98%.

При попытке дальнейшего уменьшения температуры до 100°C (смеси 70 мас% TiFe:30 мас% CeCo₃, 80 мас% TiFe:20 мас% CeCo₃) гидрирование отличалось значительной продолжительностью и составляло для состава 70 мас% TiFe:30 мас% CeCo₃ 8 ч, а для состава 80 мас% TiFe:20 мас% CeCo₃ — 10 ч, но с практически полным гидрированием исходной смеси. Как показало гидрирование образца состава 90 мас%

TiFe:10 мас% CeCo₃, уменьшение исходного давления в автоклаве до 15 атм влияет на продолжительность процесса, которое увеличивается до 10 ч с 90%-ным выходом продукта.

По данным дифференциального термического анализа, все образцы, подвергнутые нескольким циклам гидрирования–дегидрирования, показывают два хорошо воспроизводимых эндоэффекта между 100 и 150°C, соответствующих ступенчатому разложению тетрагидрида CeCo₃H₄. В качестве примера на рис. 1 приведена дериватограмма образца 70 мас% TiFe:30 мас% CeCo₃ (см. таблицу) с эндотермическими пиками на кривой ДСК при 108.3 и 134.1°C.

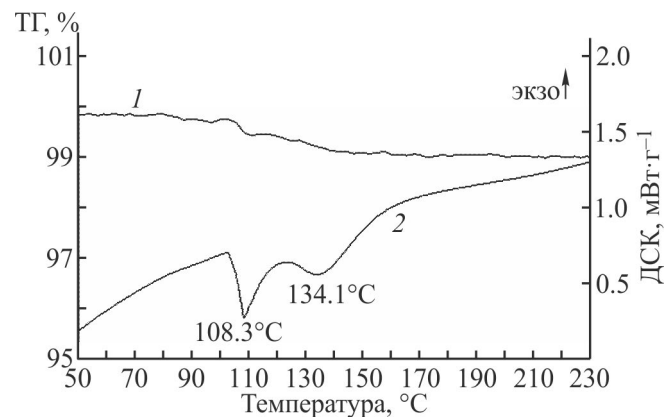


Рис. 1. Результаты термического анализа продуктов гидрирования смеси состава 70 мас% TiFe:30 мас% CeCo₃ при 100°C: кривые термогравиметрии (1) и дифференциальной сканирующей калориметрии (2).

Все исследованные образцы гидрируются при указанных в таблице условиях с образованием продуктов, содержащих, по данным волюмометрии, до 1.8 мас% водорода, что соответствует 97–98%-ному превращению исходных интерметаллидов в соответствующие гидриды, а при уменьшении давления в автоклаве продукт теряет водород, и при выгрузке получается смесь твердого раствора водорода в TiFe состава $\text{TiFeH}_{0.1}$ и тетрагидрида состава CeCo_3H_4 , который при стоянии при комнатной температуре выделяет значительную часть водорода.

Результат гидрирования подтверждается данными рентгенофазового анализа. В качестве типичного примера на рис. 2 приведена дифрактограмма продуктов гидрирования смеси 90 мас% TiFe + 10 мас% CeCo_3 . На ней присутствуют рефлексы, отвечающие четырем фазам.

1. TiFe соответствует твердому раствору водорода в интерметаллиде TiFe с кубической структурой металлической подрешетки (пространственная группа $Pm\bar{3}m/\text{№ } 221$). Значение периода решетки данной фазы, рассчитанное при индифференцировании дифрактограммы, составляет $a = 0.2979$ нм, что несколько выше периода решетки исходного интерметаллида ($a = 0.2972$ нм [19]) и соответствует значению $a = 0.2979$ нм для твердого раствора состава $\text{TiFeH}_{0.06}$ [20].

2. «Моногидрид» состава TiFeH соответствует гидриду $\text{TiFeH}_{\approx 1}$ с орторомбической структурой металлической подрешетки (пространственная группа $P222_1/\text{№ } 17$). Рассчитанные значения периодов решетки — $a = 0.2965(1)$ нм, $b = 0.4517(3)$ нм,

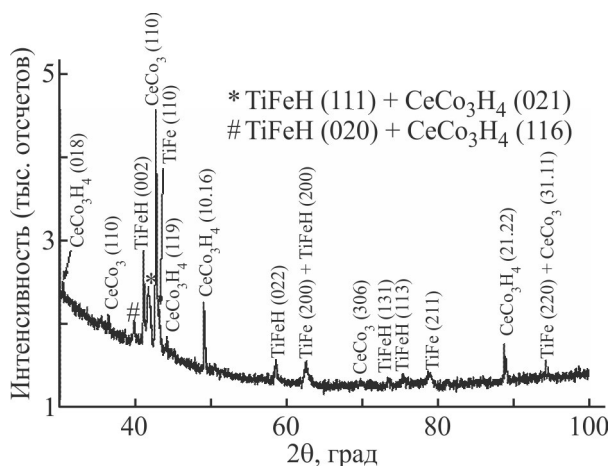


Рис. 2. Дифрактограмма продуктов гидрирования образца 90 мас% TiFe + 10 мас% CeCo_3 (обозначения дифракционных пиков приведены в тексте, в скобках указаны индексы Миллера).

$c = 0.4376(2)$ нм — хорошо соответствуют литературным данным [21].

3. CeCo_3 соответствует твердому раствору водорода в интерметаллиде CeCo_3 с тригональной структурой металлической подрешетки (пространственная группа $R\bar{3}m/\text{№ } 166$). Рассчитанные периоды решетки — $a = 0.499(1)$ нм, $c = 2.50(1)$ нм — находятся в хорошем соответствии с литературными данными [22].

4. Гидрид CeCo_3H_4 с той же структурой металлической подрешетки, что и CeCo_3 , но «растянутой» в направлении оси z : $a = 0.495(2)$ нм, $c = 3.25(2)$ нм.

Оптимальными условиями для успешного гидрирования смеси интерметаллидов можно считать следующие: количество катализирующей добавки 10–20 мас%, температура гидрирования 120–150°C, давление водорода 30 атм, общая продолжительность процесса 6–8 ч, размер частиц исходных порошков до 500 мкм (смеси 80 мас% TiFe + 20 мас% CeCo_3 , 90 мас% TiFe + 10 мас% CeCo_3).

Основной причиной наблюдаемого улучшения водородсорбционных свойств сплава TiFe в присутствии катализирующей, легко гидрируемой добавки интерметаллида CeCo_3 , видимо, является появление «активированного» водорода в ходе дегидрирования CeCo_3H_4 . Аналогичные эффекты, обуславливающие повышенную каталитическую активность металлгидридов в реакциях переноса водорода и часто ассоциируемые с эффектом спилловера [23], обычно приписывают образованию атомарного водорода, дающего возможность не принимать во внимание лимитирующий гидрирование процесс диссоциативной хемосорбции молекул H_2 на дезактивированных активных центрах (кластеры железа в случае TiFe [24]). Также не исключена возможность переноса атомарного водорода по механизму спилловера через образующиеся на поверхности пассивированных частиц TiFe оксиды титана [23].

Другим фактором, облегчающим гидрирование сплава TiFe, может быть локальный разогрев участков реакционной смеси за счет выделяющегося тепла реакции перехода фазы CeCo_3 в гидрид. Этого тепла оказывается достаточно для инициирования начала гидрирования порошка TiFe [25]. Начало гидрирования также сопровождается растрескиванием частиц сплава с обнажением новых, неоxygenных поверхностей TiFe.

Таким образом, общая сумма факторов составляет синергический эффект, способствующий быстрому началу гидрирования интерметаллида TiFe, которое заканчивается в процессе охлаждения реактора в атмосфере водорода до комнатной температу-

ры практически полным образованием дигидрида TiFeH₂.

Практическое применение полученных результатов по гидрированию интерметаллида TiFe в присутствии гидрида CeCo₃H₄ связано с перспективностью использования TiFe в системах хранения водорода. Смесь TiFe + 10–20 мас% CeCo₃ может применяться как рабочее вещество в металлгидридных аккумуляторах водорода многократного действия, являющихся источником водорода высокой чистоты (99.999 мас%) для мелкомасштабных работ. Экспериментально показано, что после проведения 10-кратного процесса зарядки–разрядки водородоемкость аккумулятора сохраняется.

Выводы

Эффективное гидрирование интерметаллического соединения TiFe возможно в присутствии гидрида интерметаллида CeCo₃H₄ как катализирующей и активирующей добавки, образующейся на первом этапе гидрирования смеси.

Благодарности

В работе использовано оборудование Аналитического центра коллективного пользования ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-13-00418 <https://rscf.ru/project/23-13-00418/>

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

В. Н. Фокин — синтез гидридных фаз интерметаллидов TiFe и CeCo₃; П. В. Фурсиков — обработка и анализ данных рентгенофазового анализа; Э. Э. Фокина — подготовка образцов для исследований; М. В. Лотоцкий — постановка задачи; Б. П. Тарасов — анализ литературы и обсуждение результатов.

Информация об авторах

Фокин Валентин Назарович, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4364-598X>

Фурсиков Павел Владимирович, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5602-2258>
Фокина Эвелина Эрнестовна
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1360-6621>
Лотоцкий Михаил Владимирович, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8387-2856>
Тарасов Борис Петрович, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1062-3063>

Список литературы

- [1] Qureshi F., Yusuf M., Khan M. A., Hussameldin I., Ekeoma B. C., Kamyab H., Rahman M. M., Nadda K., Chelliapan S. A state-of-the-art review on the latest trends in hydrogen production, storage, and transportation techniques // *Fuel*. 2023. V. 340. ID 127574. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.127574>
- [2] Usman M. R. Hydrogen storage methods: Review and current status // *Ren. Sust. Energy Revs*. 2022. V. 167. ID 112743. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112743>
- [3] Morales-Ospino R., Celzard A., Fierro V. Strategies to recover and minimize boil-off losses during liquid hydrogen storage // *Ren. Sust. Energy Revs*. 2023. V. 182. ID 113360. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2023.113360>
- [4] Lototsky M. V., Tolj I., Pickering L., Sita C., Barbir F., Yartys V. The use of metal hydrides in fuel cell applications // *Progress in Natural Science: Mater. Int*. 2017. V. 27. N 1. P. 3–20. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2017.01.008>
- [5] Cetinkaya S. A., Disli T., Soyuturk G., Kizilkan O., Colpan C. O. A review on thermal coupling of metal hydride storage tanks with fuel cells and electrolyzers // *Energies (Basel)*. 2023. V. 16. N 1. ID 341. <https://doi.org/10.3390/en16010341>
- [6] Lototsky M. V., Tarasov B. P., Yartys V. A. Gas-phase applications of metal hydrides // *J. Energy Storage*. 2023. ID 108165. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.108165>
- [7] Reilly J. J., Wiswall R. H. Formation and properties of iron titanium hydride // *Inorg. Chem*. 1974. V. 13. N 1. P. 218–222.
- [8] Guo F., Namba K., Miyaoka H., Jain A., Ichikawa T. Hydrogen storage behavior of TiFe alloy activated by different methods // *Mater. Lett. X*. 2021. V. 9. ID 100061. <https://doi.org/j.mlbflux.2021.100061>
- [9] Zhang Y.-H., Li C., Yuan Z.-M., Qi Y., Guo S.-H., Zhao D.-L. Research progress of TiFe-based hydrogen storage alloys // *J. Iron Steel Res. Int*. 2022. V. 29. P. 537–551. <https://doi.org/10.1007/s42243-022-00756-w>
- [10] Лотоцкий М. В., Дэвидс М. В., Фокин В. Н., Фокина Э. Э., Тарасов Б. П. Водород-аккумулирующие материалы на основе сплавов тита-

- на с железом: проблемы и решения (обзор) // Теплоэнергетика. 2024. № 3. С. 85–101.
<https://doi.org/10.56304/S0040363624030032>
 [Lototsky M. V., Davids M. W., Fokin V. N., Fokina E. E., Tarasov B. P. Hydrogen-accumulating materials based on titanium and iron alloys (review) // Thermal Eng. 2024. V. 71. N 3. P. 264–279.
<https://doi.org/10.1134/S0040601524030030>].
- [11] Liu H., Zhang J., Sun P., Zhou C., Liu Y., Fang Z. Z. Effect of oxygen on the hydrogen storage properties of TiFe alloys // J. Energy Storage. 2022. V. 55. ID 105543.
<https://doi.org/10.1016/j.est.2022.105543>
- [12] Dematteis E. M., Berti N., Cuevas F., Latroche M., Baricco M. Substitutional effects in TiFe for hydrogen storage: A comprehensive review // Mater. Advances. 2021. V. 2. N 8. P. 2524–2560.
<https://doi.org/10.1039/d1ma00101a>
- [13] Fadonougbo J. O., Park K. B., Na T.-W., Park C.-S., Park H.-K., Ko W.-S. An integrated computational and experimental method for predicting hydrogen plateau pressures of TiFe_{1-x}M_x-based room temperature hydrides // Int. J. Hydrogen Energy. 2022. V. 47. P. 17673–17682.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.03.240>
- [14] Zhang H.F., Lu M.Q., Li W. Activation of TiFe-LaNi₅ compound particles // Acta Metall. Sinica A. 1997. V. 10. N 2. P. 131–133.
<https://amse.org.cn/EN/Y1997/V10/I2/131>
- [15] Kim H., Faisal M., Lee S.-I., Jung J. Y., Kim H.-J., Hong J., Lee Y.-S., Shim J.-H., Cho Y. W., Kim D. H., Suh J.-Y. Activation of Ti–Fe–Cr alloys containing identical AB₂ fractions // J. Alloys Compd. 2021. V. 864. ID 158876.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.158876>
- [16] Фокин В. Н., Сон В. Б., Фокина Э. Э., Тарасов Б. П. Гидрирование интерметаллических соединений ACo₃ (A = Ce, Y) водородом и аммиаком // ЖПХ. 2020. Т. 93. № 12. С. 1734–1739.
<https://doi.org/10.31857/S004446182012004X>
 [Fokin V. N., Son V. B., Fokina E. E., Tarasov B. P. Hydrogenation of intermetallic compounds ACo₃ (A = Ce, Y) with hydrogen and ammonia // Russ. J. Appl. Chem. 2020. V. 93. N 12. P. 1829–1834.
<https://doi.org/10.1134/S1070427220120046>].
- [17] Лушников С. А., Филиппова Т. В. Гидриды LaNi₅ и RT₃ (R — Ce, Nd, Gd, Er; T — Co, Ni, Fe), полученные при низких температуре и давлении H₂ // Неорган. материалы. 2013. Т. 49. № 8. С. 827–832.
<https://doi.org/10.7868/S0002337X13080101>
 [Lushnikov S. A., Filippova T. V. LaNi₅- and RT₃-based (R = Ce, Nd, Gd, Er; T = Co, Ni, Fe) hydrides prepared at low temperatures and H₂ pressures // Inorg. Mater. 2013. V. 49. N 8. P. 770–774.
<https://doi.org/10.1134/S0020168513080104>].
- [18] Сон В. Б., Шимкус Ю. Я., Можжухин С. А., Бочарников М. С., Фокина Э. Э., Тарасов Б. П. Применение интерметаллидов (La,Ce)Ni₅ в системах водородного аккумулирования энергии // ЖПХ. 2020. Т. 93. № 9. С. 1332–1339.
<https://doi.org/10.31857/S0044461820090108>
 [Son V. B., Shimkus Yu. Ya., Mozhzhukhin S. A., Bocharnikov M. S., Fokina E. E., Tarasov B. P. Application of intermetallics (La,Ce)Ni₅ in hydrogen energy storage systems // Russ. J. Appl. Chem. 2020. V. 93. N 9. P. 1380–1386.
<https://doi.org/10.1134/S1070427220090104>].
- [19] Van Der Kraan A. M., Buschow K. H. J. The ⁵⁷Fe Mössbauer isomer shift in intermetallic compounds of iron // Physica B + C (Amsterdam). 1986. V. 138. P. 55–62.
[https://doi.org/10.1016/0378-4363\(86\)90492-4](https://doi.org/10.1016/0378-4363(86)90492-4)
- [20] Reidinger F., Lynch J. F., Reilly J. J. An X-ray diffraction examination of the FeTi–H₂ system // J. Phys. F: Met. Phys. 1982. V. 12. P. L49–L55.
<https://doi.org/10.1088/0305-4608/12/3/007>
- [21] Cantrell J. S., Bowman R. C. Jr. Comparison of structures and electronic properties between TiCoH_x and TiFeH_x // J. Less-Common Met. 1987. V. 130. P. 69–78.
[https://doi.org/10.1016/0022-5088\(87\)90088-9](https://doi.org/10.1016/0022-5088(87)90088-9)
- [22] Lushnikov S. A., Verbetskii V. N., Glazkov V. P., Somenkov V. A. Structure, chemical bonds and anisotropy in hydrides IMC with CeNi₃ and PuNi₃ structure // J. Alloys Compd. 2007. V. 446–447. P. 28–33. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.01.027>
- [23] Lalik E., Parker S. F., Irvine G., Ivan da Silva, Gutmann M. J., Romanelli G., Druzbicki K., Kosydar R., Krzystyniak M. Hydrogen spillover in tungsten oxide bronzes as observed by broadband neutron spectroscopy // Energies. 2023. V. 16. ID 5496. <https://doi.org/10.3390/en16145496>
- [24] Züchner H., Kirch G. Auger electron spectroscopy investigation of the activation of TiFe for hydrogen uptake // J. Less-Common Met. 1984. V. 99. P. 143–150. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(84\)90344-8](https://doi.org/10.1016/0022-5088(84)90344-8)
- [25] Бабак В. Н., Фокина Э. Э., Бабак Т. Б., Фокин В. Н. Механизм гидрирования переходных металлов в смеси с интерметаллическими соединениями // ЖПХ. 1993. Т. 66. № 4. С. 721–731 [Babak V. N., Fokina E. E., Babak T. B., Fokin V. N. Hydrogenation of transition metals in mixtures with intermetallic compounds // Russ. J. Appl. Chem. 1993. V. 66. N 4. Part 1. P. 595–603].

ДИНАМИКА ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ С КИНЕТИКОЙ МАРСЕЛИНА–ДЕ ДОНДЕ В ЗАКРЫТОМ РЕАКТОРЕ

© Н. И. Кольцов

Чувашский государственный университет им. И. Н. Ульянова,
428015, г. Чебоксары, Московский пр., д. 15
E-mail: koltsovni@mail.ru

Поступила в Редакцию 23 февраля 2024 г.

После доработки 5 ноября 2024 г.

Принята к публикации 5 ноября 2024 г.

Исследованы закономерности релаксационных процессов одностадийной химической реакции, протекающей в закрытом изотермическом реакторе идеального смешения с неидеальной обобщенной кинетикой Марселина–Де Донде, описывающей скорость реакции через термодинамические функции — химические потенциалы и функции неидеальности реagenтов. Найдены условия, при которых даже при линейных поправках на неидеальность длительность релаксации изменяется по сравнению с идеальной кинетикой закона действующих масс.

Ключевые слова: химическая реакция; времена релаксации; кинетика Марселина–Де Донде; химические потенциалы; закрытый реактор идеального смешения

DOI: 10.31857/S0044461824050086; EDN: NCRONW

Одним из постулатов химической кинетики является кинетический закон (КЗ), который служит базой теоретического анализа моделей химических реакций. В настоящее время в литературе обсуждаются два типа КЗ — идеальный кинетический закон действующих масс (ЗДМ) и неидеальный закон Марселина–Де Донде (МДД). Классическая химическая кинетика основана на использовании идеального ЗДМ. Этот эмпирический закон выражает прямую пропорциональность скорости необратимой элементарной реакции $\alpha_1 A_1 + \alpha_2 A_2 + \dots \rightarrow \dots$ произведению концентраций A_j реагентов A_j , участвующих в стадии с учетом стехиометрии $r = k \prod_j A_j^{\alpha_j}$, где k — константа скорости стадии; α_j — стехиометрические коэффициенты j -того реагента, участвующего в стадии. При постоянной температуре такая зависимость является монотонно возрастающей функцией от концентраций реагентов, которая имеет достаточно тривиальные свойства. Для линейных реакций (состоящих только

из мономолекулярных стадий) идеальный КЗ принимает простейший вид $r = kA$. Идеальная кинетика, очевидно, упрощает описание наблюдаемых в опытах кинетических зависимостей. Основным ограничением ЗДМ является то, что он выполняется достаточно точно только для идеальных изотермических систем, которые на практике встречаются достаточно редко, и применим к элементарным реакциям, протекающим необратимо при небольших концентрациях реагентов [1, 2].

Неидеальные КЗ изучались и формировались в работах [3–6], в [7–11] исследована их термодинамика и влияние неоднородности катализатора, а в [12] — особенности биологической кинетики. КЗ МДД обобщает ЗДМ и выражает зависимость скорости элементарной реакции через термодинамические функции — химические потенциалы реагентов $\mu_j = \ln A_j + f_j$, где f_j — функции неидеальности реагентов (поправки на неидеальность). Скорость реакции

в неидеальных условиях описывается соотношением вида $r = k \prod_j A_j^{\alpha_j} \exp(f_j)$, которое совпадает с ЗДМ при $f_j = 0$.

Динамика химической реакции включает два качественно различных этапа релаксации — вблизи равновесия (в его малой окрестности) и вдали от него (до достижения малой окрестности). Вблизи равновесия химическая система подобна линейной и характеризуется линейным временем релаксации (временем уменьшения отклонения от равновесия в e -раз. При удалении от равновесия проявляются нелинейные свойства реакции, которые характеризуются нелинейным временем релаксации или ее длительностью (временем достижения любой достаточно малой окрестности равновесия).

Релаксация химических реакций, протекающих по идеальному ЗДМ, впервые рассмотрена М. И. Темкиным и подробно исследована в [13–18]. В [13, 14] получены оценки линейных времен релаксации для большого числа различных классов многостадийных каталитических реакций. В [16] приведены простые приближенные оценки нелинейных времен релаксации, позволяющие оценить длительность протекания каталитических реакций без математического анализа их кинетических моделей. В [15, 17] с помощью линейных и нелинейных времен релаксации исследована адсорбция CO_2 на хромоксидном катализаторе. Кинетические особенности быстрых релаксаций в рамках ЗДМ рассмотрены в [18].

Релаксация химических реакций, протекающих по неидеальным КЗ произвольного вида, изучалась в [19, 20]. В [19] приведены оценки времен релаксации по суммарной стационарной концентрации веществ в открытой изотермической системе в зависимости от стехиометрии стадийной схемы реакции. В [20] описан метод оценки времен релаксации в открытой неизотермической системе с помощью концентрационно-температурных релаксационных инвариантов.

Цель работы — исследование закономерностей релаксационных процессов в зависимости от вида химических потенциалов реагентов для реакции, протекающей в закрытой изотермической системе по КЗ МДД.

Теоретическая часть

Рассмотрим химическую реакцию



где A и B — реагенты (исходное вещество и продукт реакции). К реакциям, протекающим по схеме (1),

относятся, например, реакции изомеризации углеводородов с участием линейных изомеров бутена $\text{транс-C}_4\text{H}_8 \rightleftharpoons \text{цис-C}_4\text{H}_8$ или более длинные цепочки с участием нелинейных изомеров (2-метилпропен и циклобутан) и др. Некоторые из таких реакций могут протекать без участия катализаторов: термическая, фото- или радиационно-химическая изомеризация олефинов; медленная миграция двойной связи в олефине под действием света и γ -излучения в присутствии сенсibilизаторов; изомеризация циклопарафинов с напряженным циклом под действием УФ-лучей [21]. Аналогичные схемы могут быть частью ферментативных реакций, включающих различные превращения фермента — изомеризацию, иммобилизацию, ингибирование.

Кинетическая модель реакции (1) в закрытом изотермическом реакторе идеального смешения (РИС) описывается системой обыкновенных дифференциальных уравнений (ОДУ) [7, 10, 11]:

$$A' = -r_+ + r_-, \quad B' = r_+ - r_-, \quad (2)$$

где $A = A(t)$, $B = B(t)$ — концентрации реагентов, безразмерные (б/р); t — время (с); r_+ , r_- — скорости стадий в прямом и обратном направлениях при любом КЗ (1/с). В закрытом РИС в любой момент времени независимо от вида КЗ выполняется линейный стехиометрический закон сохранения (ЗС)

$$A(t) + B(t) = 1. \quad (3)$$

Скорости стадий в кинетике МДД выражаются соотношениями [3–8]

$$r_+ = k_+ \exp \mu_A, \quad r_- = k_- \exp \mu_B, \quad (4)$$

где k_+ , k_- — константы скоростей стадий в прямом и обратном направлениях (1/с); μ_A , μ_B — химические (с точностью до множителя) потенциалы реагентов (далее потенциалы) (б/р):

$$\mu_A = \mu_{A0} + \ln A + f_A, \quad \mu_B = \mu_{B0} + \ln B + f_B, \quad (5)$$

здесь μ_{A0} , μ_{B0} — начальные потенциалы (далее опущены) (б/р); $f_A = f_A(A, B)$ и $f_B = f_B(A, B)$ — неизвестные функции неидеальности реагентов (б/р).

Кинетическая модель (2) с учетом (3)–(5) принимает вид

$$A' = -k_+ \exp \mu_A + k_- \exp \mu_B, \quad B = 1 - A. \quad (6)$$

Координаты равновесий модели (6) определяются решениями алгебраического трансцендентного уравнения

$$k_+ \exp \mu_A = k_- \exp \mu_B. \quad (7)$$

Решение этого уравнения A_{eq} , B_{eq} единственно, так как является точкой пересечения положительной горизонтали k_+/k_- с функцией $\exp(\mu_B - \mu_A)$ при условии, что последняя строго монотонна.

Достаточное условие устойчивости равновесия кинетической модели (6) можно записать в виде [1, 7–11]

$$\lambda = \partial A' / \partial A < 0, \quad (8)$$

где λ — собственное число (с.ч.), т. е. корень характеристического уравнения кинетической модели (6), вычисленный в равновесии.

Движение к устойчивому равновесию характеризуется линейным и нелинейным временами релаксации. Линейное время релаксации описывает динамику реакции вблизи равновесия и определяется как обратная величина с.ч. [9]:

$$\tau = 1/|\lambda|. \quad (9)$$

Полная длительность реакции (нелинейное время релаксации) характеризует динамику системы в целом (вблизи и вдали от равновесия). Это время теоретически бесконечно, и поэтому на практике его можно рассчитать только приближенно, например, как время первого достижения малой окрестности равновесия по любому реагенту [8, 9]:

$$\tau_\varepsilon \approx \{t: |A(A_{eq}, \varepsilon) - A_{eq}| \leq \varepsilon\}, \quad (10)$$

где $\varepsilon > 0$ — размер малой окрестности равновесия (б/р).

Динамика реакции (1) при движении к равновесию зависит от вида функций неидеальности f_A и f_B , которые, вообще говоря, являются нелинейными. Разлагая их в ряд и ограничиваясь линейными слагаемыми этого ряда (в первом приближении), будем считать их линейными по концентрациям реагентов:

$$f_A = a_{11}A + a_{12}B; f_B = a_{21}A + a_{22}B, \quad (11)$$

где a_{11} , a_{12} и a_{21} , a_{22} — коэффициенты неидеальности реагентов А и В (константы). Для этих функций соотношения (5) и (6) запишутся

$$\mu_A = \ln A + a_{11}A + a_{12}B, \mu_B = \ln B + a_{21}A + a_{22}B, \quad (12)$$

$$A' = -k_{+1}A \exp(a_{11}A + a_{12}B) + k_{-1}B \exp(a_{21}A + a_{22}B). \quad (13)$$

Исследуем с помощью соотношений (2)–(13) закономерности релаксационных процессов реакции (1) в зависимости от вида химических потенциалов

с различными коэффициентами неидеальности реагентов.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Идеальная кинетика ЗДМ. В этом случае все коэффициенты неидеальности реагентов в (11) равны нулю и уравнение (6) линейно:

$$A' = -k_{+1}A + k_{-1}(1 - A) = -(k_{+1} + k_{-1})A + k_{-1}. \quad (14)$$

При этом в закрытом изотермическом РИС реакция (1) характеризуется единственным равновесием (впервые доказано Я. Б. Зельдовичем)

$$A_{eq} = k_{-1}/(k_{+1} + k_{-1}). \quad (15)$$

Из (8)–(10), (14) следует, что $\lambda = \partial A' / \partial A = -(k_{+1} + k_{-1}) < 0$, т. е. это равновесие устойчиво, и время релаксации равны

$$\tau = 1/(k_{+1} + k_{-1}). \quad (16)$$

$$\tau_\varepsilon \approx \tau |\ln[k_{-1}(B_{eq} - \varepsilon) - k_{+1}(A_{eq} + \varepsilon)]|. \quad (17)$$

Динамика изменения концентраций реагентов реакции (1) для кинетики ЗДМ при $k_{+1} = k_{-1} = 1$ и $\varepsilon = 0.002$ показана на рис. 1.

Неидеальная кинетика МДД. В этом случае некоторые (или все) коэффициенты неидеальности реагентов в (11) отличны от нуля, а кинетическая модель (13) становится нелинейной и не интегрируется в квадратурах. При этом уравнение неидеального равновесия принимает вид

$$(B^*_{eq}/A^*_{eq}) \exp[(a_{21}A^*_{eq} + a_{22}B^*_{eq}) - (a_{11}A^*_{eq} + a_{12}B^*_{eq})] = K, \quad (18)$$

где A^*_{eq} , B^*_{eq} — координаты неидеального равновесия; $K \equiv k_{+1}/k_{-1}$ — константа равновесия. Далее все неидеальные величины, аналоги идеальных величин, также обозначены звездочкой (*).

В общем случае (при произвольных коэффициентах неидеальности) трансцендентное уравнение (18) не решается аналитически (точно). В частном случае из (18) следует, что если функции неидеальности реагентов одинаковы, т. е. коэффициенты неидеальности удовлетворяют условиям

$$a_{11} = a_{21}, a_{12} = a_{22} \quad (19)$$

(причем a_{11} и a_{12} могут не совпадать), то равновесие реакции с кинетикой МДД совпадает с равновесием этой же реакции с кинетикой ЗДМ:

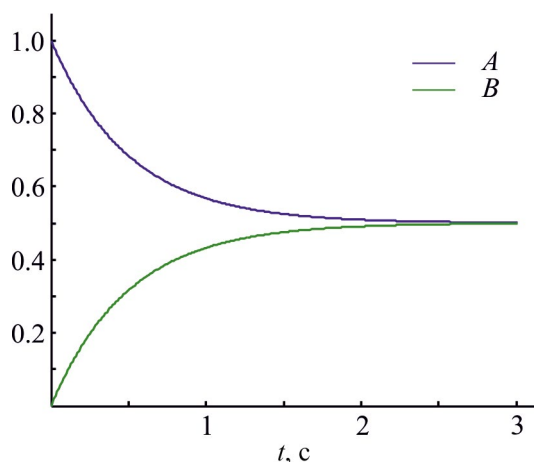


Рис. 1. Динамика реакции (1) с кинетикой закона действующих масс при $\alpha = 0$, $a_{11} = a_{21} = a_{12} = a_{22} = 0$ ($\tau = 1/2$, $\tau_\varepsilon \approx 3.17$).

$$A^*_{\text{eq}} = A_{\text{eq}}, B^*_{\text{eq}} = B_{\text{eq}}. \quad (20)$$

Исследуем подробнее времена релаксации реакции (1) для различных сочетаний значений коэффициентов a_{11} , a_{21} , a_{12} , a_{22} функций неидеальности реагентов.

1. Функции неидеальности реагентов одинаковы, т. е. все коэффициенты неидеальности равны $a_{11} = a_{21} = a_{12} = a_{22} \equiv \alpha$. Тогда условия (19) выполняются и координаты равновесия не изменяются по сравнению с координатами равновесия для реакции с кинетикой ЗДМ (равновесие неподвижно). При этом, согласно (8), с.ч.

$$\lambda^* = -(k_+ + k_-)\varepsilon\alpha < 0, \quad (21)$$

т. е. равновесие остается устойчивым.

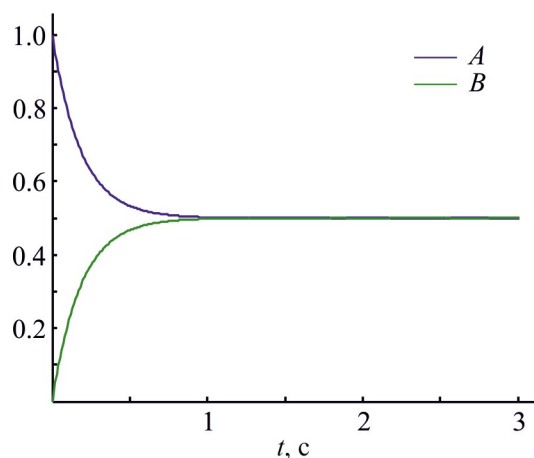


Рис. 2. Динамика реакции (1) с кинетикой Марселина-Де Донде при $\alpha = 0$, $a_{11} = a_{21} = a_{12} = a_{22} = 0$ ($\tau^* \approx 0.18$, $\tau^*_\varepsilon \approx 1.02$).

Линейное время релаксации (9) принимает значение

$$\tau^* = 1/[(k_+ + k_-)\varepsilon\alpha] = \tau \exp(-\alpha). \quad (22)$$

Следовательно, при $\alpha > 0$ линейное время релаксации уменьшается в $\varepsilon\alpha$ раз, а при $\alpha < 0$ увеличивается во столько же раз.

Нелинейное время релаксации (10) определяется соотношением, аналогичным (17):

$$\tau^*_\varepsilon \approx \tau^* |\ln[k_-(B_{\text{eq}} - \varepsilon) - k_+(A_{\text{eq}} + \varepsilon)]|. \quad (23)$$

Динамика изменения концентраций реагентов для положительных и отрицательных значений α при $k_+ = k_- = 1$, $\varepsilon = 0.002$ показана на рис. 2, 3. Из этих рисунков следует, что даже при равных коэффициентах неидеальности (однородная неидеальность) времена релаксации и соответственно скорость реакции (1) изменяются по сравнению с идеальной кинетикой. Однако следует отметить, что этот случай соответствует пропорциональному изменению констант скоростей стадий, что не позволяет экспериментально отличить его от идеального («квазиидеальность»).

2. Функции неидеальности реагентов одинаковы, условие (19) выполняется, но не все коэффициенты неидеальности равны. Тогда равновесие продолжает оставаться тем же, что и при кинетике ЗДМ. Линейное время релаксации (9) для реакции (1) с кинетикой МДД зависит от координат равновесия и определяется соотношением

$$\tau^* = \tau \exp(-\alpha^*), \quad (24)$$

где $\alpha^* \equiv a_{11}A_{\text{eq}} + a_{12}B_{\text{eq}}$. Отсюда следует, что τ^* уменьшается при $\alpha^* > 0$, т. е. реакция ускоряется в $\exp(\alpha^*)$

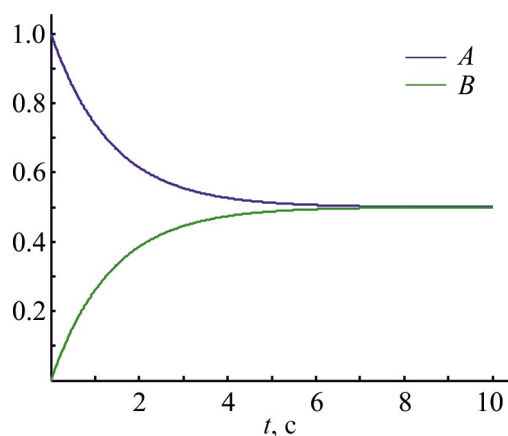


Рис. 3. Динамика реакции (1) с кинетикой Марселина-Де Донде при $\alpha < 0$, $a_{11} = a_{21} = a_{12} = a_{22} = -1$ ($\tau^* \approx 1.36$, $\tau^*_\varepsilon \approx 9.84$).

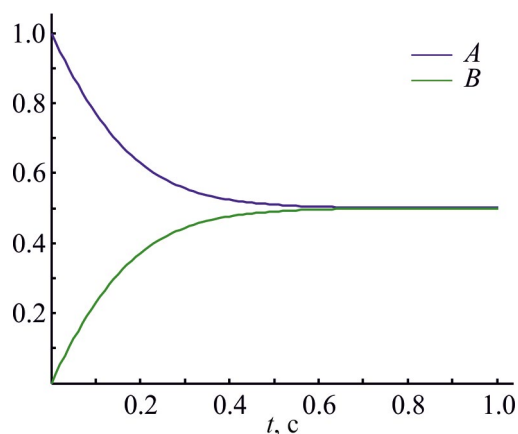


Рис. 4. Динамика реакции (1) с кинетикой Марселина–Де Донде при $a_{11} = 1$, $a_{12} = 2$, $a_{21} = 1$, $a_{22} = 2$ ($\tau^* \approx 0.11$, $\tau^*_\varepsilon \approx 0.72$).

раз. При $\alpha^* < 0$ соответственно τ^* увеличивается, а реакция замедляется во столько же раз.

Нелинейное время релаксации (10) не выражается через элементарные функции и для реакции (1) определяется выражением

$$\tau^*_\varepsilon \approx \exp[-\tau(k_+a_{12} + k_-a_{11})]|Ei[1, \tau\varepsilon(a_{11} - a_{12})]|, \quad (25)$$

где Ei — экспоненциальный интеграл [22]. Динамика изменения концентраций реагентов для неравных коэффициентов неидеальности при $k_+ = k_- = 1$, $\varepsilon = 0.002$ приведена на рис. 4.

Из рис. 4 следует, что при неравных коэффициентах неидеальности (неоднородная неидеальность) времена релаксации и скорость реакции (1) могут изменяться еще сильнее, чем при равных коэффициентах. Неоднородная неидеальность реализуется, например, при изменении режимов перемешивания реакционной смеси.

3. Функции неидеальности реагентов различны, но условия (19) не выполняются (неоднородная подвижная неидеальность). Тогда равновесие A^*_{eq} , B^*_{eq} реакции (1) с кинетикой МДД сдвигается по сравнению с равновесием с кинетикой ЗДМ (равновесие становится подвижным). В этом случае с.ч. определяется выражением

$$\lambda^* = -k_+(1 + a_{11}A^*_{\text{eq}} - a_{12}A^*_{\text{eq}})\exp(f^*A) - k_-(1 + a_{22}B^*_{\text{eq}} - a_{21}B^*_{\text{eq}})\exp(f^*B), \quad (26)$$

которое может менять знак. При $\lambda^* < 0$ равновесие остается устойчивым и линейное время релаксации (9) равно

$$\tau^* = 1/|\lambda^*|. \quad (27)$$

При $\lambda^* \geq 0$ равновесие теряет устойчивость и становится нефизичным.

Нелинейное время релаксации (10) описывается выражением

$$\tau^*_\varepsilon \approx \exp[-\tau(k_+a_{12} + k_-a_{11})]|Ei(1, \tau s)|, \quad (28)$$

где $s = (a_{11} - a_{12})[(A^*_{\text{eq}} + \varepsilon)(k_+ + k_-) - k_-]$.

Например, при $k_+ = k_- = 1$, $a_{11} = 2$, $a_{12} = 1$, $a_{21} = 3$, $a_{22} = 4$, $\varepsilon = 0.002$ из (18), (26)–(28) следует $A^*_{\text{eq}} \approx 0.8017$, $B^*_{\text{eq}} \approx 0.1983$, $\lambda^* \approx -40.33$, $\tau^* \approx 0.02$, $\tau^*_\varepsilon \approx 0.10$, т. е. равновесие остается устойчивым, но меняет положение. При $a_{11} = 1$, $a_{12} = 5.4$, $a_{21} = 2$, $a_{22} = 1$ равновесие $A^*_{\text{eq}} \approx 0.013$, $B^*_{\text{eq}} \approx 0.987$ становится неустойчивым, $\lambda^* \approx 27.20$ и времена релаксации не определяются. Координаты равновесия рассчитаны численно по уравнению (18).

Отметим, что модели неидеальной кинетики, в том числе с кинетикой МДД, не должны противоречить термодинамическим ограничениям. Эти ограничения выполнены, если матрица частных производных по концентрациям реагентов для потенциалов (9) реакции (1) симметрична и неотрицательно определена (все ее главные миноры — неотрицательны) [7–11], т. е. при $a_{12} = a_{21}$, $(1/A^* + a_{11})(1/B^* + a_{22}) \geq a_{12}a_{21}$. Иначе неидеальная кинетическая модель может быть нефизичной и непригодной для описания кинетики реакции (1).

Из проведенного анализа следует, что динамика химической реакции с кинетикой Марселина–Де Донде отличается от динамики этой же реакции, протекающей по ЗДМ. Это отличие зависит от параметров функций неидеальности реагентов и оказывает влияние на длительность и устойчивость релаксационных процессов химической реакции.

Выводы

В закрытом изотермическом реакторе скорость одностадийной химической реакции с кинетикой Марселина–Де Донде и линейными функциями неидеальности реагентов всегда изменяется по сравнению с кинетикой закона действующих масс. При одинаковых функциях неидеальности реагентов (однородная неидеальность) равновесие единственно, устойчиво и его координаты не изменяются по сравнению с равновесием реакции с кинетикой закона действующих масс. При этом времена релаксации изменяются пропорционально линейной комбинации коэффициентов неидеальности и координатам равновесия реагентов. Разные функции неидеальности реагентов (неоднородная неидеальность) оказывают

более сильное влияние на закономерности протекания реакции. При этом изменяется не только длительность релаксационных процессов, могут изменяться и координаты единственного равновесного состояния по сравнению с идеальной кинетикой. Неоднородная неидеальность реализуется, например, при изменении режимов перемешивания реакционной смеси, что может быть положено в основу управления и повышения эффективности осуществления химических реакций.

Благодарности

Автор выражает благодарность В. Х. Федотову за обсуждение работы.

Конфликт интересов

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в этой статье.

Информация об авторах

Кольцов Николай Иванович, д.х.н., проф.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2264-1370>

Список литературы

- [1] Пригожин И., Дефей Р. Химическая термодинамика / Пер. с англ. под ред. В. А. Михайлова. Новосибирск: Наука, 1966. 510 с. [Prigogine I., Defey R. Chemical thermodynamics. London; New York; Toronto: Longmans green and Co., 1954. 480 p.]
- [2] Куперман С. Л. Основы химической кинетики в гетерогенном катализе. М.: Химия, 1979. 352 с.
- [3] Marcelin R. Contribution à l'étude de la cinétique physico-chimique // Ann. Phys. 1915. V. 3. N 9. P. 120–231.
- [4] Де Донде Т., Ван Риссельберг П. Термодинамическая теория сродства / Пер. с англ. под ред. В. М. Глазова. М.: Металлургия, 1984. 134 с. [De Donde T., Van Risselberg P. Thermodynamic theory of affinity. M.: Metallurgy, 1984. 134 p.]
- [5] Horn F., Jackson R. General mass action kinetics // Arch. Rat. Mech. Anal. 1972. V. 47. P. 81–116.
- [6] Feinberg M. On chemical kinetics of a certain class // Arch. Rat. Mech. Anal. 1972. V. 46. N 1. P. 1–41.
- [7] Bykov V. I., Tsybenova S. B., Yablonsky G. S. Chemical complexity via simple models. Berlin; New York: Germany. De Gruyter, 2018. 364 p.
- [8] Горбань А. Н. Обход равновесия (уравнения химической кинетики и их термодинамический анализ). Новосибирск: Наука, 1984. 226 с.
- [9] Горбань А. Н., Быков В. И., Яблонский Г. С. Очерки о химической релаксации. Новосибирск: Наука, 1986. 320 с.
- [10] Быков В. И., Цыбенкова С. Б. Нелинейные модели химической кинетики. М.: КРАСАНД, 2011. 400 с.
- [11] Быков В. И. Моделирование критических явлений в химической кинетике. М.: URSS, 2014. 328 с.
- [12] Варфоломеев С. Д., Семенова Н. А., Быков В. И., Цыбенкова С. Б. Кинетика химических процессов в мозге человека. Триггер-эффект и автостабилизация n-ацетиласпарагиновой кислоты // Докл. Акад. наук СССР. 2019. Т. 484. № 4. С. 441–446. <https://doi.org/10.31857/S0869-56524844441-446> [Varfolomeev S. D., Semenova N. A., Bykov V. I., Tsybenova S. B. Kinetics of chemical processes in the human brain. Trigger effect and self-stabilization of n-acetylaspatic acid // DAN USSR. 2019. V. 484. N 2. P. 23–27. <https://doi.org/10.1134/S0012501619020039>].
- [13] Кольцов Н. И., Федотов В. Х., Алексеев Б. В. Сложная кинетика химических реакций. Чебоксары: Изд-во Чуваш. ун-та, 2023. 252 с.
- [14] Федотов В. Х., Кольцов Н. И. Оценки времен релаксации многомаршрутных каталитических реакций // Хим. физика. 2014. Т. 33. № 6. С. 18–26. <https://doi.org/10.7868/S0207401X14060041> [Fedotov V. Kh., Kol'tsov N. I. Relaxation time estimates for multipath catalytic reactions // Russ J. Phys. Chem. B. 2014. V. 8. N 3. P. 309–316]. <https://doi.org/10.1134/S1990793114030191>].
- [15] Федотов В. Х., Кольцов Н. И., Гайдай Н. А., Агафонов Ю. А., Ботавина М. А., Липидус А. Л. Исследование адсорбции диоксида углерода на хромоксидном катализаторе по линейному времени релаксации // ЖПХ. 2016. Т. 89. № 5. С. 582–591 [Fedotov V. Kh., Kol'tsov N. I., Gaidai N. A., Agafonov Yu. A., Botavina M. A., Lapidus A. L. Study of carbon dioxide adsorption on chromium oxide and gallium oxide catalysts on the basis of linear relaxation times // Russ. J. Appl. Chem. 2016. V. 89. N 5. P. 719–726. <https://doi.org/10.1134/S1070427216050062>].
- [16] Федотов В. Х., Кольцов Н. И. Оценки нелинейных времен релаксации каталитических реакций // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2014. Т. 57. № 2. С. 63–67. ID 21314856.
- [17] Кольцов Н. И. Исследование адсорбции CO₂ на хромоксидном катализаторе по нелинейным временам релаксации // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2018. Т. 61. № 2. С. 46–52. <https://doi.org/10.6060/tcct.20186102.5584>
- [18] Кольцов Н. И. Кинетические особенности быстрых релаксаций химических реакций // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 9. С. 23–30. <https://doi.org/10.31857/S0207401X2009006X> [Kol'tsov N. I. Kinetic characteristic features of the fast relaxations of chemical reactions // Russ. J. Phys. Chem. B. 2020. V. 14. N 5. P. 765–772. <https://doi.org/10.1134/S1990793120050061>].

- [19] *Кольцов Н. И.* Времена релаксации химических реакций с произвольной кинетикой // ЖПХ. 2022. Т. 95. № 4. С. 437–443.
<https://doi.org/10.31857/S004446182204003X>
[*Kol'tsov N. I.* Relaxation times of chemical reactions with arbitrary kinetics // Russ. J. Appl. Chem. 2022. V. 95. N 4. P. 499–505.
<https://doi.org/10.1134/S1070427222040048>].
- [20] *Kol'tsov N. I.* Relaxation invariants of chemical reactions // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. 2022. V. 135. N 5. P. 2307–2321.
<https://doi.org/10.1007/s11144-022-02253-3>
- [21] *Жоров Ю. М.* Изомеризация углеводородов. М.: Химия, 1983. 306 с.
- [22] *Андреева Т. Г.* Математика: Специальные функции и некоторые приложения. СПб: РГГМУ, 2013. С. 9.
-

* Научное редактирование проведено научным сотрудником ИНХС им. А. В. Топчиева РАН А. Я. Якимовой.

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМА ОБРАБОТКИ МИКРОВОЛОКОН НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМОЙ В УСТАНОВКЕ MD-20ST НА СВОЙСТВА ЭЛАСТОМЕРНЫХ ОГНЕТЕПЛОЗАЩИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

© В. Ф. Каблов, О. М. Новопольцева, Д. А. Крюкова*, В. Г. Кочетков, А. Д. Мальнева

Волжский политехнический институт (филиал)
Волгоградского государственного технического университета,
404121, г. Волжский, ул. Энгельса, д. 42а

* E-mail: dasha.antarius@yandex.ru

Поступила в Редакцию 3 июня 2024 г.

После доработки 7 ноября 2024 г.

Принята к публикации 13 ноября 2024 г.

Исследовано влияние мощности воздействия и времени обработки поверхности углеродных микроволокон марки МУМВ-В низкотемпературной плазмой в установке MD-20ST на величину межфазного натяжения и адгезию на границе раздела каучук–волокно. Наименьшие значения межфазного натяжения систем углеродное микроволокно–этиленпропилендиеновый каучук и углеродное микроволокно–бутадиен-нитрильный каучук достигаются при мощности плазменного разряда 300 Вт и продолжительности воздействия 2 мин (межфазное натяжение снизилось в 2 раза по сравнению с исходным образцом, и краевой угол смачивания на 20% меньше исходного образца). Данный режим модификации позволяет максимизировать величину коксового слоя материала при высокотемпературном воздействии и повысить его прочность (время начала отслаивания кокса увеличивается в 1.5 раза). Обработка углеродных микроволокон плазмой улучшает упругопрочностные свойства резин как на основе этиленпропилендиенового, так и бутадиен-нитрильного каучука: увеличивается прочность при растяжении на 30%. Также микроволокна более равномерно распределяются по объему материала, о чем свидетельствует уменьшение эффекта Пейна на 15%.

Ключевые слова: эластомеры; резины; углеродные микроволокна; межфазное поверхностное натяжение; низкотемпературная плазма; огнетеплозащитный материал

DOI: 10.31857/S0044461824050098; EDN: RYJSHZ

Для кратковременной защиты конструкций специального назначения от высокотемпературного воздействия применяются огнетеплозащитные покрытия на основе этиленпропилендиеновых и бутадиен-нитрильных каучуков. Для повышения стойкости покрытий к тепловому потоку и эрозионному уносу могут использоваться микроволокнистые наполнители, в присутствии которых увеличивается прочность защитного коксового слоя за счет эффекта микроармирования [1]. Кроме того, для обеспечения более надежной теплозащиты эластомерных волоконнаполненных материалов необходимо повысить коксо- и порообразование как в области контакта с высокотемпературными потоками, так и на границе раздела волокно–эластомерная матрица. Одним из способов решения данной задачи является предварительное

аппретирование поверхности наполнителей, например, термопластичными фенолоформальдегидными смолами [2].

Однако обработка микроволокон полярными смолами приведет к повышению полярной составляющей их поверхностной энергии, что может, вероятно, снизить степень взаимодействия с неполярным этиленпропилендиеновым каучуком. Проблему низкой адгезии к полярным субстратам можно решить различными способами, в том числе физической модификацией наполнителей низкотемпературной плазмой [3].

Плазменная обработка представляет собой способ низкотемпературной модификации/активации поверхности материалов и изделий с применением электронно-ионно-плазменного метода. Во время

обработки плазмой на поверхность материала воздействуют различные частицы (электроны, ионы, радикалы и нейтральные вещества) и ультрафиолетовые фотоны. За счет этого воздействия образуются активные функциональные группы, вступающие в реакцию с молекулами основного материала, что обеспечивает высокие адгезионные свойства модифицированных поверхностей [4]. На результаты модификации влияют как природа самого материала, так и природа плазмообразующего газа (фильтрованный воздух, кислород, водород, аргон, азот, пар жидких прекурсоров и др.). Так, например, если в качестве рабочего газа плазмы используется воздух, то на поверхности полимера образуются кислородсодержащие группы (карбонильные, спиртовые, перекисные, простые и сложные эфирные, лактонные и т. п.). Они также могут способствовать улучшению смачиваемости поверхности наполнителя каучуком, повышая поверхность их контакта.

Важными преимуществами плазменной обработки являются низкая стоимость и экологическая безопасность в сравнении с традиционными методами химической модификации. Плазменная обработка способна проникать на глубину 10–1000 Å в поверхностный слой материала, что позволяет придавать ему новые свойства без существенного изменения его исходных характеристик.

За счет устойчивости углеродных микроволокон к механическим нагрузкам их применяют в качестве одного из основных видов армирующих элементов, используемых при создании высокопрочных композиционных материалов [5].

Полимерные материалы, содержащие углеродные микроволокна, являются типичными гетерофазными системами с четко выраженной границей раздела фаз. Прочность таких материалов в большей степени определяется смачивающей и адгезионной способностью связующего по отношению к наполнителю [6]. Процесс воздействия плазмы способствует улучшению контакта между фазами без снижения свойств самих волокон. Поверхность подвергается травлению, при этом только часть аппрета удаляется с поверхности, что незначительно влияет на процессы коксо- и порообразования при высокотемпературном воздействии.

Цель работы — оценка влияния режима обработки (мощность и продолжительность воздействия) низкотемпературной плазмой поверхности углеродных микроволокон на комплекс вулканизационных, упругопрочностных и огнестойких свойств резин на основе этиленпропилендиенового и бутадиеннитрильного каучуков.

Экспериментальная часть

В качестве источника неравновесной плазмы использовали вакуумную настольную систему плазмохимической обработки поверхности MD-20ST (Minder-Hightech Co., Ltd), позволяющую получить контролируемый химический состав плазмы в тлеющем низкочастотном разряде переменного тока (40 кГц) и мощностью воздействия до 600 Вт. Установка оснащена рабочей камерой 250 × 260 × 350 мм, выполненной из нержавеющей стали. Уровень вакуума равен 50 Па. Температура вакуумной камеры не более 65°C при принудительном воздушном охлаждении.

Для установления закономерностей воздействия низкотемпературной плазмы на образцы углеродного микроволокна проводили обработку волокон при изменении значений мощности разряда от 100 до 600 Вт и продолжительности обработки от 1 до 10 мин.

Поверхностную энергию углеродного микроволокна γ_s рассматривали в рамках модели Оуэнса–Вендта [7] как суперпозицию дисперсионной (γ_s^d) и полярной (γ_s^p) составляющих, которые вычисляли методом Оуэнса–Вендта–Рабел–Кэлби:

$$\frac{\gamma_1(\cos\theta + 1)}{2\sqrt{\gamma_1^d}} = \frac{\sqrt{\gamma_1^p}}{\sqrt{\gamma_1^d}} \cdot \sqrt{\gamma_s^p} + \sqrt{\gamma_s^d}, \quad (1)$$

где индексы s и 1 относятся к твердой и жидкой фазам соответственно; поверхностная энергия для исследуемых микроволокон рассчитывается согласно «теории дробной полярности» по формуле Фаукса:

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p. \quad (2)$$

Полярность материалов определяли как долю полярной компоненты в суммарной поверхностной энергии:

$$p = \gamma_s^p / \gamma_s. \quad (3)$$

Важнейшим параметром, по которому можно оценить степень взаимодействия на границе раздела между наполнителем и каучуком, является межфазное натяжение. Оно возникает главным образом из-за различия в полярности двух фаз. Величина неполярного (дисперсионного) взаимодействия между фазами изменяется незначительно, в то время как изменения, обусловленные полярностью, существенны. Таким образом, величина межфазного натяжения во многом определяется полярными взаимодействиями. При этом чем меньше межфазное натяжение на границе раздела, тем больше прочность связи микроволокон

с каучуком и тем легче они им смачиваются (уменьшается краевой угол смачивания).¹

Так как экспериментально краевой угол смачивания поверхности наполнителя полимерным материалом измерить невозможно, то изначально измеряли краевой угол смачивания наполнителей и полимеров низкомолекулярными жидкостями, такими как вода и глицерин, в соответствии с методикой.² Краевой угол смачивания определяли «методом проекции капли».³ Точность расчета угла по данной методике оценивается в 1°–5°.

Значения межфазного натяжения полимер/наполнитель γ_{12} рассчитывали по уравнению геометрического среднего Оуэнса–Вендта (4), где индексы 1 и 2 относятся к каучуку и микроволокну соответственно [7]:

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2(\gamma_1^d \gamma_2^d)^{1/2} - 2(\gamma_1^p \gamma_2^p)^{1/2}. \quad (4)$$

Уравнение (4) можно преобразовать в уравнение для расчета параметра взаимодействия двух фаз⁴

$$\Phi = (x_1^d x_2^d)^{0.5} + (x_1^p x_2^p)^{0.5}, \quad (5)$$

где x_j^p — полярность фазы j , $x_j^p = \gamma_j^p / \gamma_j = 1 - x_j^d$. Значение Φ определяется как число от 0 до 1.

Величину обратимой работы адгезии W на границе раздела системы волокно–эластомерная матрица рассчитывали по формуле Юнга–Дюпре [7]:

$$W = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12} \approx 2[(\gamma_1^d \gamma_2^d)^{1/2} - 2(\gamma_1^p \gamma_2^p)^{1/2}]. \quad (6)$$

При этом адгезионную прочность можно условно охарактеризовать по коэффициенту растекания f_p ⁵:

$$f_p = \gamma_2 - (\gamma_1 + \gamma_{12}). \quad (7)$$

Если $f_p > 0$, то адгезионная прочность на границе раздела системы волокно–эластомерная матрица хорошая. При $f_p \rightarrow 0$ адгезионная прочность прекрасная. И если $f_p < 0$, то каучук плохо растекается по поверхности наполнителя.

Оценивали влияние обработки плазмой углеродного микроволокна МУМВ-В (ФГБОУ ВО «Тульский

государственный университет»), аппретированного термopластичной фенолоформальдегидной смолой новолачного типа марки СФ-012А (АО «Карболит»), на характер его взаимодействия с неполярным этиленпропилендиеновым каучуком СКЭПТ-40 (ПАО «Уфаоргсинтез») и полярным бутадиен-нитрильным каучуком БНКС-40 АМН (АО «Красноярский завод синтетического каучука»). Преимуществом таких смол является возможность эксплуатации при повышенных температурах, а также наличие в них гидроксильных групп, способствующих образованию физических и химических связей с наполнителями.

В качестве образцов сравнения была изготовлена эластомерная композиция, не содержащая углеродных микроволокон (контрольный образец), и композиция, содержащая 10 мас. ч. немодифицированных углеродных микроволокон МУМВ-В.

Изготовление и вулканизацию резиновых смесей осуществляли в микросмесителе РС-0.2 (ЗАО «Завод «Металист») и вулканизационном прессе серии AUTO (Carver, Inc.) в соответствии с ГОСТ 30263–96.⁶ Вулканизация резиновых смесей на основе этиленпропилендиенового каучука проходила при температуре 155°C в течение 60 мин, а резиновых смесей на основе бутадиен-нитрильного каучука — при температуре 160°C в течение 30 мин.

Определение вулканизационных характеристик резиновых смесей проводили на реометре MDR 3000 Professional (MonTech Werkstoffprüfmaschinen GmbH) по ГОСТ Р 54547–2011.⁷ Оценку степени взаимодействия каучук–наполнитель проводили по величине эффекта Пейна (ΔG) — разности значений динамического модуля упругости в выбранном интервале амплитуд деформаций (0.1–40%) [8]. Значение эффекта Пейна зависит не только от типа наполнителя, но и от его структурных особенностей, в частности от величины поверхности наполнителя, доступной для взаимодействия [9]. Меньший эффект Пейна соответствует лучшему распределению наполнителя в резине и уменьшению взаимодействия между частицами наполнителя [10].

Определение упругопрочностных свойств резин осуществляли по ГОСТ ISO 37–2020.⁸ Для оценки огнетеплозащитных свойств образцов определяли

¹ Сумм Б. Д., Горюнов Ю. В. Физико-химические основы смачивания и растекания. М.: Химия, 1976. С. 47.

² Ван Кревелен Д. В. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976. С. 98.

³ Зимон А. Д. Адгезия жидкости и смачивание. М.: Химия, 1974. С. 52–60.

⁴ Полимерные смеси. В 2 т. / Под ред. Д. Пола и С. Ньюмена. Пер. с англ. Ю. К. Годовского, В. С. Папкова. Т. 1. М.: Мир, 1981. С. 305–311.

⁵ Там же.

⁶ ГОСТ 30263–96. Смесей резиновые для испытания. Приготовление, смешение и вулканизация. Оборудование и методы.

⁷ ГОСТ Р 54547–2011. Смесей резиновые. Определение вулканизационных характеристик с использованием безроторных реометров.

⁸ ГОСТ ISO 37–2020. Резина и термоэластопласты. Определение упругопрочностных свойств при растяжении.

следующие параметры: зависимость температуры на необогреваемой поверхности образца от времени воздействия открытого пламени плазмотрона, потерю массы образца, время начала отслаивания кокса при эрозионном уносе и скорость линейного горения по ГОСТ 12.1.044–2018.¹ При высокотемпературном воздействии на поверхности образца создавалась температура порядка 2000°С.

Оценку влияния исследуемых добавок на величину коксового остатка проводили по ОСТ 92-0903–78.²

Обсуждение результатов

Углеродное микроволокно относится к классу сильнополярных материалов (полярность составляет 0.81). Аппретирование углеродных микроволокон фенолоформальдегидными смолами незначительно снижает полярность до 0.51, однако этого недостаточно для хорошей совместимости с неполярными каучуками (табл. 1).

Плазменная обработка приводит к тому, что поверхность углеродных микроволокон также становится сильнополярной, в зависимости от режима обработки полярность варьируется в интервале 0.75–0.98. Воздействие плазмы на углеродное микроволокно приводит к значительному увеличению поверхностной энергии, причем это увеличение связано с ростом полярной составляющей γ_s^p энергии (табл. 1). Однако следует отметить, что плазменная модификация углеродных микроволокон в течение 2 мин при мощности разряда 300 Вт, наоборот, приводит к резкому снижению поверхностной энергии (в 5 раз по сравнению с исходным волокном) за счет уменьшения полярной составляющей, что может положительно отразиться на совместимости углеродных микроволокон с неполярным этиленпропилендиеновым каучуком.

Степень смачиваемости поверхности углеродных микроволокон оценивали по величине краевого угла смачивания и величине межфазного натяжения на границе раздела системы волокно–каучук (табл. 2). Оптимизация режима плазменной модификации осуществлялась с применением методики математического моделирования композиционного ортогонального плана варьированием мощности воздействия низкотемпературной плазмы (рис. 1).

¹ ГОСТ 12.1.044–2018. Система стандартов безопасности труда. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения.

² ОСТ 92-0903–78. Материалы неметаллические теплозащитного и конструкционного назначения. Методы определения технологических и физико-химических характеристик.

Полученные расчетные данные свидетельствуют о том, что наименьшее значение краевого угла смачивания поверхности модифицируемого микроволокна достигается при мощности воздействия низкотемпературной плазмы 300 Вт: краевой угол смачивания системы МУМВ-В–СКЭПТ-40 уменьшается на 20% по сравнению с исходным образцом и составляет 77.0°, а межфазное натяжение снижается в 2 раза и составляет 5.3 мДж·м⁻². При обработке микроволокон в данном режиме значение краевого угла смачивания системы МУМВ-В–БНКС-40 и величина межфазного натяжения уменьшаются на 23 и 15% по сравнению с исходным образцом и составляют 68.3° и 5.5 мДж·м⁻².

Далее для определения оптимального режима плазменной модификации варьировали параметр продолжительности модификации (табл. 3, рис. 2).

Анализ полученных результатов показывает, что минимальное значение краевого угла смачивания углеродных микроволокон и межфазного натяжения на границе раздела системы волокно–каучук наблюдается при продолжительности плазменной модификации, равной 2 мин. При данной продолжительности обработки микроволокон низкотемпературной плазмой происходит уменьшение краевого угла смачивания и межфазного натяжения как на границе раздела микроволокно–неполярный каучук, так и на границе раздела микроволокно–полярный каучук за счет изменения баланса энергетических сил межмолекулярного взаимодействия между наполнителем и связующим (т. е. увеличивается дисперсионная составляющая поверхностной энергии) (табл. 1). Изменение энергетических свойств поверхности микроволокон происходит за счет образования активных функциональных групп. Состав, структура и свойства таких групп зависят как от природы полимера, так и от свойств плазмы и природы плазмообразующего газа. Кроме того, повышение каучукофильности поверхности микроволокон при обработке плазмой в течение 2 мин происходит благодаря удалению поверхностного слоя под воздействием ионов плазмы. Травлению подвергается поверхностный слой волокон, который, как правило, является более дефектным, чем его основная масса. Следует особо подчеркнуть, что перечисленные выше физико-химические процессы наблюдаются при плазмохимической модификации часто одновременно и в различных сочетаниях.

Таким образом, меньшими значениями краевых углов смачивания и межфазного натяжения характеризуются образцы углеродных микроволокон МУМВ-В, модифицированных низкотемпературной плазмой в следующем режиме: $W_p = 300$ Вт; $t = 2$ мин.

Таблица 1
Влияние режима обработки углеродных микроволокон низкотемпературной плазмой на значения поверхностных энергий

Объект исследования	Режим обработки		Поверхностная энергия γ_s , мДж·м ⁻²	Дисперсионная составляющая поверхностной энергии γ_s^d , мДж·м ⁻²	Полярная составляющая поверхностной энергии γ_s^p , мДж·м ⁻²	Полярность	Литературный источник
	мощность воздействия плазмы W_p , Вт	время обработки плазмой t , мин					
Углеродное микрооволокно неапретированное марки МУМВ Углеродное микрооволокно, апраетированное феноло-формальдегидной смолой СФ-012А марки МУМВ-В	Без обработки		26.3	4.9	21.4	0.81	Настоящая работа
	Без обработки		18.9	9.2	9.7	0.51	
	Без обработки 300 1 2 3 5 7 10		4.4	0.6	3.8	0.86	
			13.2	13.1	0.03	0.002	
			3.7	0.2	3.6	0.97	
			23.1	0.4	22.7	0.98	
			73.2	13.1	60.0	0.82	
			69.1	17.0	52.2	0.76	
			4.4	0.7	3.8	0.86	
			5.8	4.4	1.4	0.24	
Этиленпропилендиеновый каучук СКЭПТ-40 Бутадиен-нитрильный каучук БНКС-40 АМН	100 200 300 400 500 600		13.2	13.1	0.03	0.002	[4]
	Без обработки 2		5.8	1.3	4.5	0.78	
			6.8	1.5	5.3	0.78	
			10.1	1.2	8.9	0.88	
			34.8	34.1	0.7	0.02	
			20.6	14.2	6.5	0.32	
	Без обработки						

Таблица 2

Влияние мощности воздействия низкотемпературной плазмы на физико-химические свойства на границе раздела волокно/каучук

Режим обработки		Краевой угол смачивания θ , град	Межфазное натяжение γ_{12} , мДж·м ⁻²	Параметр взаимодействия двух фаз Φ , мДж·м ⁻²	Обратимая работа адгезии W , мДж·м ⁻²	Коэффициент растекания f_p , мДж·м ⁻²
мощность воздействия плазмы W_p , Вт	время обработки плазмой t , мин					
Углеродное микроволокно, аппретированное фенолоформальдегидной смолой СФ-012А марки МУМВ-В/этиленпропилендиеновый каучук СКЭПТ-40						
Без обработки	2	80.3	13.0	0.79	40.7	2.9
100		129.4	26.5	0.50	12.7	3.8
200		103.9	14.1	0.93	26.5	14.9
300		77.0	5.3	1.00	42.6	16.3
400		121.1	23.8	0.59	16.8	5.2
500		118.4	23.4	0.59	18.3	4.6
600		119.7	27.3	0.47	17.6	-2.6
Углеродное микроволокно, аппретированное фенолоформальдегидной смолой СФ-012А марки МУМВ-В/бутадиеннитрильный каучук БНКС-40 АМН						
Без обработки	2	28.9	0.7	0.98	38.8	0.9
100		102.9	9.0	0.83	16.0	7.1
200		86.6	4.6	1.00	21.8	10.2
300		68.3	5.5	0.85	28.2	1.9
400		93.4	7.0	0.89	19.4	7.8
500		88.8	6.4	0.88	21.0	7.4
600		82.3	7.3	0.81	23.4	3.2

При этом наблюдается наибольшее увеличение степени смачиваемости микроволокон как этиленпропилендиеновым, так и бутадиен-нитрильным каучуками

(снижаются краевой угол смачивания на 20 и 25%, межфазное натяжение в 2 раза и на 15% соответственно).

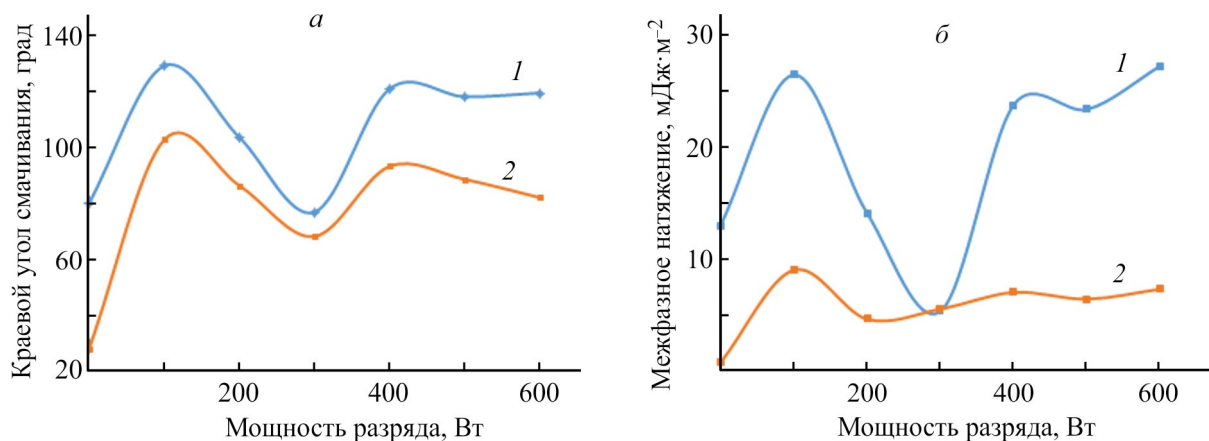


Рис. 1. Влияние мощности воздействия низкотемпературной плазмы на значения краевого угла смачивания (а), межфазного натяжения (б) в системе углеродное микроволокно, аппретированное фенолоформальдегидной смолой СФ-012А марки МУМВ-В/этиленпропилендиеновый каучук СКЭПТ-40 (1), углеродное микроволокно, аппретированное фенолоформальдегидной смолой СФ-012А марки МУМВ-В/бутадиен-нитрильный каучук БНКС-40 АМН (2).

Таблица 3

Влияние времени обработки микроволокон низкотемпературной плазмой на физико-химические свойства на границе раздела волокно/каучук

Режим обработки		Краевой угол смачивания θ , град	Межфазное натяжение γ_{12} , мДж·м ⁻²	Параметр взаимодействия двух фаз Φ , мДж·м ⁻²	Обратимая работа адгезии W , мДж·м ⁻²	Коэффициент растекания f_p , мДж·м ⁻²
мощность воздействия плазмы W_p , Вт	время обработки плазмой t , мин					
Углеродное микроволокно, аппретированное фенолоформальдегидной смолой СФ-012А марки МУМВ-В/этиленпропилендиеновый каучук СКЭПТ-40						
Без обработки		80.3	13.0	0.79	40.7	2.9
300	1	130.3	26.9	0.50	12.3	3.6
	2	77.0	5.3	1.00	42.6	16.3
	3	140.4	30.6	0.30	8.0	0.5
	5	123.8	42.5	0.27	15.4	−30.8
	7	53.9	52.7	0.55	55.3	−91.0
	10	43.1	43.7	0.61	60.2	−78.1
Углеродное микроволокно, аппретированное фенолоформальдегидной смолой СФ-012А марки МУМВ-В/бутадиеннитрильный каучук БНКС-40 АМН						
Без обработки		28.9	0.7	0.98	38.8	0.9
300	1	103.7	9.2	0.83	15.7	7.0
	2	68.3	5.5	0.85	28.2	1.9
	3	112.4	11.6	0.69	12.8	5.3
	5	65.5	14.6	0.67	29.1	−17.2
	7	—	26.9	0.86	66.8	−79.5
	10	—	21.9	0.90	67.9	−70.4

Представленные расчетные зависимости влияния плазменной обработки на величины краевого угла смачивания и межфазного натяжения подтвердили

экспериментально. Исследования показали, что введение в состав эластомерных материалов углеродных микроволокон, обработанных низкотемпературной

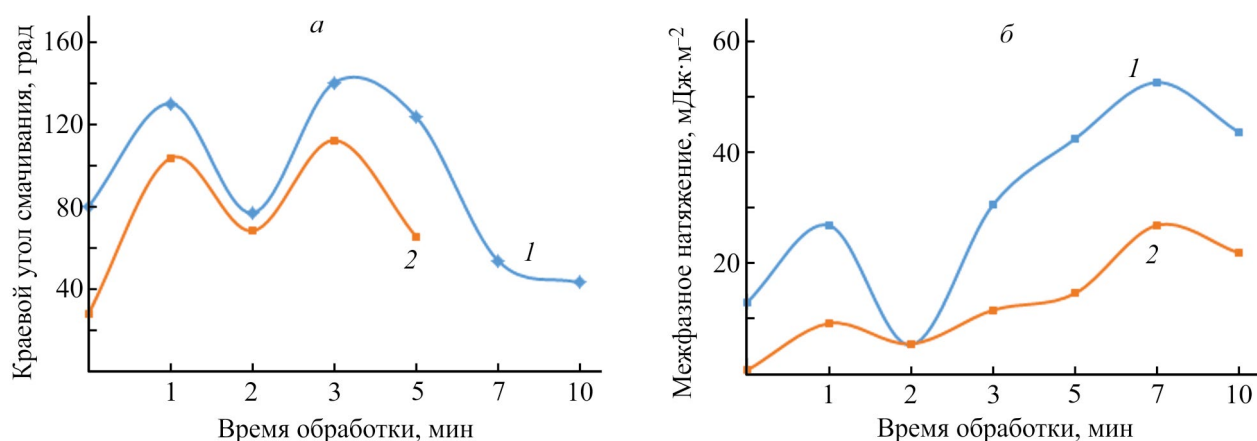


Рис. 2. Влияние времени обработки микроволокон низкотемпературной плазмой на значения краевого угла смачивания (а), межфазного натяжения (б) в системе углеродное микроволокно, аппретированное фенолоформальдегидной смолой СФ-012А марки МУМВ-В/этиленпропилендиеновый каучук СКЭПТ-40 (1), углеродное микроволокно, аппретированное фенолоформальдегидной смолой СФ-012А марки МУМВ-В/бутадиен-нитрильный каучук БНКС-40 АМН (2).

плазмой, приводит к повышению прочности вулканизатов на 30% для образцов на основе неполярного каучука и на 12% для образцов на основе полярного каучука (табл. 4). При этом введение необработанных микроволокон практически не оказывает влияния на прочность вулканизатов.

Увеличение прочности материалов связано с повышением степени диспергируемости микроволокон в объеме эластомерной матрицы, о чем также свидетельствует снижение величины эффекта Пейна образцов на основе как этиленпропиленового (на 15%), так и бутадиен-нитрильного каучуков (на 6%) (рис. 3).

Таким образом, плазменная обработка микроволокон приводит к повышению теплозащитных свойств вулканизатов на основе этиленпропилендиенового каучука: время прогрева необогреваемой поверхности образца до 100°C увеличивается в 1.7 раза по сравнению с образцом без волокон и в 1.2 раза по сравнению с образцом, содержащим микроволокна без обработки (табл. 4). Вулканизаты на основе бутадиен-нитрильного каучука с введением микроволокон,

модифицированных низкотемпературной плазмой, также характеризуются увеличением времени прогрева необогреваемой поверхности образца до 100°C на 20% в сравнении с образцом, содержащим немодифицированные углеродные микроволокна (табл. 4).

Для повышения эффективности огнетеплозащитных покрытий необходима более равномерная структура коксового слоя, образовавшегося после высокотемпературного воздействия, с меньшим диаметром пор и более узким их распределением по размерам [12]. Указанные эффекты можно достичь с использованием в составе эластомерных композиций углеродных микроволокон, модифицированных низкотемпературной плазмой. В структуре огнетеплозащитных материалов, содержащих микроволокна, после воздействия теплового потока выделяют четыре зоны: неизменный слой, предпиролизный слой, зона пиролиза, зона минерализации (рис. 4). При высокотемпературном воздействии контрольный образец претерпевает значительные деформации, область неизменного слоя (области 1 на рис. 4, а, з)

Таблица 4

Влияние плазменной обработки углеродных микроволокон на упругопрочностные и теплозащитные свойства вулканизатов*

Показатель	Контрольный образец (без волокон)	Образцы, содержащие углеродные микроволокна марки МУМВ-В	
		без обработки плазмой	обработанные плазмой ($W_p = 300 \text{ Вт}$; $t = 2 \text{ мин}$)
Вулканизаты на основе этиленпропилендиенового каучука СКЭПТ-40 ¹			
Условная прочность при растяжении (f_p), МПа	11.8	11.2	15.4
Время прогрева необогреваемой поверхности образца до 100°C ($\tau_{T \rightarrow 100^\circ\text{C}}$), с	250	350	430
Потеря массы образца (Δm), %	25.8	12.4	4.8
Скорость линейного горения ($V_{\text{л.г}}$), мм·с ⁻¹	3.26	0.45	0.53
Коксовый остаток (КО), %	21.3	26.0	27.1
Время начала отслаивания кокса ($\tau_{\text{ОК}}$), ² с	26	32	40
Коэффициент вспучивания ($K_{\text{в}}$)	0.91	0.72	1.00
Вулканизаты на основе бутадиен-нитрильного каучука БНКС-40 АМН ³			
Условная прочность при растяжении (f_p), МПа	17.3	18.3	19.4
Время прогрева необогреваемой поверхности образца до 100°C ($\tau_{T \rightarrow 100^\circ\text{C}}$), с	150	200	250
Потеря массы образца (Δm), %	16.1	22.3	15.8
Скорость линейного горения ($V_{\text{л.г}}$), мм·с ⁻¹	0.53	0.52	0.54
Коксовый остаток (КО), %	22.2	26.9	24.2
Время начала возгорания ($\tau_{\text{возг}}$), ⁴ с	8	30	30

*1 — режим вулканизации — 155°C, 60 мин; 2, 4 — режим испытаний на стойкость кокса к эрозионному уносу — 180 об·мин⁻¹, 60 с; 3 — режим вулканизации — 160°C, 30 мин.

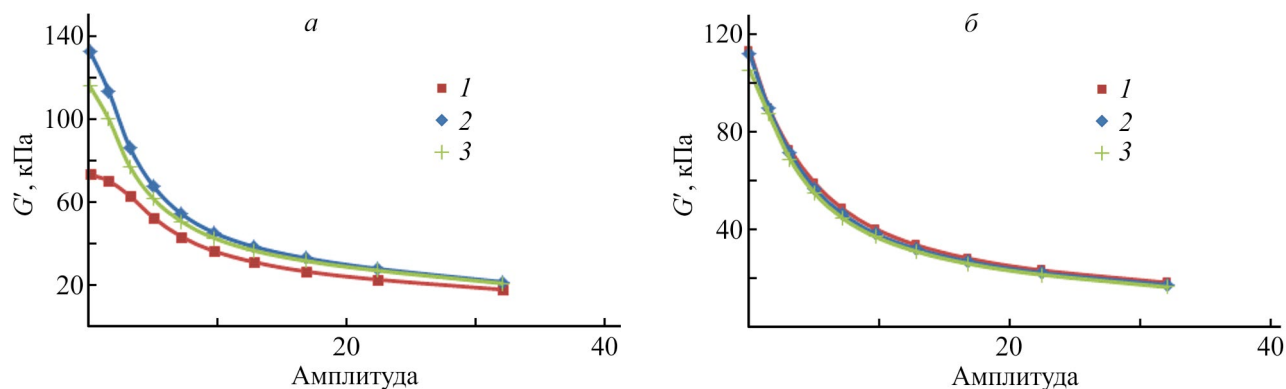


Рис. 3. Влияние плазменной обработки поверхности углеродных микроволокон на степень диспергируемости (эффект Пейна $\Delta G'$) в объеме эластомерного материала на основе этиленпропилендиенового каучука (а), бутадиен-нитрильного каучука (б).

1 — образец, не содержащий микроволокна (контрольный образец); 2 — образец, содержащий углеродные микроволокна МУМВ-В без предварительной обработки; 3 — образец, содержащий углеродные микроволокна МУМВ-В, обработанные низкотемпературной плазмой ($W_p = 300$ Вт, $t = 2$ мин, рабочий газ — фильтрованный воздух).

практически отсутствует. Наличие микроволокон способствует увеличению толщины неразрушенного слоя и образованию пор меньшего размера (рис. 4, б, д), а образец, содержащий микроволокна, обработанные низкотемпературной плазмой, характеризуется образованием пор с меньшим диаметром и более правильной формы, равномерно распределенных по объему материала (рис. 4, в). Образец на основе бутадиен-нитрильного каучука характеризуется большей толщиной неизменного слоя (рис. 4, е), при этом

порообразования в области предпиролизного слоя и зоны пиролиза не наблюдается (области 2 и 3 на рис. 4, е).

С введением микроволокон в состав огнетеплозащитных материалов повышается стойкость образовавшегося пенококса к эрозионному уносу, характеризующаяся временем начала отслаивания кокса, за счет армирующего эффекта (табл. 4, рис. 5). Однако данный эффект недостаточен, так как за время испытания волокна уносятся с поверхности материала га-

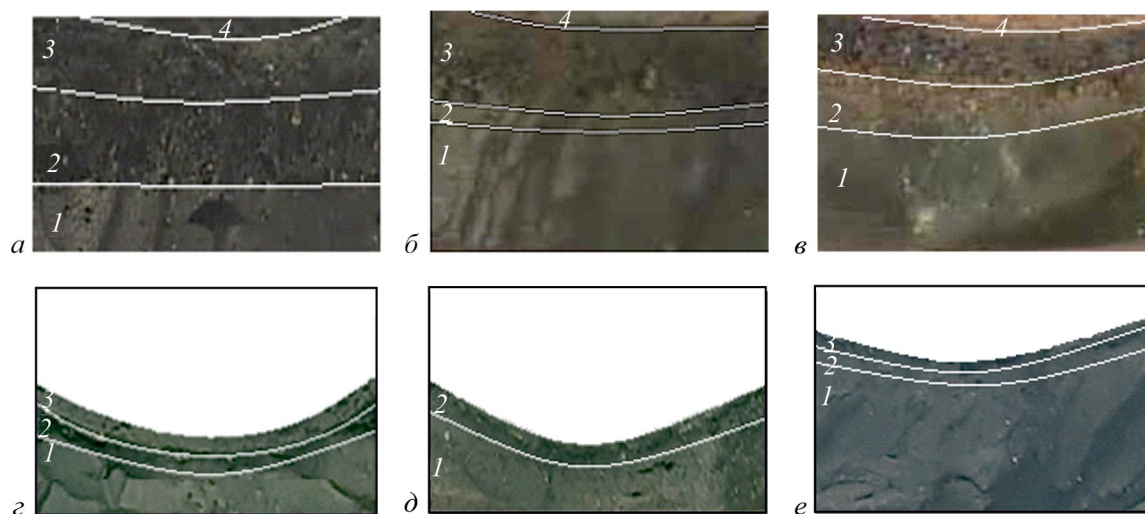


Рис. 4. Изменения в структуре вулканизатов на основе этиленпропилендиенового каучука (а–в) и бутадиен-нитрильного каучука (г–е) после высокотемпературного воздействия.

а, г — образцы, не содержащие микроволокна (контрольные образцы); б, д — образцы, содержащие углеродные микроволокна МУМВ-В без предварительной обработки; в, е — образцы, содержащие углеродные микроволокна МУМВ-В, обработанные низкотемпературной плазмой ($W_p = 300$ Вт, $t = 2$ мин, рабочий газ — фильтрованный воздух).

1 — неизменный слой, 2 — предпиролизный слой, 3 — зона пиролиза, 4 — зона минерализации.

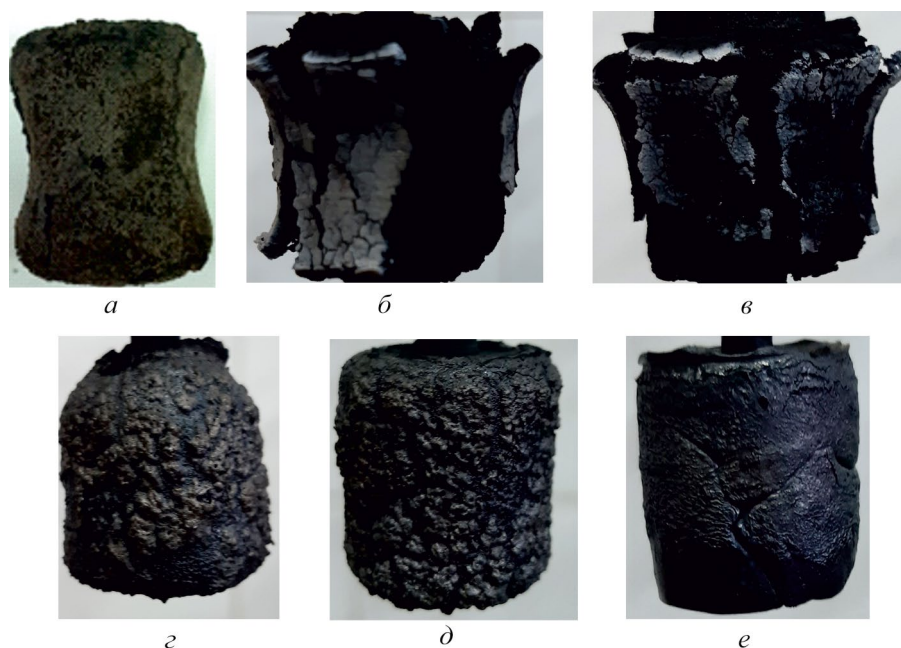


Рис. 5. Образец на основе этиленпропиленового каучука (а–в) и бутадиен-нитрильного каучука (г–е) после испытаний на стойкость коксового слоя к эрозионному уносу.

а, г — образцы, не содержащие микроволокна (контрольные образцы); б, д — образцы, содержащие углеродные микроволокна МУМВ-В без обработки; в, е — образцы, содержащие углеродные микроволокна МУМВ-В, обработанные низкотемпературной плазмой ($W_p = 300$ Вт, $t = 2$ мин, рабочий газ — фильтрованный воздух).

зовым потоком (рис. 5, б), позволяя беспрепятственно разрушаться все новым слоям кокса.

Плазменная обработка микроволокон повышает степень их взаимодействия с эластомерной матрицей за счет увеличения смачиваемости волокон каучуком, о чем свидетельствует снижение величин краевого угла смачивания и межфазного натяжения (табл. 2 и 3). Повышение взаимодействия в системе волокно–эластомерная матрица приводит к упрочнению коксового слоя огнетеплозащитного материала, образовавшегося после испытаний на стойкость к эрозионному уносу. Другими словами, волокно не уносится с поверхности коксового слоя тепловыми потоками, препятствует им проникать во все более глубокие слои материала и армирует коксовый слой, предотвращая его разрушение (рис. 5, е). При этом испытания стойкости коксового слоя на эрозионный унос образцов на основе бутадиен-нитрильного каучука (рис. 5) показали отсутствие устойчивого коксового слоя. Бутадиен-нитрильный каучук по своей природе не обладает столь большим коксообразованием в сравнении с этиленпропилендиеновым каучуком. На поверхности образцов после испытаний на стойкость коксового слоя к эрозионному уносу происходит осмоление (рис. 5, г, д). Поэтому хотя модифицированные микроволокна и изменяют структуру

вулканизатов на основе БНКС-40 (рис. 4, е), а также повышают прочность резин (табл. 4), но при испытаниях на эрозионный унос не столь эффективны.

Выводы

Модификация поверхности углеродных микроволокон МУМВ-В низкотемпературной плазмой в установке MD-20ST приводит к улучшению взаимодействия на границе раздела как с неполярным, так и с полярным каучуками за счет повышения смачиваемости поверхности микроволокон благодаря изменению гидрофильного и гидрофобного баланса. При этом меньшими значениями краевых углов смачивания и межфазного натяжения характеризуются образцы углеродных микроволокон МУМВ-В, модифицированных плазмой в следующем режиме: $W_p = 300$ Вт, $t = 2$ мин. Плазменная обработка аппретированных углеродных микроволокон оказывает положительное влияние на вулканизационные, упругопрочностные и огнетеплозащитные свойства резин на основе этиленпропилендиенового каучука (уменьшается эффект Пейна на 15%, повышается условная прочность при растяжении на 30%, увеличиваются стойкость вулканизатов к тепловому потоку и эрозионному уносу в 1.7 и 1.5 раза соответственно).

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет средств программы развития ВолГТУ «Приоритет 2030» в рамках научного проекта № 45/655-24.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

В.Ф. Каблов — выдвинул основные идеи, определял условную прочность при растяжении вулканизатов на основе этиленпропилендиенового и бутадие-нитрильного каучуков; О. М. Новопольцева — проведение реометрических испытаний исследуемых композиций; Д. А. Крюкова — проведение плазменной обработки поверхности микроволокон в различных режимах, определяла краевые углы смачивания исследуемых образцов; В. Г. Кочетков — определял огнетеплозащитные характеристики исследуемых композиций; А. Д. Мальнева — проведение расчетных исследований по определению физико-химических свойств материалов.

Информация об авторах

Каблов Виктор Фёдорович, д.т.н., проф.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2970-6109>
РИНЦ AuthorID: 115782

Новопольцева Оксана Михайловна, д.т.н., доц.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0622-7073>
РИНЦ AuthorID: 115784

Кочетков Владимир Григорьевич, к.т.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9829-0135>
РИНЦ AuthorID: 717181

Крюкова Дарья Алексеевна, к.т.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3789-7002>
РИНЦ AuthorID: 1026108

Мальнева Анастасия Дмитриевна
ORCID: <https://orcid.org/0009-0007-9260-3210>
РИНЦ AuthorID: 1230349

Список литературы

- [1] Каблов В. Ф., Новопольцева О. М., Кейбал Н. А., Кочетков В. Г., Крюкова Д. А., Гордеева Е. В., Егорова С. А. Влияние модифицированного каолинового микроволокна на свойства огнетеплозащитных эластомерных материалов // *Каучук и резина*. 2018. № 5. С. 302–306. <https://www.elibrary.ru/vkowgi>
- [2] Бейдер Э. Я., Петрова Г. Н., Изотова Т. Ф. Влияние аппретов на свойства термопластичных стеклопластиков // *Тр. ВИАМ*. 2014. № 9. С. 7. <https://www.elibrary.ru/slsqvf>
- [3] Абзальдинов Х. С., Яруллин А. Ф., Касперович А. В., Прокопчук Н. Р., Казаков Ю. М., Стоянов О. В. Поверхностная модификация резинотехнических изделий физическими методами (обзор) // *Вестн. Технол. ун-та*. 2022. Т. 25. № 11. С. 5–17. https://doi.org/10.55421/1998-7072_2022_25_11_5
- [4] Ким К. К., Спичкин Г. Л., Чистов Е. К., Грошев Г. М., Котенко А. Г., Костроминов А. М. Плазменная установка для повышения гидрофильности бумажных изделий // *Электротехника*. 2017. № 10. С. 37–41. <https://www.elibrary.ru/znaakb>
[Kim K. K., Spichkin G. L., Groshev G. M., Kotenko A. G., Kostrominov A. M., Chistov E. K. A plasma device for increasing the hydrophilicity of paper products // *Russ. Electrical Eng.* 2017. V. 88. N 10. P. 657–660. <https://doi.org/10.3103/S106837121710008X>].
- [5] Варрик Н. М. Термостойкие волокна и теплозвукоизоляционные огнезащитные материалы // *Тр. ВИАМ*. 2014. № 6. С. 1–15. <https://www.elibrary.ru/sexwex>
- [6] Гарифуллин А. Р., Абдуллин И. Ш. Современное состояние проблемы поверхностной обработки углеродных волокон для последующего их применения в полимерных композитах в качестве армирующего элемента // *Вестн. Казан. технол. ун-та*. 2014. № 7. С. 80–85. <https://www.elibrary.ru/scnlhd>
- [7] Полдушов М. А., Полянин А. В., Москалев В. А., Потапов Е. Э., Прекол Ш., Инжинова Л. М., Бобров А. П., Белковский В. В., Мирошников Ю. П. Оценка межфазного взаимодействия на границе раздела шунгит/эластомер // *Каучук и резина*. 2013. № 4. С. 32–34. <https://www.elibrary.ru/rcheef>
- [8] Потапов Е. Э., Мирошников Ю. П., Бобров А. П., Смаль В. А. Использование маточных смесей шунгита в рецептурах протекторных и каркасных шинных резин // *Каучук и резина*. 2017. Т. 76. № 1. С. 22–27. <https://www.elibrary.ru/xyeuoj>
- [9] Мохнаткин А. М., Зотов А. Л., Дорожкин В. П., Мохнаткина Е. Г. Изучение совместного использования технического углерода и диоксида кремния в протекторе шин. Сообщение 5. Эффект Пейна // *Каучук и резина*. 2014. № 4. С. 36–39. <https://www.elibrary.ru/skemmx>
- [10] Чиркова Ю. Н., Земский Д. Н. Влияние новых антиоксидантов на технологические свойства резиновых смесей // *Вестн. Казан. технол. ун-та*. 2014. Т. 17. № 3. С. 115–116. <https://www.elibrary.ru/rxmfwf>
- [11] Виткалова И. А., Торлова А. С., Пикалов Е. С. Технологии получения и свойства фенолформальдегидных смол и композиций на их основе // *Науч.*

- обозрение. Технические науки. 2017. № 2. С. 15–28. <https://www.elibrary.ru/zfbczl>
- [12] *Каблов В. Ф., Кочетков В. Г., Кейбал Н. А., Новопольцева О. М., Крюкова Д. А.* Модификатор на основе дициандиамида и диметилфосфита для огнестойких эластомерных материалов // ЖПХ. 2022. Т. 95. № 5. С. 596–603. <https://doi.org/10.31857/S004446182205005X>
- [Kablov V. F., Kochetkov V. G., Keibal N. A., Novopoltseva O. M., Kryukova D. A.]* Modifier based on dicyandiamide and dimethyl phosphite for fire and heat resistant elastomer materials // Russ. J. Appl. Chem. 2022. V. 95. N 5. P. 661–668. <https://doi.org/10.1134/S1070427222050056>.
-

**ВЛИЯНИЕ КОНФИГУРАЦИИ СИСТЕМЫ ВВОДА
НА РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПЫТАНИЙ
МЕТОДОМ ПАРОФАЗНОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ
(СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ)**

© А. А. Швець, М. А. Сумцов*

2024. Т. 97. № 4. С. 268–276

DOI: 10.31857/S0044461824040017; EDN: FOSJED

Страница 275, таблица 5

напечатано

Таблица 5

Соответствие полученных результатов заявленным критическим параметрам методики анализа

Определяемый компонент	Растворитель	Пробоотборник	
		НТА НТ2000Н	Agilent G1888
Триэтиламин	Диметилсульфоксид	Соответствует	Соответствует
Уксусная кислота		Соответствует	Соответствует
N,N-Диметилформамид		Не соответствует	Не соответствует
Триэтиламин	Вода	Соответствует	Соответствует
Уксусная кислота		Не соответствует	Не соответствует
N,N-Диметилформамид		Не соответствует	Не соответствует

следует читать

Таблица 5

Соответствие полученных результатов заявленным критическим параметрам методики анализа

Определяемый компонент	Растворитель	Пробоотборник		
		НТА НТ2000Н	Agilent G1888	Agilent 7697A
Триэтиламин	Диметилсульфоксид	Соответствует	Соответствует	Соответствует
Уксусная кислота		Соответствует	Соответствует	Соответствует
N,N-Диметилформамид		Не соответствует	Не соответствует	Соответствует
Триэтиламин	Вода	Соответствует	Соответствует	Соответствует
Уксусная кислота		Не соответствует	Не соответствует	Не соответствует
N,N-Диметилформамид		Не соответствует	Не соответствует	Соответствует